

Ligatoren bestimmt wird, lässt sich durch Untersuchungen von Kepert (1972) unterstützen. Kepert berechnete auf der Grundlage eines rein elektrostatischen Modells die Ligand-Ligand-Abstoßungsenergien für Tris-Chelate mit drei zweizähligen Liganden und zeigte, dass sich die Koordinationsgeometrie vom regulären Oktaeder ($\varphi=60^\circ$) zum trigonalen Prisma ($\varphi=0^\circ$) kontinuierlich ändert, wenn der auf den Metall-Ligator-Abstand normierte Intraligand-Ligand-Ligand-Abstand (bite) fortlaufend verkleinert wird. Die Berechnungen Keperts werden von einer ganzen Reihe von Strukturen sehr gut bestätigt. Die einzige Ausnahme bilden die neutralen Tris-Dithiolenchelate. Bei ihnen führt ein rein elektrostatisches Modell zu keiner vernünftigen Aussage. Für das untersuchte Tris-1,2-Dithiolhalbäther-Chelat dagegen gelten die Berechnungen Keperts: Der Winkel φ , der 54° beträgt, errechnet sich aus den Graphiken Keperts zu 56° . Daraus kann geschlossen werden, dass die Koordinationsgeometrie der Tris-1,2-Dithiolhalbäther-Chelate im wesentlichen durch elektrostatische Abstoßungskräfte bestimmt wird und Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen keine Bedeutung besitzen.

Aus diesem Grund zeigt die ermittelte Struktur des Tris-(S-methyl-äthylen-1,2-dithiolato)-rhodium eine weit größere Ähnlichkeit mit anionischen Tris-Dithiolenchelaten als mit den formal gleich geladenen neutralen Tris-Dithiolenchelaten.

Die Autoren danken Herrn Dr R. Heber, Karl-Marx-Universität, Leipzig, für die Überlassung des Kristallmaterials, Herrn Prof. Dr E. Höhne, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, für

wertvolle Diskussionen und Herrn Dr Gy. Argay, Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, für die Anfertigung der Fig. 1 (Johnson, 1965).

Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa.
- BECKETT, R. & HOSKINS, D. F. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 683-686.
- EISENBERG, R. (1970). *Prog. Inorg. Chem.* **12**, 295-369.
- GRIM, S. O., MATIENZO, L. J. & SWARTZ, W. E. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5116-5117.
- HEBER, R. & HOYER, E. (1973). *J. prakt. Chem.* **315**, 106-124.
- HOYER, E., DIETZSCH, W. & SCHROTH, W. (1971). *Z. Chem.* **11**, 41-53.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory ORNL-3794.
- KEPERT, D. L. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1561-1563.
- LEONHARDT, G., DIETZSCH, W., HEBER, R., HOYER, E., HEDMAN, J., BERNTSSON, A., KLASSON, M., NILSSON, R. & NORDLING, C. (1973). *Z. Chem.* **13**, 24-26.
- PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 235. Weinheim: Verlag Chemie.
- RICHTER, R., SIELER, J. & KAISER, J. (1973). *Z. Chem.* **13**, 147-148.
- SCHRAUZER, G. N. & MAYWEG, V. P. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1483-1489.
- STIEFEL, E. I. & BROWN, G. F. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 434-436.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1969). *X-ray Structure Determination*, pp. 410-412. London: Macmillan.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, pp. S18, M164. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1647

Structure Cristalline de $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$

PAR MICHEL DANOT ET RAYMOND BREC

Laboratoire de Chimie Minérale A, E.R.A. n° 472, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes Cedex, France

(Reçu le 26 novembre 1974, accepté le 7 février 1975)

The crystal structure of $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ has been refined using the intensity data collected, with Zr-filtered Mo $K\alpha$ radiation, from a crystal grown by a transport method involving iodine. The cell dimensions are: $a=11.78\pm 0.01$, $b=6.810\pm 0.005$, $c=11.24\pm 0.01$ Å and $\beta=90.3\pm 0.1^\circ$. The structure was refined in space group $C2/m$. The final R value is 0.051 for 670 independent reflexions. Cobalt occupies octahedral holes of the sulphur hexagonal close packing in the empty metallic layers of the TiS_2 structure. No perfect ordered arrangement is observed; octahedral holes are more or less occupied: the occupancy ratio is 0.46 for two of them, 0.11 for two more, and varies from 0.21 to 0.26 for the 12 others. The sulphur octahedra are distorted.

