

Structure de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ et de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$

F. BESREST ET G. COLLIN

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale, associé au C.N.R.S. n° 200)—Faculte des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques—4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06

Received March 26, 1976; in revised form January 25, 1977

The compound $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ is orthorhombic. Cell parameters are: $a = 3.997(2)$ Å; $b = 16.485(5)$ Å; $c = 11.394(4)$ Å. Space group is $Cmc2_1$ ($Z = 4$). In the cell, chains of polyhedra comprised of sulfur atoms tetrahedrally or octahedrally coordinating centrally located iron atoms give a monodimensional character to the structure. This one is refined to $R = 0.037$. To complete the study of these chains, in the $\text{La}_2\text{Fe}_{2-x}\text{S}_5$ system, vacancies are introduced on iron atom sites. The ordered compound, $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$, having such vacancies, is an orthorhombic superstructure of the stoichiometric compound. Cell parameters are: $a = 3.9996(5)$ Å; $b = 49.508(3)$ Å; $c = 11.308(3)$ Å. Space group is $Cmc2_1$ and $Z = 12$. The structure is refined to $R = 0.068$. Only two iron atom sites have vacancies. One is tetrahedral, the other octahedral. In this last case the chain deformations are the more important. The chain becomes a sort of tunnel made of atoms of sulfur, with in its center the short iron–iron separation of 2.82 Å.

La structure du composé $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ a été étudiée par Collin et Laruelle (1971) (1). Ces auteurs ont mis en évidence l'existence dans la maille de chaînes doubles, constituées d'octaèdres Fe–6S et de tétraèdres Fe–4S accolés. Dans la maille, ces chaînes sont nettement séparées les unes des autres.

De nombreuses structures contiennent des chaînes formées par l'empilement de tétraèdres Fe–4S. Ceux-ci sont liés ou par un sommet commun [Ba_2FeS_3] (2) ou par un côté commun [KFeS_2] (3) ou de façon plus complexe, par des positions en chaînes de groupements de tétraèdres, comme dans $\text{Ba}_6\text{Fe}_8\text{S}_{15}$ (2) et $\text{Ba}_7\text{Fe}_6\text{S}_{14}$ (4). On retrouve également la coordinence tétraédrique du fer dans les composés du type stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ par exemple. De même, la coordinence octaédrique du fer avec le soufre a déjà été décrite: FeS (5), Fe_7S_8 (6), FeInS_4 (7).

L'originalité de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ est due à la coexistence dans la maille de ces 2 types de sites.

L'étude des propriétés magnétiques de ce composé a révélé un comportement para-

magnétique au-dessus de la température de 200°K, mais par contre, des écarts très importants à la Loi de Curie–Weiss au-dessous de cette température (G. Collin, E. Barthelemy, O. Gorochov, 1973) (8).

R. Plumier, M. Sougi et G. Collin, 1974 (9) ont décrit la structure magnétique à 4.2°K et ont montré l'existence d'un ordre antiferromagnétique, avec une température de Néel de 80°K, les moments s'alignant dans la direction des chaînes.

D'autre part, l'existence de composés lacunaires et ordonnés de formule générale $\text{La}_2\text{Fe}_{2-x}\text{S}_5$ a été signalée par G. Collin, E. Barthelemy, O. Gorochov, (1973) (8). Nous avons entrepris l'étude de ces composés, mais auparavant, il est apparu nécessaire de reprendre l'étude de la structure de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Elle n'avait pas été déterminée de façon très précise: la mauvaise qualité du cristal utilisé, les difficultés rencontrées lors des corrections d'absorption, entraînaient des incertitudes quant à la localisation des 2 sites d'atomes de fer octaédrique et tétraédrique.

Nouvel Affinement de la Structure de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$

Des monocristaux de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ sont préparés par chauffage à 950°C en ampoule de silice scellées sous vide, d'un mélange en proportions stoechiométriques de La_2S_3 et FeS .

Le réseau est orthorhombique. Les paramètres sont:

$$a = 3.997 (2) \text{ \AA}; b = 16.485 (5) \text{ \AA};$$

$$c = 11.394 (4) \text{ \AA}.$$

La densité ρ expérimentale = 4.76 gcm^{-3} . Il y a 4 masses formulaires par maille (densité théorique = 4.84 gcm^{-3}). Le groupe spatial est $Cmc2_1 (C_{2v}^{12})$.

