

- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SZENT-GYORGYI, A. (1960). *Introduction to a Submolecular Biology*, p. 107. New York: Academic Press.
- TOLLIN, G. (1968). *Molecular Associations in Biology*, edited by B. PULLMAN, p. 393. New York: Academic Press.
- TRUS, B. L. & FRITCHIE, C. J. JR (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1911–1918.
- TRUS, B. L., WELLS, J. L., JOHNSTON, R. M., FRITCHIE, C. J. JR & MARSH, R. E. (1971). *Chem. Commun.* pp. 751–752.
- VOET, D. & RICH, A. (1971). *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 1151–1156.
- WADE, T. D. & FRITCHIE, C. J. JR (1973). *J. Biol. Chem.* **248**, 2337–2343.
- WANG, M. & FRITCHIE, C. J. JR (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2040–2045.

*Acta Cryst.* (1974). **B30**, 1134

## Structure Cristalline de $\text{La}_{32,66}\text{M}_{11}\text{S}_{60}$ (M=Mn, Fe)

PAR GASTON COLLIN\* ET PIERRE LARUELLE†

*U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

(Reçu le 8 octobre 1973, accepté le 15 novembre 1973)

The structure of  $\text{La}_{32,66}\text{M}_{11}\text{S}_{60}$  (M=Mn, Fe) has been studied by X-ray diffraction. Data have been collected on a G.E. diffractometer with balanced filters. Both crystals are monoclinic, space group *Bm*, with  $a=16.650$ ,  $b=10.906$ ,  $c=14.082$  Å,  $\gamma=102.58^\circ$  for the manganese compound, and  $a=16.545$ ,  $b=10.845$ ,  $c=13.983$  Å,  $\gamma=102.91^\circ$  for the iron compound. The crystal structure has been determined in two steps: first on the hexagonal quasi-substructure, space group  $P6_3/mcm$ , with  $a'=8.12$ ,  $c'=7.26$  Å,  $V_{\text{mono}}=6 V_{\text{hex}}$ , which yielded a cell content of  $\text{La}_6\text{Mn}_2\text{S}_{10}$ ; then on the monoclinic cells with refinement by full-matrix least-squares to a residual index of 0.072 (Mn) and 0.078 (Fe). The unit-cell contents are 32.80 La, 11 Mn, 60 S and 32.20 La, 11 Fe, 60 S. There are 12 non-equivalent lanthanum sites, four of which are not completely filled. The La coordination is 7–8. Four of the M sites are in octahedral coordination with S. The other two M sites have occupancies of 0.5 and give an M–M distance of approximately 2 Å.

L'existence d'un groupe de composés monocliniques de formule approximative  $\text{L}_2\text{MS}_4$  avait été signalée par Patrie, Nguyen Huy-Dung & Flahaut (1968). Il s'agit d'un groupe restreint auquel appartiennent seulement cinq composés: ceux du lanthane avec le chrome, le manganèse et le fer, et ceux du cérium et du praséodyme exclusivement avec le fer.

Dans le cadre d'une étude générale des sulfures binaires de lanthanides et de métaux de transition, nous avons entrepris de déterminer la structure d'un représentant de cette famille en utilisant un cristal obtenu à partir d'une poudre de composition  $\text{La}_2\text{FeS}_4$  (Collin, 1971). Mais un certain nombre de difficultés nous avaient à l'époque empêché de conclure et de proposer une formule et une structure tout à fait cohérentes pour ce composé.

Nous avons attribué ces difficultés au fait que le fer peut éventuellement prendre dans les sulfures deux états de valence différents ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) rendant impossibles des raisonnements fondés sur l'équilibre des charges.

### Résultats expérimentaux

C'est pourquoi nous avons repris cette étude en préparant un cristal, à partir d'une poudre de composition  $\text{La}_2\text{MnS}_4$ , chauffée plusieurs heures à  $1100^\circ\text{C}$  dans un courant d'hydrogène sulfuré. En effet, dans ces conditions, le lanthane et le manganèse se trouvent toujours à l'état de  $\text{La}^{\text{III}}$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}$  et les liaisons covalentes soufre-soufre sont instables, ce qui simplifie considérablement l'établissement des formules.