La structure CdI_2 du disulfure de titane est assimilable à un modèle NiAs à lacunes ordonnées: une couche sur deux des sites octaédriques de l'empilement hexagonal compact de soufre est occupée par le titane, l'autre est vide.

L'occupation par le fer, le cobalt et le nickel des sites octaédriques primitivement vides est possible: tel est le sens des études menées par Plovnick, Vlasse & Wold (1968) sur les phases $\text{M}_{0,50}\text{TiX}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), par l'un de nous sur l'ensemble des systèmes

Fe, Co, Ni-TiS₂ (Danot, Bichon & Rouxel, 1972; Danot, Rouxel & Gorochoy, 1974), par Muranaka (1973), et par Takahashi & Yamada (1973) sur certains composés de la série du fer.

Les mailles obtenues sont le plus souvent des déformations monocliniques de la maille orthohexagonale de type NiAs relative à la structure d'accueil. L'occupation de façon ordonnée par le métal inséré des sites octaédriques libres se traduit par l'apparition de surstructures pour des formulations simples telles que $\text{M}_{0,25}\text{TiS}_2$, $\text{M}_{0,33}\text{TiS}_2$, $\text{M}_{0,50}\text{TiS}_2$, $\text{M}_{0,75}\text{TiS}_2$ (M = Fe, Co, Ni).

Jellinek (1957), Chevreton (1967) et Bertaut (1953) ont étudié de tels types structuraux NiAs à lacunes ordonnées. Nous avons montré (Danot *et al.*, 1972, 1974) que les phases $\text{M}_{0,33}\text{TiS}_2$ appartiennent bien aux modèles M_2X_2 de Jellinek. De même, la phase $\text{Ni}_{0,40}\text{TiS}_2$ se rapporte au type Cr_2S_3 excédentaire en cation décrit par le même auteur (Jellinek, 1957). Par contre, la transposition aux phases $\text{M}_{0,25}\text{TiS}_2$, $\text{M}_{0,50}\text{TiS}_2$ et $\text{M}_{0,75}\text{TiS}_2$ des modèles M_5X_8 , M_3X_4 , M_7X_8 de Chevreton & Brunie (1967) n'a pas donné de bons résultats. Nous avons travaillé à une étude structurale directe sur un monocristal $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ de bonne qualité.

Partie expérimentale

Le composé $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ est préparé par action de cobalt pulvérulent sur le disulfure de titane (Danot *et al.*, 1972, 1974). Plusieurs cycles de chauffage, séparés par des agitations et des broyages, sont effectués en tubes scellés de silice, à 800°C. Des monocristaux sont obtenus par 'transport' en phase gazeuse, en présence d'iode (5 à 10 mg cm⁻³), dans des tubes scellés de silice longs de 12 cm et dont les extrémités sont portées respectivement à 900 et 1000°C pendant dix jours.

Le cristal choisi pour l'étude n'avait aucune dimension supérieure à 0,2 mm ce qui a permis d'éviter les corrections d'absorption.

La caractérisation de la maille cristalline a été faite par les méthodes classiques de Laue, Bragg, Weissenberg et précession de Buerger. La symétrie est monoclinique et, après affinage à partir des spectres de poudre, les paramètres prennent les valeurs suivantes que nous avons exprimées en fonction des dimensions a' et c' de la maille hexagonale de TiS_2 : $a = 11,78 \pm 0,01 \text{ \AA} \approx 2 a'/\sqrt{3}$; $b = 6,810 \pm 0,005 \text{ \AA} \approx 2 a'$; $c = 11,24 \pm 0,01 \text{ \AA} \approx 2 c'$; $\beta = 90,3 \pm 0,1^\circ$; $DD_{\text{mes}} = 3,73$, $DD_{\text{calc}} = 3,74 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 16$.

La maille monoclinique de $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ est ainsi liée à celle, hexagonale, de TiS_2 par la relation:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 4 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ a' \\ c' \end{pmatrix}.$$

L'unique condition d'extinction observée ($h + k \neq 2n$) laisse le choix entre les groupes spatiaux $C2$, Cm et $C2/m$. Chevreton & Brunie, bien que décrivant leurs composés M_5X_8 à l'aide d'une maille de dimensions

comparables ($\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ peut s'écrire $\text{Co}\text{Ti}_4\text{S}_8$), leur attribuent le groupe spatial non conventionnel $F2/m$ qui a l'avantage de bien faire apparaître l'analogie avec un modèle NiAs lacunaire. Ce sont les taches de surstructure qui nous interdisent de faire le même choix pour $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$.