L'incertitude sur les coordonnées atomiques portait essentiellement sur les atomes de fer: En effet, l'examen de la structure montre que partiquement toutes les positions atomiques pourraient, avec une légère approximation en z , être décrites dans le groupe centrosymétrique $Cmcm$. Or, dans ce groupe, existent 2 miroirs \perp à l'axe c (en $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$) qui se retrouvent dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ sous forme de pseudo-miroirs.

Les atomes Fe_1 et Fe_2 sont très proches de ces pseudomiroirs (z_1 et z_2 très voisins de 0.25).

Pour discriminer dans chaque cas les 2 positions possibles x, y, z et $x, y, \frac{1}{2} - z$ de chaque atome de fer, les précédents auteurs n'avaient pu qu'observer l'évolution spontanée de l'affinement, fait à partir de 342 réflexions seulement, provenant de 8 enregistrements ce qui nécessitait 8 facteurs d'échelle. Ils en avaient conclu que les 2 types d'atomes de fer, octaédrique et tétraédrique se plaçaient du même côté des pseudo-miroirs, c'est-à-dire z_1 et $z_2 < 0.25$.

Nous avons repris l'étude de cette structure à partir d'un nouveau cristal. Il a été monté sur un diffractomètre automatique 4 cercles utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les intensités de 797 réflexions sont enregistrées jusqu'à $2\theta = 65^\circ$ par la technique d'intégration par balayage en 2θ . L'intensité d'une réflexion: $I = (T - t \times B)$. L'écart quadratique de la mesure est estimé par $\sigma = (T + t^2 B)^{1/2}$ avec:

T = nombre de coups enregistrés pendant le temps t_T pour le pic de la réflexion,

B = nombre de coups comptés au total pendant les temps t_1 et t_2 pour le fond continu

$$t = \frac{t_T}{t_1 + t_2}.$$

Ensuite, ces mesures sont corrigées de Lorentz et de polarisation.

Le coefficient d'absorption linéaire est $\mu = 164.1 \text{ cm}^{-1}$. Compte tenu des dimensions du cristal, le coefficient μR varie entre 1.84 et 2.78. Un calcul de correction d'absorption a donc été réalisé à l'aide du programme de Wehe, Busing et Levy (10). Pour cela le cristal est décrit sous forme d'un parallélépipède rectangle de dimensions $170 \mu \times 135 \mu \times 112 \mu$.

Nous avons repris l'affinement à partir des facteurs de structure corrigés tirés de l'ensemble des 797 réflexions indépendantes mesurées qui ont toutes été conservées, y compris celles d'intensité nulle.

Les facteurs de diffusion des atomes neutres introduits dans le calcul sont ceux donnés par Cromer et Waber (11). Tous les atomes sont corrigés de la contribution réelle et imaginaire de la diffraction anormale.

Trois cycles d'affinement sont effectués à partir des positions atomiques décrites par Collin et Laruelle (1), ce qui a d'abord donné le coefficient d'agitation thermique général, et le facteur d'échelle. Reprenant les valeurs de ces coefficients, nous avons effectué un calcul de séries de Fourier des différences ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) en introduisant après affinement, les coordonnées atomiques des atomes de lanthane et de soufre seuls ($R = 0.19$).

La carte des densités électroniques obtenue, fait apparaître les atomes de fer sans ambiguïté: Les atomes de fer en site octaédrique se placent d'un côté du pseudo-miroir ($z_1 > 0.25$) et ceux en site tétraédrique de l'autre ($z_2 < 0.25$).

L'affinement de toutes les positions atomiques, et l'attribution à chaque atome d'une agitation thermique anisotrope aboutit alors à un facteur

$$R = \left(\frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \right)$$

final égal à 0.037 pour les 797 réflexions utilisées (Tableau I). (Les facteurs de structure

TABLEAU I

POSITIONS ATOMIQUES DANS $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, POSITIONS 4a DE $Cmc2_1$ ET PARAMÈTRES D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE^a

| Atome | X | Y | Z | U(1.1) | U(2.2) | U(3.3) | U(2.3) |
|-----------------|---|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|
| La ₁ | 0 | 0.3702(1) | 0.058 | 116(5) | 85(4) | 123(5) | 8(4) |
| La ₂ | 0 | 0.3815(1) | 0.4444(1) | 125(6) | 74(4) | 115(5) | 7(4) |
| Fe ₁ | 0 | 0.7034(2) | 0.2699(3) | 207(14) | 109(13) | 179(2) | 110(11) |
| Fe ₂ | 0 | 0.0650(2) | 0.2133(3) | 184(15) | 212(15) | 134(13) | 43(13) |
| S ₁ | 0 | 0.1920(3) | 0.1151(5) | 190(25) | 81(20) | 110(21) | 2(15) |
| S ₂ | 0 | 0.2064(3) | 0.4123(5) | 110(21) | 73(17) | 122(20) | 8(15) |
| S ₃ | 0 | 0.8518(3) | 0.2581(6) | 124(20) | 105(18) | 96(17) | 2(18) |
| S ₄ | 0 | 0.0001(3) | 0.0335(4) | 150(20) | 60(15) | 132(20) | 21(15) |
| S ₅ | 0 | 0.5475(3) | 0.3096(2) | 160(20) | 120(18) | 110(20) | 13(16) |