Le cristal obtenu était rouge-brun, transparent (caractéristiques de la présence exclusive des cations sous forme de  $\text{La}^{\text{III}}$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) et se présentait comme un parallélépipède tronqué de dimensions approximatives 50, 100 et 250  $\mu\text{m}$ .

Nous avons mesuré pour les paramètres de la maille monoclinique:

$$\begin{aligned} a &= 16.650 (6) \text{ \AA} \\ b &= 10.906 (2) \\ c &= 14.082 (2) \\ \gamma &= 102.58^\circ (3) \end{aligned}$$

La seule condition d'extinction systématique relevée:  $hkl$ ,  $h+l=2n+1$ , correspond à trois groupes spatiaux *Bm*, *B2*, *B2/m*.

\* Laboratoire de Chimie Minérale, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 26.

† Laboratoire de Physique.

Le cristal orienté selon l'axe  $b$  du réseau monoclinique a été monté sur un diffractomètre XRD 700 General Electric et nous avons mesuré 1896 réflexions entre  $2\theta=0$  et  $47,5^\circ$ , en employant les radiations  $K\alpha$  du molybdène. Pour chaque réflexion deux mesures de 10 s chacune ont été effectuées avec la méthode du cristal et du compteur stationnaires en utilisant des filtres de Ross équilibrés. Les 1090 réflexions d'intensités supérieures à 30 c.p.s. ont ensuite été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation puis mises en échelle absolue après calcul des corrections d'absorption.

### Détermination de la structure

#### (1) Sur la sous-structure

Patrie *et al.* (1968) avaient signalé qu'une sous-structure hexagonale existait pour ces composés et qu'elle était, en particulier, facilement observable sur le diagramme Debye-Scherrer.

Les paramètres de la maille monoclinique sont liés à ceux de la maille hexagonale par les relations

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\text{mono}} &= \mathbf{a}_{\text{hex}} - 2\mathbf{c}_{\text{hex}} \\ \mathbf{b}_{\text{mono}} &= \mathbf{a}_{\text{hex}} + \mathbf{c}_{\text{hex}} \\ \mathbf{c}_{\text{mono}} &= \mathbf{a}_{\text{hex}} + 2\mathbf{b}_{\text{hex}} \end{aligned}$$

les paramètres de la sous-structure valant dans notre cas

$$a' = 8,12, c' = 7,26 \text{ \AA}$$

avec

$$V_{\text{mono}} = 6V_{\text{hex}}$$

Après transformation des indices monocliniques en indices hexagonaux, il nous est apparu que la sous-structure n'était qu'approximative car, pour des réflexions monocliniques distinctes ayant les mêmes indices hexagonaux, les intensités n'étaient sensiblement égales qu'au voisinage de l'origine du réseau réciproque. C'est pourquoi nous n'avons utilisé, pour les calculs portant sur la sous-structure, que les 78 réflexions non nulles d'indices  $h, k$  et  $l$  inférieurs à 7. Les extinctions 'quasi-systématiques' et la fonction de Patterson tridimensionnelle nous ont indiqué que le groupe spatial de cette sous-structure était  $P6_3/mcm$ .

Après plusieurs séries d'affinement, nous sommes finalement parvenus à un facteur  $R$  égal à 0,16 pour une formule  $\text{La}_6\text{Mn}_2\text{S}_{10}$  (Tableau 1).

Tableau 1. Positions atomiques dans la quasi-sous-structure

Positions de $P6_3/mcm$	$x$	$y$	$z$	$B$
6 La en $6(g)$	0,400	0	$\frac{1}{2}$	0,87
2 Mn en $2(b)$	0	0	0	1,42
6 S(1) en $6(g)$	0,742	0	$\frac{1}{2}$	3,27
4 S(2) en $4(d)$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	8,78

Dans ce résultat partiel:

(1) La formule n'est pas équilibrée puisque nous

avons 22 charges positives pour 20 charges négatives seulement, alors que les séries de Fourier des différences ( $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ ) n'indiquent plus de pics de densité électronique interprétables. Ce résultat est incompatible avec l'aspect non métallique du cristal étudié.

(2) Les coefficients d'agitation thermique des atomes de soufre sont anormalement élevés, ce qui montre que nous avons, pour eux surtout, des images moyennes des atomes réellement présents dans la structure.