Les intensités diffractées par les différents plans hkl ont été mesurées sur diffractomètre automatique CAD 3 Nonius pour les valeurs de $\lambda^{-1} \sin \theta$ inférieures à 1,20, la radiation utilisée étant Mo $K\alpha$. Les affinements ont été conduits sur 670 réflexions à l'aide des facteurs de structure selon une méthode de moindres carrés. Les facteurs de diffusion atomique (Co^{2+} , Ti^{3+} , S^{2-}) sont extraits des tables de Moore (1963).

Détermination de la structure

Les différentes taches observées peuvent être regroupées en deux catégories:

– Les premières décrivent directement des taches que donnerait un cristal de TiS_2 . Nous les appelons taches fondamentales, ou taches de sous-structure.

– Les autres, extrêmement faibles et peu nombreuses, sont liées à la multiplication des paramètres de TiS_2 : ce sont les taches de surstructure.

Parmi les taches fondamentales, nous avons éliminé toutes celles pour lesquelles le rapport:

$$\frac{I_{\text{net}}}{\sqrt{I_{\text{tot}} + \sqrt{F_g} + \sqrt{F_d}}}$$

était inférieur à 2. (I_{tot} = intensité brute de la tache, F_g = fond continu à gauche, F_d = fond continu à droite, $I_{\text{net}} = I_{\text{tot}} - F_g - F_d$.)

Nous disposons ainsi de 615 réflexions indépendantes.

Par contre, nous ne disposons que de 55 taches de surstructure d'intensité non nulle: toutes ont dû être conservées en raison de leur importance pour la détermination de l'ordre relatif au cobalt.

Nous avons alors calculé la fonction de Patterson tridimensionnelle. L'exploitation des résultats montre que l'arrangement relatif des atomes de titane et de soufre reste analogue à ce qu'il était dans TiS_2 , le cobalt occupant des sites octaédriques sans qu'il soit possible de déterminer lesquels, du fait de la très faible contribution des taches de surstructure (Tableau 1). Nous avons alors tenté d'affiner les positions atomiques du titane et du soufre en utilisant d'abord le groupe $C2$. L'importance des corrélations nous a interdit l'affinage simultané des variations liées et nous a obligés à fixer les facteurs d'agitation thermique à une valeur arbitraire. Nous avons dû attendre un affinage suffisant avant de pouvoir les faire varier.

Les calculs effectués établissent l'existence d'une symétrie supérieure: $C2/m$. Les affinements réalisés dans le cadre de ce groupe conduisent, pour la sous-structure, à un facteur R égal à 0,15, sans que le cobalt ait été introduit.

Comme il fallait s'y attendre, l'attribution au cobalt d'une quelconque combinaison de quatre sites octaédriques mène à la même valeur du facteur R relatif

Tableau 1. *Coordonnées atomiques basées sur la structure idéale de TiS_2*

Titane

4(i) $x, 0, z; \bar{x}, 0, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z}$
avec $x=0, z=\frac{1}{4}$.

4(i) avec $x=\frac{1}{2}, z=\frac{1}{4}$.

8(j) $x, y, z; x, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$
 $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z};$
 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$
avec $x=\frac{1}{4}, y=\frac{1}{4}, z=\frac{1}{4}$.

Soufre

4(i) avec $x=\frac{5}{8}, z=\frac{3}{8}$

4(i) avec $x=\frac{3}{8}, z=\frac{7}{8}$

4(i) avec $x=\frac{7}{8}, z=\frac{5}{8}$

4(i) avec $x=\frac{5}{8}, z=\frac{1}{8}$

8(j) avec $x=\frac{5}{8}, y=\frac{1}{4}, z=\frac{3}{8}$

8(j) avec $x=\frac{3}{8}, y=\frac{1}{4}, z=\frac{7}{8}$

Cobalt

2(a) $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

2(b) $0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0$

2(c) $0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2(d) $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