^a ($\text{Å}^2 \times 10^4$) $U(1.2) = U(1.3) = 0$, écart type entre parenthèses. Le facteur de température est de la forme: $\exp(-0.25(U_{1.1}h^2a^{*2} + U_{2.2}k^2b^{*2} + U_{3.3}l^2c^{*2} + 2U_{2.3}klb^*c^*))$.

observés et calculés peuvent être consultés.)¹

Les 2 atomes de fer indépendants étant très proches des pseudo-miroirs, il existe dans la maille 2 positions pratiquement équivalentes pour chacun d'eux, en $z = \frac{1}{4} - \varepsilon$ ou $\frac{1}{4} + \varepsilon$.

Les précédents auteurs ayant obtenu pour les 2 atomes de fer des positions du type $\frac{1}{4} - \varepsilon_1$ (pour Fe₁) et $\frac{1}{4} - \varepsilon_2$ (pour Fe₂), nous avons voulu vérifier qu'il n'existait pas une autre solution, utilisant les positions symétriques par rapport aux pseudo-miroirs. Pour cela, nous avons effectué des affinements en utilisant les positions alternatives des atomes de fer. Dans chaque cas, les positions introduites ont évolué spontanément vers les positions décrites dans le tableau I confirmant définitivement la position des atomes Fe₁ et Fe₂ respectivement en $z_1 = 0.2699$ et $z_2 = 0.2133$.

¹ See NAPS document No. 02981 for supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, New York 10017. Remit in advance for each NAPS Accession number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering, however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

Description de la Structure de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (Figure I)

Chacun des 2 atomes de lanthane est entouré par 8 atomes de soufre. 6 d'entre eux forment un prisme droit à base triangulaire

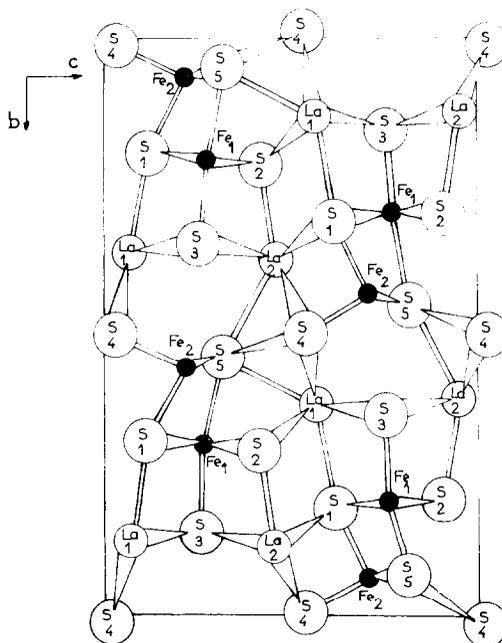


FIG. 1. Maille de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (les atomes sont en $x = 0$ ou $x = \frac{1}{2}$).

TABLEAU II
DISTANCES (EN Å) La-S DANS $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5^a$

| Multiplicité | La ₁ -S | Multiplicité | La ₂ -S |
|--------------|---|--------------|---|
| 1 | La ₁ -S ₁ = 3.01(1) | 2 | La ₂ -S ₁ = 3.04(1) |
| 2 | La ₁ -S ₂ = 2.89(1) | 1 | La ₂ -S ₂ = 2.91(1) |
| 2 | La ₁ -S ₃ = 3.05(1) | 2 | La ₂ -S ₃ = 2.96(2) |
| 2 | La ₁ -S ₄ = 2.94(1) | 2 | La ₂ -S ₄ = 2.97(1) |
| 1 | La ₁ -S ₅ = 3.14(1) | 1 | La ₂ -S ₅ = 3.14(2) |

^a Écart type entre parenthèses.