Cette sous-structure qui provient d'une interprétation initiale du diagramme Debye-Scherrer est en fait artificiellement isolée comme le montrait déjà la pseudo-symétrie d'intensité des réflexions limitée au voisinage de l'origine du réseau réciproque. Elle a pour intérêt de donner une position approchée assez convenable des atomes métalliques - particulièrement de ceux de lanthane - ce qui a été très utile pour proposer une hypothèse cohérente de la disposition des cations dans la structure.

#### (2) Sur la structure

Les positions des atomes décrits dans la quasi-sous-structure nous ont servi à résoudre progressivement la

Tableau 2. Positions atomiques dans  $\text{La}_{32,66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$

Les valeurs des coordonnées sont multipliées par  $10^3$ .

Positions de $Bm$	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
2 La(1) en $2(a)$	117	474	0	
2 La(2) en $2(a)$	882	527	0	
2 La(3) en $2(a)$	231	171	0	
2 La(4) en $2(a)$	772	830	0	
1,40 La(5) en $2(a)$	476	135	0	
1,58 La(6) en $2(a)$	535	849	0	
4 La(7) en $4(b)$	32	767	201	
4 La(8) en $4(b)$	973	227	200	
4 La(9) en $4(b)$	323	881	204	
4 La(10) en $4(b)$	679	117	204	
2,54 La(11) en $4(b)$	321	479	206	
3,28 La(12) en $4(b)$	652	535	185	
2 Mn(1) en $2(a)$	181	818	0	1,21
2 Mn(2) en $2(a)$	813	186	0	1,21
2 Mn(3) en $2(a)$	325	676	0	1,70
2 Mn(4) en $2(a)$	665	335	0	1,70
1 Mn(5) en $2(a)$	542	599	0	0,93
2 Mn(6) en $4(b)$	473	460	69	0,93
2 S(1) en $2(a)$	42	706	0	1,74
2 S(2) en $2(a)$	967	307	0	1,74
2 S(3) en $2(a)$	318	438	0	2,68
2 S(4) en $2(a)$	714	556	0	2,68
2 S(5) en $2(a)$	356	912	0	1,64
2 S(6) en $2(a)$	662	77	0	1,64
4 S(7) en $4(b)$	172	970	129	1,34
4 S(8) en $4(b)$	833	42	134	1,34
4 S(9) en $4(b)$	213	665	129	1,93
4 S(10) en $4(b)$	781	359	135	1,93
4 S(11) en $4(b)$	426	715	131	2,58
4 S(12) en $4(b)$	560	321	123	2,58
4 S(13) en $4(b)$	148	296	146	0,95
4 S(14) en $4(b)$	850	703	150	0,95
4 S(15) en $4(b)$	346	187	157	1,93
4 S(16) en $4(b)$	645	787	141	1,93
4 S(17) en $4(b)$	500	4	203	1,11
4 S(18) en $4(b)$	6	507	200	1,11

structure en utilisant le programme d'affinement de Busing & Levy (1962) et des séries de Fourier. Nous avons procédé successivement de deux manières différentes.

(a) Transformation des coordonnées de tous les atomes de la maille de sous-structure (La, Mn et S) en coordonnées de la maille de surstructure et affinement simultané sur tous les paramètres variables.

(b) Transformation des seules coordonnées des atomes de lanthane et détermination des positions des autres atomes par la méthode de l'atome lourd.

Les deux procédés nous ont conduit à des résultats équivalents dans le groupe spatial  $Bm$  (Tableau 2).

En ce qui concerne les atomes de lanthane – ils sont répartis en deux groupes – d'une part 24 atomes occupant complètement 4 positions 2(a) et 4 positions 4(b) et d'autre part 8,80 atomes répartis statistiquement sur 2 positions 2(a) [La(5) et La(6)] et 2 positions 4(b) [La(11) et La(12)]. En effet, ces derniers atomes affinés en supposant les sites complètement occupés prenaient des coefficients d'agitation thermique élevés ( $> 6$ ) et ceux-ci ne revenaient à des valeurs proches de celles des autres atomes de la structure qu'après affinement des coefficients d'occupation des sites.

Les valeurs mesurées des facteurs de structure étaient suffisamment précises pour que l'affinement ait pu porter conjointement sur les coefficients d'agitation thermique et d'occupation des sites et converger vers le même résultat quelles que soient les valeurs de départ affectées à chaque variable.