4(e) $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$

4(f) $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$

aux taches fondamentales: 8,5%. La détermination de l'ordre relatif au cobalt nécessite donc la prise en considération des réflexions de surstructure: un calcul préalable des facteurs de structure correspondant à toutes les combinaisons possibles des seize sites octaédriques quatre à quatre conduit à des extinctions systématiques que nous n'observons pas au niveau de la surstructure. Or, les déplacements des atomes de titane et de soufre par rapport à leurs positions idéales n'ont qu'une répercussion minimale sur les intensités des taches de surstructure. Nous avons alors été conduits à admettre l'hypothèse d'une répartition ordonnée imparfaite, et à envisager des taux d'occupation différents sur les diverses positions octaédriques. Pour affiner ces taux d'occupation, nous avons bien sûr dû fixer le facteur d'agitation thermique du cobalt, la valeur choisie étant $0,83 \text{ \AA}^2$, valeur obtenue grâce aux calculs effectués sur la sousstructure. De plus, puisque la surstructure provient, non du peuplement des divers sites, mais de la différence des peuplements relatifs aux différentes positions occupées par le cobalt, les affinements de taux conduits à l'aide de la seule surstructure ne sont pas significatifs quant au nombre total d'atomes de cobalt. Pour maintenir égal à quatre ce nombre, nous avons introduit, pour le calcul, des raies de sous-structure qui, elles, sont sensibles uniquement à la teneur

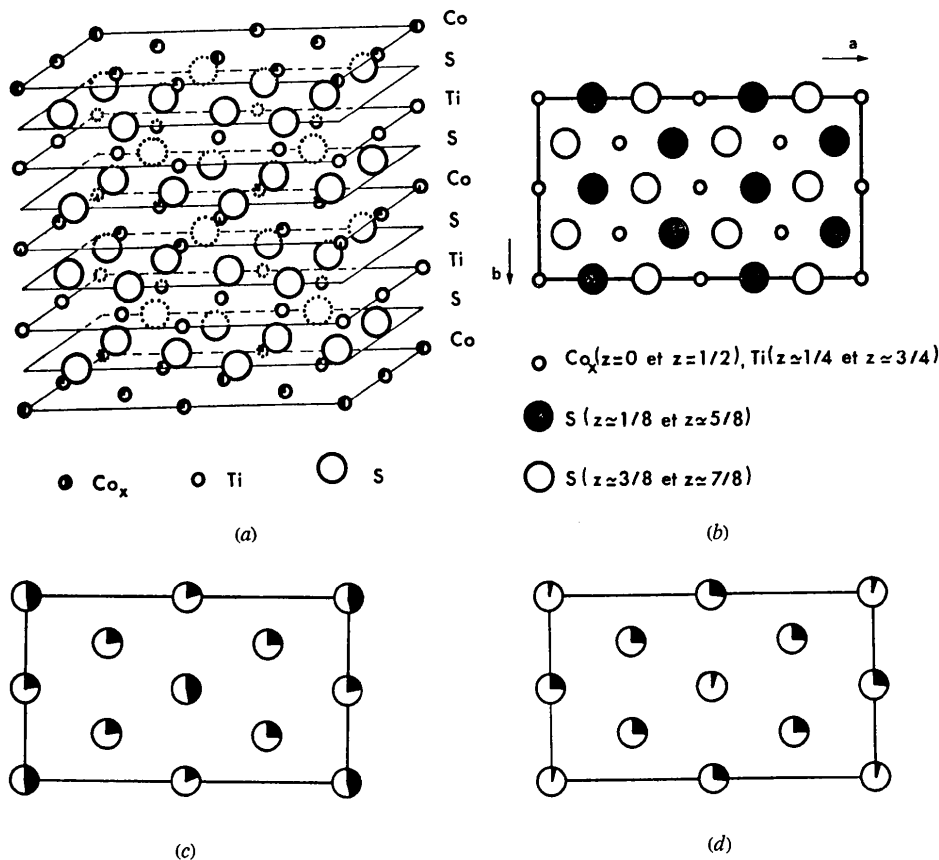


Fig. 1. Structure de $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$. (a) Vue perspective. (b) Projection sur la face c . (c), (d) Sections en $z=0$ (c) et $z=\frac{1}{2}$ (d). La fraction de cercle noirée indique le taux de peuplement du site octaédrique considéré.

globale en cobalt. Le nombre de ces raies a été choisi arbitrairement (une centaine) en fonction de deux impératifs contradictoires: il fallait que leur influence soit notable sans trop minimiser cependant le poids relatif des réflexions de surstructure.