Pour les atomes de soufre: 60 atomes occupent 6 positions 2(a) et 12 positions 4(b).

Et, enfin, pour les atomes de manganèse: d'une part 8 atomes occupent complètement 4 positions 2(a) et, d'autre part, 3 atomes sont répartis statistiquement sur une position 2(a) et une position 4(b) [Mn(5) et Mn(6)].

Le facteur  $R$  final est égal à 0,072 pour les 1090 réflexions. La formule s'établit ainsi à  $\text{La}_{32,80}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$  ne différant que très peu de la formule théorique que nous proposons:  $\text{La}_{32,66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$  en tenant compte de l'équilibre des charges garanti à la fois par la méthode de préparation et par l'aspect du cristal étudié.

Il faut préciser que nous n'avons appliqué aucune contrainte lors des calculs et que c'est spontanément que l'affinement sur les coefficients d'occupation des sites et sur les coordonnées a convergé sur  $(32,80 \times 3) + (11 \times 2) = 120,40$  charges positives et sur 60 positions d'atomes de soufre correspondant à 120 charges négatives. Et c'est à partir de ce résultat, sans faire d'hypothèse supplémentaire, que nous avons établi la formule de ce composé.

#### $\text{La}_{32,66}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$

Partant des positions trouvées dans  $\text{La}_{32,66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$ , nous avons ensuite repris les calculs sur le composé du fer. Le cristal étudié avait un volume équivalent à celui du composé du manganèse mais possédait une forme géométrique très complexe, ce qui a rendu difficile les corrections d'absorption.

Les paramètres de la maille monocliniques valent:

$$\begin{aligned} a &= 16,545 \text{ \AA} \\ b &= 10,845 \\ c &= 13,983 \\ \gamma &= 102,91^\circ \end{aligned}$$

Avec 1047 réflexions d'intensités supérieures à 30 c.p.s., nous avons obtenu un facteur  $R$  final égal à 0,078 pour une formule  $\text{La}_{32,20}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$ , très proche elle aussi de la formule théorique  $\text{La}_{32,66}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$ , confirmant ainsi le résultat trouvé avec le composé du manganèse (Tableau 3).

Tableau 3. Positions atomiques dans  $\text{La}_{32,66}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$

Les valeurs des coordonnées sont multipliée par  $10^3$ .

Positions de $Bm$	$x$	$y$	$z$	$B$
2 La(1) en 2(a)	117	474	0	
2 La(2) en 2(a)	882	525	0	
2 La (3) en 2(a)	230	166	0	
2 La(4) en 2(a)	775	827	0	
1,30 La(5) en 2(a)	483	132	0	
1,45 La(6) en 2(a)	534	845	0	
4 La(7) en 4(b)	33	764	200	
4 La (8) en 4(b)	974	221	198	
4 La(9) en 4(b)	325	876	203	
4 La(10) en 4(b)	682	112	204	
2,25 La (11) en 4(b)	319	478	206	
3,20 La(12) en 4(b)	653	531	184	
2 Fe(1) en 2(a)	187	810	0	1,33
2 Fe(2) en 2(a)	818	177	0	1,33
2 Fe(3) en 2(a)	325	668	0	1,35
2 Fe(4) en 2(a)	666	326	0	1,35
1 Fe(5) en 2(a)	542	595	0	2,91
2 Fe(6) en 4(b)	475	460	68	2,91
2 S(1) en 2(a)	39	709	0	0,69
2 S(2) en 2(a)	960	309	0	0,69
2 S(3) en 2(a)	326	438	0	1,36
2 S(4) en 2(a)	715	549	0	1,36
2 S(5) en 2(a)	353	898	0	1,50
2 S(6) en 2(a)	663	68	0	1,50
4 S(7) en 4(b)	168	962	126	1,22
4 S(8) en 4(b)	826	43	136	1,22
4 S(9) en 4(b)	211	664	131	1,37
4 S(10) en 4(b)	779	351	128	1,37
4 S(11) en 4(b)	426	706	132	2,49
4 S(12) en 4(b)	568	312	117	2,49
4 S(13) en 4(b)	157	296	152	1,60
4 S(14) en 4(b)	860	702	147	1,60
4 S(15) en 4(b)	351	179	157	2,21
4 S(16) en 4(b)	647	778	140	2,21
4 S(17) en 4(b)	494	-3	201	2,10
4 S(18) en 4(b)	13	493	207	2,10

#### Discussion de l'affinement

L'examen des Tableaux 2 et 3 montre que beaucoup de paires de sites sont très proches de la centrosymétrie [La(1), La(2) et S(1), S(2) par exemple], d'autres plus éloignées [Mn(5), Mn(6)]. Mais tous les essais d'affinement tentés en plaçant les atomes dans le groupe spatial  $B2/m$  n'ont pas donné de résultats satisfaisants, le facteur  $R$  remontant systématiquement au-dessus de 0,12.

Le fait que ces paires de sites soient malgré tout proches de positions centrosymétriques introduit une difficulté supplémentaire: certains termes non-diagonaux de la matrice de corrélation prennent des valeurs relativement grandes rendant les affinements difficiles, en particulier sur les coefficients d'agitation thermique. Ce phénomène était spécialement sensible en ce qui concerne les atomes de soufre pour lesquels les résultats obtenus étaient assez dispersés. Il nous a également été impossible d'obtenir, dans ces conditions, un affinement cohérent sur les coefficients d'agitation thermique anisotropes, même pour les seuls atomes de lanthane car les indices de corrélation étaient trop élevés. En effet, pour une paire d'atomes équivalents en  $B2/m$ , certains coefficients devenaient négatifs pour un des atomes alors qu'ils prenaient des valeurs très élevées pour l'autre. Cependant, malgré ces difficultés, le facteur  $R$  baissait sensiblement et les coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes légers prenaient des valeurs beaucoup plus homogènes, signes d'une assez forte anisotropie de la structure.

C'est ce qui nous a conduit à reprendre l'affinement en contraignant les coefficients d'agitation thermique des paires d'atomes indépendants, mais qui étaient liés entre eux par la centrosymétrie en  $B2/m$ , à évoluer conjointement.

C'est ainsi qu'après affinement sur les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes de lanthane, nous avons obtenu un facteur  $R$  final égal à 0,058 pour  $\text{La}_{32,66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$  et à 0,066 pour  $\text{La}_{32,66}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$  (Tableau 4).\*

\* Les facteurs de structure sont déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30287: 40 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

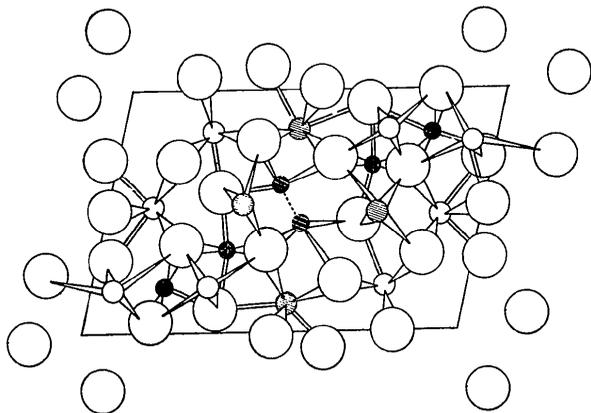


Fig. 1. Projection sur le plan  $xOy$  des atomes de l'unité asymétrique de  $\text{La}_{32,66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$ . Les grands cercles représentent les atomes de soufre, les cercles moyens ceux de lanthane et les petits ceux du métal  $M$ . Les cercles hachurés correspondent aux sites incomplètement occupés.

Tableau 4. Coefficients d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^5$ ) des atomes de lanthane affinés par paires

$\text{La}_{32,66}\text{Mn}_{11}\text{S}_{60}$						
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
La(1)–La(2)	100	188	126	–57	0	0
La(3)–La(4)	84	230	85	–30	0	0
La(5)–La(6)	216	2444	145	–536	0	0
La(7)–La(8)	93	162	109	–23	–19	–84
La(9)–La(10)	109	253	87	–32	–96	12
La(11)–La(12)	354	268	148	–78	–17	92
$\text{La}_{32,66}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$						
	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
La(1)–La(2)	123	274	117	–70	0	0
La(3)–La(4)	210	240	62	–31	0	0
La(5)–La(6)	54	1911	141	–265	0	0
La(7)–La(8)	166	257	126	–90	9	8
La(9)–La(10)	165	287	57	–70	–73	25
La(11)–La(12)	243	192	100	–6	0	45

### Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection suivant  $c$  de l'unité asymétrique définie par les atomes ayant leurs coordonnées  $x$  et  $y$  comprises entre 0 et 1 et leur coordonnée  $z$  dans l'intervalle 0–0,25.