L'affinage des taux d'occupation mène finalement à un facteur R égal à 0,16 pour la surstructure. Les valeurs respectivement trouvées pour les six groupes de positions équivalentes (voir Tableau 1) sont:

$$t_1=0,46; t_2=0,22; t_3=0,11; \\ t_4=0,26; t_5=0,21; t_6=0,26.$$

Il nous restait à effectuer un affinage simultané de toutes les variables, en utilisant l'ensemble des réflexions mesurées.

Pour diminuer les corrélations, nous avons multiplié par dix facteurs de structure et facteur d'échelle relatifs à la surstructure de façon à en augmenter le poids lors des affinements qui, ainsi, ont conduit à des résultats satisfaisants: les facteurs R obtenus sont 0,15 pour la surstructure et 0,042 pour la sous-structure, soit 0,051 pour l'ensemble.* Les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau 2.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30920: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Positions atomiques après affinement $R=0,15$ (surstructure), $R=0,042$ (sous-structure)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Cobalt

Co(1) 2(a)	$0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $B=0,8$ (1); taux d'occupation $t_1=0,464$ (8)
Co(2) 2(b)	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0$ $B=0,8$ (1); $t_2=0,214$ (8)
Co(3) 2(c)	$0,0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $B=0,8$ (1); $t_3=0,114$ (8)
Co(4) 2(d)	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $B=0,8$ (1); $t_4=0,262$ (8)
Co(5) 4(e)	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$ $B=0,8$ (1); $t_5=0,214$ (6)
Co(6) 4(f)	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$ $B=0,8$ (1); $t_6=0,255$ (6)

Titane

Ti(1) 4(i)	avec $x=0,0024$ (4); $z=0,2501$ (6); $B=0,36$ (5)
Ti(2) 4(i)	avec $x=0,5038$ (4); $z=0,2485$ (6); $B=0,70$ (5)
Ti(3) 8(j)	avec $x=0,2517$ (4); $y=0,2520$ (2); $z=0,2487$ (6); $B=0,52$ (3)

Soufre

S(1) 4(i)	avec $x=0,8335$ (5); $z=0,3805$ (8); $B=0,37$ (12)
S(2) 4(i)	avec $x=0,8367$ (4); $z=0,8744$ (8); $B=0,37$ (11)
S(3) 4(i)	avec $x=0,6686$ (5); $z=0,6220$ (8); $B=0,39$ (12)
S(4) 4(j)	avec $x=0,6671$ (4); $z=0,1242$ (8); $B=0,43$ (12)
S(5) 8(j)	avec $x=0,5835$ (4); $y=0,2490$ (3); $z=0,3801$ (8); $B=0,47$ (11)
S(6) 8(j)	avec $x=0,5829$ (3); $y=0,2518$ (3); $z=0,8746$ (8); $B=0,34$ (10)

Description de la structure

$\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ présente une structure NiAs lacunaire imparfaitement ordonnée (Fig. 1): titane et cobalt occupent les sites octaédriques présents au sein de l'empilement hexagonal compact de soufre.

Le Tableau 3 montre que les coordonnées atomiques s'écartent peu des valeurs idéales (coordonnées atomiques affinées et valeurs idéales ont été données dans les Tableaux 2 et 1 respectivement).

Tableau 3. Coordonnées atomiques du titane et du soufre
Déplacement de ces atomes par rapport à leur position idéale.

	x	$\Delta x \cdot a$ (Å)	y	$\Delta y \cdot b$ (Å)	z	$\Delta z \cdot c$ (Å)
Ti(1)	0,0024	0,028	0		0,2501	0,001
Ti(2)	0,5038	0,045	0		0,2485	0,017
Ti(3)	0,2517	0,020	0,2520	0,014	0,2487	0,015
S(1)	0,8335	0,002	0		0,3805	0,062
S(2)	0,8367	0,040	0		0,8745	0,006
S(3)	0,6686	0,024	0		0,6220	0,034
S(4)	0,6671	0,006	0		0,1242	0,009
S(5)	0,5835	0,002	0,2490	0,007	0,3801	0,057
S(6)	0,5829	0,004	0,2518	0,012	0,8746	0,004

Tokonami, Nishiguchi & Morimoto (1972) ont observé des déplacements beaucoup plus significatifs lors de l'étude de Fe_3S_8 . Il est à remarquer que leur composé était parfaitement ordonné, les lacunes jouant alors un rôle tout à fait particulier. Par contre, dans $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$, les probabilités d'occupation par le cobalt des divers sites octaédriques primitivement vides dans TiS_2 ne sont pas 0 ou 100%, comme l'imposerait une répartition parfaitement ordonnée. Plusieurs taux de peuplement se manifestent: 46%, 11%, et aussi quatre valeurs très proches de la valeur statistique 25% qui correspondrait au désordre total. Nous ne pouvons pas distinguer entre plusieurs sortes d'octaèdres en fonction de leurs dimensions. Cependant, tous les octaèdres sont distordus: le métal n'en occupe plus le centre et les angles s'écartent de leur valeur idéale d'une façon significative (Tableau 4).

Conclusion

Notre composé imparfaitement ordonné $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ (CoTi_4S_8) ne se rattache pas directement au type structural M_5X_8 de Chevreton (1964) et Chevreton & Brunie (1967). Ce fait nous a d'ailleurs incités à étudier sur

Tableau 2 (suite)

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Les atomes sont désignés par leur symbole et deux chiffres: le premier correspond à la nomenclature du Tableau 2, le second est:

1 pour x, y, z ; 2 pour $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$;
 3 pour x, y, z ; 4 pour $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$;
 5 pour x, y, z ; 6 pour $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$;
 7 pour $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; et 8 pour $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$.

Lorsque la position du métal l'impose, les atomes de soufre constituant l'octaèdre appartiennent évidemment à une maille voisine.