La coordinence des atomes de lanthane dans les deux structures est égale à 7–8 avec des valeurs moyennes des distances La–S voisines de 3 Å ce qui est tout à fait habituel dans ce type de composés. Toutefois, en ce qui concerne les atomes en positions statistiques, les valeurs des distances La–S sont plus dispersées que celles observées pour les autres atomes de lanthane (Tableau 5).

Tableau 5. Distances lanthane–soufre

Liaisons	Nombre de liaisons	Distances (Å)	
		Mn	Fe
La(1)–S(1)	1	3,05	3,10
La(1)–S(2)	1	2,76	2,82
La(1)–S(3)	1	3,45	3,56
La(1)–S(9)	2	2,95	2,92
La(1)–S(13)	2	2,96	3,04
La(1)–S(18)	2	3,42	3,40
La(2)–S(1)	1	2,94	2,90
La(2)–S(2)	1	3,05	2,92
La(2)–S(4)	1	2,89	2,83
La(2)–S(10)	2	2,91	2,87
La(2)–S(14)	2	2,98	2,88
La(2)–S(18)	2	3,52	3,67
La(3)–S(3)	1	2,96	3,01
La(3)–S(5)	1	3,84	3,90
La(3)–S(7)	2	2,84	2,83
La(3)–S(13)	2	2,95	2,95
La(3)–S(15)	2	2,90	2,95
La(4)–S(4)	1	2,94	2,96
La(4)–S(6)	1	3,57	3,53
La(4)–S(8)	2	3,00	2,98
La(4)–S(14)	2	3,00	2,98
La(4)–S(16)	2	2,85	2,85
La(5)–S(5)	1	2,76	2,94
La(5)–S(6)	1	3,24	3,20
La(5)–S(12)	2	2,84	2,69
La(5)–S(15)	2	3,26	3,22
La(5)–S(17)	2	3,22	3,20

Tableau 5 (suite)

La(6)—S(5)	1	3,25	3,25
La(6)—S(6)	1	2,91	2,80
La(6)—S(11)	2	2,77	2,81
La(6)—S(16)	2	2,85	2,85
La(6)—S(17)	2	3,46	3,42
La(7)—S(1)	1	2,92	2,86
La(7)—S(7)	1	3,01	2,92
La(7)—S(9)	1	3,56	3,49
La(7)—S(11)	1	2,94	2,93
La(7)—S(14)	1	3,07	2,90
La(7)—S(16)	1	2,88	2,90
La(7)—S(17)	1	3,07	3,07
La(7)—S(18)	1	2,84	2,88
La(8)—S(2)	1	2,95	2,96
La(8)—S(8)	1	2,88	2,90
La(8)—S(10)	1	3,89	3,93
La(8)—S(12)	1	2,95	3,07
La(8)—S(13)	1	2,94	3,03
La(8)—S(15)	1	2,89	2,84
La(8)—S(17)	1	2,92	2,90
La(8)—S(18)	1	2,92	2,88
La(9)—S(5)	1	2,94	2,88
La(9)—S(7)	1	3,10	3,15
La(9)—S(8)	1	2,87	2,89
La(9)—S(9)	1	2,86	2,83
La(9)—S(11)	1	2,94	2,92
La(9)—S(14)	1	2,93	2,96
La(9)—S(15)	1	3,33	3,28
La(9)—S(16)	1	3,63	3,64
La(9)—S(17)	1	2,97	2,81
La(10)—S(6)	1	2,91	2,89
La(10)—S(7)	1	2,83	2,87
La(10)—S(8)	1	3,01	2,81
La(10)—S(10)	1	2,96	2,92
La(10)—S(12)	1	3,47	3,40
La(10)—S(13)	1	2,98	2,93
La(10)—S(15)	1	3,36	3,35
La(10)—S(16)	1	3,64	3,67
La(10)—S(17)	1	2,96	3,08
La(11)—S(3)	1	2,93	2,92
La(11)—S(9)	1	3,19	3,16
La(11)—S(10)	1	2,61	2,70
La(11)—S(11)	1	2,97	2,89
La(11)—S(13)	1	3,25	3,04
La(11)—S(14)	1	3,11	3,14
La(11)—S(15)	1	3,37	3,46
La(11)—S(18)	1	3,31	3,39
La(12)—S(4)	1	2,78	2,77
La(12)—S(9)	1	3,05	3,01
La(12)—S(10)	1	3,25	3,24
La(12)—S(12)	1	2,65	2,65
La(12)—S(13)	1	3,56	3,44
La(12)—S(14)	1	3,41	3,54
La(12)—S(16)	1	2,84	2,78
La(12)—S(18)	1	2,90	2,73