Co(12)—S(22)	2,380 (10)	Co(22)—S(41)	2,407 (10)
Co(12)—S(24)	2,380 (10)	Co(22)—S(43)	2,407 (10)
Co(12)—S(61)	2,411 (9)	Co(22)—S(61)	2,428 (9)
Co(12)—S(63)	2,411 (9)	Co(22)—S(63)	2,428 (9)
Co(12)—S(65)	2,411 (9)	Co(22)—S(65)	2,428 (9)
Co(12)—S(67)	2,411 (9)	Co(22)—S(67)	2,428 (9)
S(24)—Co(12)—S(65)	91,04 (11)	S(41)—Co(22)—S(61)	90,38 (11)
S(24)—Co(12)—S(61)	91,04 (11)	S(41)—Co(22)—S(65)	90,38 (11)
S(24)—Co(12)—S(63)	88,96 (5)	S(41)—Co(22)—S(67)	89,62 (5)
S(24)—Co(12)—S(67)	88,96 (5)	S(41)—Co(22)—S(63)	89,62 (5)
S(22)—Co(12)—S(61)	88,96 (5)	S(43)—Co(22)—S(61)	89,62 (5)
S(22)—Co(12)—S(65)	88,96 (5)	S(43)—Co(22)—S(63)	90,38 (11)
S(22)—Co(12)—S(63)	91,04 (10)	S(43)—Co(22)—S(65)	89,62 (5)
S(22)—Co(12)—S(67)	91,04 (10)	S(43)—Co(22)—S(67)	90,38 (11)
S(63)—Co(12)—S(61)	90,95 (11)	S(65)—Co(22)—S(61)	89,86 (4)
S(61)—Co(12)—S(65)	89,05 (4)	S(61)—Co(22)—S(63)	90,14 (11)
S(65)—Co(12)—S(67)	90,95 (11)	S(63)—Co(22)—S(67)	89,86 (4)
S(67)—Co(12)—S(63)	89,05 (4)	S(67)—Co(22)—S(65)	90,14 (11)
Co(32)—S(14)	2,371 (10)	Co(42)—S(31)	2,407 (10)
Co(22)—S(12)	2,371 (10)	Co(42)—S(33)	2,407 (10)
Co(32)—S(51)	2,392 (9)	Co(42)—S(51)	2,382 (9)
Co(32)—S(53)	2,392 (9)	Co(42)—S(53)	2,382 (9)
Co(32)—S(55)	2,392 (9)	Co(42)—S(55)	2,382 (9)
Co(32)—S(57)	2,392 (9)	Co(42)—S(57)	2,382 (9)
S(14)—Co(32)—S(55)	88,72 (10)	S(31)—Co(42)—S(51)	88,87 (10)
S(14)—Co(32)—S(51)	88,72 (10)	S(31)—Co(42)—S(55)	88,87 (10)
S(14)—Co(32)—S(53)	91,28 (6)	S(31)—Co(42)—S(57)	91,12 (6)
S(14)—Co(32)—S(57)	91,28 (6)	S(31)—Co(42)—S(53)	91,12 (6)
S(12)—Co(32)—S(55)	91,28 (6)	S(33)—Co(42)—S(51)	91,12 (6)
S(12)—Co(32)—S(51)	91,28 (6)	S(33)—Co(42)—S(55)	91,12 (6)
S(12)—Co(32)—S(53)	88,72 (10)	S(33)—Co(42)—S(57)	88,87 (10)
S(12)—Co(32)—S(57)	88,72 (10)	S(33)—Co(42)—S(53)	88,87 (10)
S(53)—Co(32)—S(51)	88,77 (10)	S(57)—Co(42)—S(55)	89,22 (10)
S(51)—Co(32)—S(55)	91,23 (4)	S(55)—Co(42)—S(51)	90,78 (4)
S(55)—Co(32)—S(57)	88,77 (10)	S(51)—Co(42)—S(53)	89,22 (10)
S(57)—Co(32)—S(53)	91,23 (4)	S(53)—Co(42)—S(57)	90,78 (4)
Co(51)—S(63)	2,415 (9)	Co(61)—S(53)	2,374 (9)
Co(51)—S(66)	2,415 (9)	Co(61)—S(56)	2,374 (9)
Co(51)—S(23)	2,439 (9)	Co(61)—S(32)	2,390 (9)
Co(51)—S(42)	2,412 (9)	Co(61)—S(33)	2,390 (9)
Co(51)—S(22)	2,439 (9)	Co(61)—S(12)	2,384 (9)
Co(51)—S(43)	2,412 (9)	Co(61)—S(13)	2,384 (9)
S(63)—Co(51)—S(42)	89,42 (5)	S(53)—Co(61)—S(12)	88,84 (10)
S(63)—Co(51)—S(23)	90,47 (5)	S(53)—Co(61)—S(33)	89,48 (10)
S(63)—Co(51)—S(43)	90,58 (11)	S(53)—Co(61)—S(13)	91,16 (6)
S(63)—Co(51)—S(22)	89,53 (11)	S(53)—Co(61)—S(32)	90,52 (6)
S(66)—Co(51)—S(42)	90,58 (11)	S(56)—Co(61)—S(12)	91,16 (6)
S(66)—Co(51)—S(23)	89,53 (11)	S(56)—Co(61)—S(33)	90,52 (6)
S(66)—Co(51)—S(43)	89,42 (5)	S(56)—Co(61)—S(13)	88,84 (10)
S(66)—Co(51)—S(22)	90,47 (5)	S(56)—Co(61)—S(32)	89,48 (10)
S(23)—Co(51)—S(43)	90,81 (11)	S(12)—Co(61)—S(33)	91,00 (1)
S(43)—Co(51)—S(22)	89,19 (1)	S(33)—Co(61)—S(13)	89,00 (11)
S(22)—Co(51)—S(42)	90,81 (11)	S(13)—Co(61)—S(32)	91,00 (1)
S(42)—Co(51)—S(23)	89,19 (1)	S(32)—Co(61)—S(12)	89,00 (1)
Ti(12)—S(24)	2,362 (13)	Ti(21)—S(41)	2,384 (13)
Ti(12)—S(12)	2,478 (13)	Ti(21)—S(33)	2,504 (14)
Ti(12)—S(55)	2,440 (11)	Ti(21)—S(51)	2,435 (11)
Ti(12)—S(67)	2,412 (11)	Ti(21)—S(55)	2,435 (11)
Ti(12)—S(63)	2,412 (11)	Ti(21)—S(67)	2,425 (11)
Ti(12)—S(51)	2,440 (11)	Ti(21)—S(63)	2,425 (11)

Tableau 4 (suite)