Tableau 6. Distances M-S

Liaisons	Nombre de liaisons	Distances (Å)	
		Mn	Fe
M(1)—S(1)	1	2,38	2,45
M(1)—S(5)	1	2,86	2,70
M(1)—S(7)	2	2,49	2,48
M(1)—S(9)	2	2,60	2,51
M(2)—S(2)	1	2,62	2,47
M(2)—S(6)	1	2,54	2,56
M(2)—S(8)	2	2,51	2,41
M(2)—S(10)	2	2,80	2,78
M(3)—S(3)	1	2,57	2,50
M(3)—S(5)	1	2,52	2,44
M(3)—S(9)	2	2,60	2,62
M(3)—S(11)	2	2,47	2,46
M(4)—S(4)	1	2,37	2,38
M(4)—S(6)	1	2,80	2,78
M(4)—S(10)	2	2,68	2,56
M(4)—S(12)	2	2,45	2,28

Enfin, il existe trois positions d'atomes de manganèse très proches les uns des autres. En effet, entre les deux positions équivalentes Mn(6) en  $x, y, z$  et Mn(6') en  $x, y, -z$ , [Fe(6)—Fe(6')] images l'une de l'autre dans le miroir, la distance est de 1,96 Å (1,91 Å). De même, la distance entre chacune de ces deux positions et l'atome Mn(5)[Fe(5)] situé sur le miroir est de 1,95 (1,89 Å). Les trois positions M(5), M(6), M(6') définissent donc un triangle dont le plan est perpendiculaire au miroir  $xOy$ . De plus, ces trois positions sont situées dans une même cavité délimitée par 12 atomes de soufre. Les valeurs des distances M-S pour ces atomes M(5) et M(6) sont en règle générale plus élevées que celles observées pour les atomes M placés sur les sites octaédriques (Tableau 7). La présence de cations  $\text{M}^{\text{II}}$  à des distances aussi courtes les unes des autres est un phénomène inhabituel dans ce type de composés. Mais les pics situés sur ces sites dans les séries de Fourier tridimensionnelles ne peuvent être attribués qu'à des cations  $\text{M}^{\text{II}}$  et l'affinement indique qu'ils occupent incomplètement leurs sites. Si, du point de vue du nombre d'électrons, un atome M peut être remplacé par deux atomes de soufre (25 ou 26 électrons et 32 respectivement) une telle substitution conduit à des résultats difficilement acceptables:

– Puisque la distance M(5)–M(6) est approximativement de 2 Å le remplacement d'un de ces atomes par deux atomes de soufre conduit à des distances M-S également de 2 Å, c'est-à-dire très inférieures à ce qui a été observé jusqu'alors dans ce type de composés.

– De plus, dans ces conditions, ces atomes de soufre ne seraient liés qu'à un seul cation [M(5) ou M(6)] et échangeraient des liaisons très courtes avec les autres atomes de soufre délimitant la cavité, ce qui est incompatible avec un composé dans lequel les liaisons covalentes soufre-soufre sont exclues par la méthode de préparation (hydrogène sulfuré à 1200°C).

– Enfin, suivant qu'on substitue M(5) ou M(6), les formules seraient alors en  $\text{S}_{62}$  ou  $\text{S}_{64}$  et il deviendrait impossible d'équilibrer les charges.

Signalons que nous avons considéré que ces sites étaient occupés par des atomes de lanthane car le nombre d'électrons par site était beaucoup trop grand pour être dû à des atomes de manganèse, ce qui a été confirmé par les valeurs des coordinences et des distances métal-soufre qui sont incontestablement celles d'atomes de lanthane.