S(24)—Ti(12)—S(55)	92,40 (11)	S(41)—Ti(21)—S(51)	92,63 (11)
S(24)—Ti(12)—S(51)	92,40 (11)	S(41)—Ti(21)—S(55)	92,63 (11)
S(24)—Ti(12)—S(63)	89,36 (5)	S(41)—Ti(21)—S(67)	90,24 (5)
S(24)—Ti(12)—S(67)	89,36 (5)	S(41)—Ti(21)—S(63)	90,24 (5)
S(12)—Ti(12)—S(55)	87,63 (6)	S(33)—Ti(21)—S(51)	87,61 (6)
S(12)—Ti(12)—S(51)	87,63 (6)	S(33)—Ti(21)—S(55)	87,61 (6)
S(12)—Ti(12)—S(63)	90,60 (11)	S(33)—Ti(21)—S(67)	89,52 (11)
S(12)—Ti(12)—S(67)	90,60 (11)	S(33)—Ti(21)—S(63)	89,52 (11)
S(55)—Ti(12)—S(67)	91,00 (11)	S(51)—Ti(21)—S(55)	88,26 (4)
S(67)—Ti(12)—S(63)	89,02 (4)	S(55)—Ti(21)—S(67)	90,81 (11)
S(63)—Ti(12)—S(51)	91,00 (11)	S(67)—Ti(21)—S(63)	89,98 (4)
S(51)—Ti(12)—S(55)	88,92 (4)	S(63)—Ti(21)—S(51)	90,81 (11)
Ti(31)—S(63)	2,397 (12)	Ti(11)—Co(11)	2,811 (11)
Ti(31)—S(56)	2,477 (13)	Ti(11)—Co(31)	2,810 (10)
Ti(31)—S(12)	2,442 (11)	Ti(22)—Co(21)	2,793 (11)
Ti(31)—S(33)	2,434 (11)	Ti(22)—Co(41)	2,827 (11)
Ti(31)—S(23)	2,434 (11)	Ti(31)—Co(51)	2,795 (11)
Ti(31)—S(42)	2,406 (11)	Ti(31)—Co(61)	2,825 (11)
S(63)—Ti(31)—S(12)	91,83 (11)	Ti(11)—Ti(31)	3,402 (8)
S(63)—Ti(31)—S(33)	91,87 (11)	Ti(11)—Ti(21)	3,4051 (1)
S(63)—Ti(31)—S(23)	91,00 (5)	Ti(22)—Ti(35)	3,374 (8)
S(63)—Ti(31)—S(42)	89,99 (5)	Ti(21)—Ti(35)	3,429 (8)
S(56)—Ti(31)—S(12)	87,39 (6)	Ti(31)—Ti(35)	3,378 (3)
S(56)—Ti(31)—S(33)	87,10 (6)	Ti(32)—Ti(36)	3,432 (3)
S(56)—Ti(31)—S(23)	89,77 (11)		
S(56)—Ti(31)—S(47)	91,05 (11)	Co(11)—Co(21)	3,405
S(23)—Ti(31)—S(33)	90,30 (11)	Co(11)—Co(51)	3,405
S(33)—Ti(31)—S(12)	88,60 (1)		
S(12)—Ti(31)—S(42)	91,61 (11)		
S(42)—Ti(31)—S(23)	89,40 (1)		

monocristal la structure des composés $\text{M}_{0,50}\text{TiS}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), étude actuellement en cours. De plus, nous pensons soumettre incessamment ces dérivés à une étude par diffraction neutronique.

Par ailleurs, le caractère imparfait de l'ordre au sein de la couche lacunaire explique les difficultés que nous avons rencontrées pour interpréter les propriétés électriques et magnétiques (Danot *et al.*, 1974) menées par Muranaka (1973), et par Morris, Johnson, Plovnick & Wold (1969), montrent en effet combien ces propriétés sont sensibles au caractère plus ou moins ordonné de ce type de composés.

Références

- BERTAUT, E. F. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 557–561.
 CHEVRETON, M. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **90**, 592–597.
 CHEVRETON, M. & BRUNIE, S. (1964). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 5847–5850.
 DANOT, M., BICHON, J. & ROUXEL, J. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **8**, 3063–3066.
 DANOT, M., ROUXEL, J. & GOROCHOV, O. (1974). *Mat. Res. Bull.* **9**, 1383–1392.
 JELLINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 620–628.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 MORRIS, B. L., JOHNSON, V., PLOVNICK, R. H. & WOLD, A. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 1299–1300.
 MURANAKA, S. (1973). *Mat. Res. Bull.* **8**, 679–686.
 PLOVNICK, R. H., VLASSE, M. & WOLD, A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 127–129.
 TAKAHASHI, T. & YAMADA, O. (1973). *J. Solid-State Chem.* **7**, 25–30.
 TOKONAMI, M., NISHIGUCHI, K. & MORIMOTO, N. (1972). *Amer. Min.* **57**, 1066–1080.