Les atomes Mn(1), Mn(2), Mn(3) et Mn(4) (et les atomes de fer équivalents dans  $\text{La}_{32,66}\text{Fe}_{11}\text{S}_{60}$ ) sont placés des sites octaédriques déformés avec une valeur moyenne des distances M-S égale à 2,68 Å (2,52 Å pour Fe-S) ce qui correspond aussi à l'environnement habituel de ces cations (Tableau 6).

Tableau 7. Distances des liaisons M(5)-S et M(6)-S

Liaisons	Nombre de liaisons	Distances (Å)	
		Mn	Fe
M(5)-S(3)	1	3,76	3,60
M(5)-S(4)	1	2,98	3,02
M(5)-S(11)	2	3,14	3,10
M(5)-S(12)	2	3,56	3,59
M(5)-S(16)	2	3,09	3,04
M(6)-S(3)	1	2,72	2,60
M(6)-S(11)	1	3,18	3,09
M(6)-S(12) (1)	1	2,43	2,56
M(6)-S(12) (2)	1	3,56	3,58
M(6)-S(15)	1	3,48	3,50
M(6)-S(18)	1	3,31	3,21

A plus forte raison, la substitution totale de M(5) et M(6) par des atomes de soufre ne peut être envisagée, la présence de liaisons covalentes S-S dans une cavité délimitée exclusivement par des anions étant aussi exclue.

C'est pourquoi nous avons admis la présence de ces deux cations  $M^{II}$  situés à 2 Å l'un de l'autre qui mettent certainement en commun des orbitales  $3d$ . En fait, comme les deux sites M(5) et M(6) ne sont qu'à moitié remplis, il n'y a qu'une seule liaison M-M par maille. Signalons encore que c'est au voisinage de cet assemblage M(5)-M(6)-S<sub>12</sub> que se trouvent placés les quatre sites lanthane partiellement lacunaires La(5)-La(6)-La(11) et La(12), qui sont hachurés sur la Fig. 1.

- Enfin, il existe une autre cavité, délimitée également par 12 atomes de soufre et située à l'origine de la maille mais cette cavité est vide, à la différence de celle contenant les atomes M(5) et M(6) et n'est entourée que par des sites de lanthane non lacunaires.

- En ce qui concerne donc les atomes M, ils se trouvent à des cotes  $z$  nulles ou très voisines de zéro, sur des chaînes infinies, parallèles à la grande diagonale de la maille, avec comme séquence: cavité vide à 12 atomes de soufre, 2 octaèdres M-S<sub>6</sub> à faces communes, cavité à 12 atomes de soufre contenant M(5) et M(6), 2 octaèdres M-S<sub>6</sub> à faces communes. . . .

## Conclusion

Il s'agit d'une structure très particulière, la première dans la série des composés  $L_2S_3$ -MS, où M est un métal de transition, dans laquelle existent des liaisons M-M. Ceci rapproche ces composés  $La_{32,66}M_{11}S_{60}$  des composés contenant des 'clusters' d'atomes métalliques. En particulier dans un chlorure comme  $Re_2Cl_8$  on observe des cavités délimitées par 8 atomes de chlore dans lesquelles se trouvent des liaisons  $Re^{II}$ - $Re^{II}$  de 2,24 Å (Cotton, 1966), c'est-à-dire un phénomène analogue à celui que nous avons mis en évidence dans nos composés.

Il faut certainement rattacher la présence de ces liaisons M-M à l'existence de la cavité formée par les 12 anions soufre, ce qui est un environnement inhabituel dans les sulfures.

Nous nous proposons d'ailleurs d'étudier sur d'autres monocristaux le comportement de ce groupement  $[M(5)M(6)S_{12}]$ , en particulier en substituant partiellement au cation lanthane trivalent un cation bivalent de dimensions équivalentes ( $Eu^{II}$  par exemple). Dans ces conditions, nous pensons pouvoir occuper complètement les sites qui sont partiellement lacunaires dans les deux composés étudiés. Ceci nous permettra d'obtenir des résultats complémentaires sur cette famille de composés.

Nous remercions très vivement le Professeur J. Goodenough, du M.I.T. pour les discussions que nous avons eues avec lui.

## Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*, ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 COLLIN, G. (1971). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris.  
 COTTON, F. A. (1966). *Quart. Rev.* **20**, 389-393.  
 PATRIE, M., NGUYEN HUY-DUNG & FLAHAUT, J. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266C**, 1575-1578.