TABLEAU III
DISTANCES (EN Å) Fe-S À L'INTÉRIEUR DE CHAQUE SOUS CHAÎNE DANS $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5^a$

| Site octaédrique | Multiplicité | Site tétraédrique | Multiplicité |
|---|--------------|---|--------------|
| Fe ₁ -S ₁ = 2.67(1) | 2 | Fe ₂ -S ₁ = 2.37(1) | 1 |
| Fe ₁ -S ₂ = 2.57(1) | 2 | Fe ₂ -S ₄ = 2.31(1) | 1 |
| Fe ₁ -S ₃ = 2.45(1) | 1 | Fe ₂ -S ₅ = 2.30(2) | 2 |
| Fe-S ₅ = 2.61(2) | 1 | | |
| Moyenne = 2.59 | | Moyenne = 2.32 | |
| Distance Fe ₁ -Fe ₂ = 3.10(1) | | | |

^a Écart type entre parenthèses.

ayant en son centre le cation La^{3+} . Les 2 autres atomes de soufre sont situés en avant de 2 faces rectangulaires.

Les distances moyennes La-S sont égales à 2.99 et 3.00 Å respectivement, pour La₁ et La₂ (tableau II).

Les atomes de fer se répartissent également en deux types de sites: octaédrique pour Fe₁ et tétraédrique pour Fe₂. Les valeurs moyennes des distances Fe-S sont égales à 2.59 et 2.32 Å, respectivement (tableau III).

La tétraèdre de coordination de Fe₂ est très déformé. La tableau IV donne les angles à l'intérieur de ce site.

L'empilement des tétraèdres Fe₂-4S résulte de la mise en commun par chacun, de 2 de ses sommets, avec les 2 tétraèdres voisins.

L'empilement des octaèdres Fe₁-6S est dû à la mise en commun des 2 côtés opposés S₁-S₂ de l'un d'eux avec les octaèdres adjacents.

Ces 2 sous chaînes sont accolées en une

chaîne double, car chaque tétraèdre partage ses 2 côtés S₁-S₅ avec les 2 octaèdres voisins (Fig. II).

Dans chaque empilement, les distances Fe₁-Fe₁ et Fe₂-Fe₂ sont égales à la période d'identité de la maille selon \vec{a} , soit 3.997 Å.

La distance Fe₁-Fe₂ entre les 2 types de site égale 3.10 Å.

TABLEAU IV
ANGLES (EN DEGRÉS) S-Fe-S À L'INTÉRIEUR DES TÉTRAÈDRES DANS $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5^a$

| Angles | Multiplicité |
|--|--------------|
| S ₁ -Fe ₂ -S ₅ = 109.6(1) | 2 |
| S ₁ -Fe ₂ -S ₄ = 89.4(1) | 1 |
| S ₄ -Fe ₂ -S ₅ = 111.4(1) | 2 |
| S ₅ -Fe ₂ -S ₅ = 120.7(1) | 1 |
| S ₁ -Fe ₂ -S ₂ = 72.3(1) | 1 |

^a Écart type entre parenthèses.

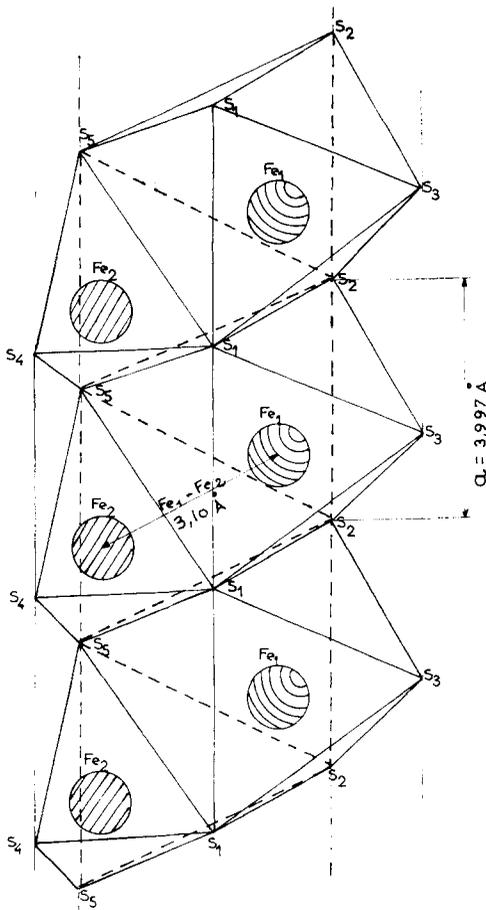


FIG. 2. Chaîne d'atomes de fer, en sites tétraédriques et octaédriques dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$.

Détermination de la Structure de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$

Nous nous sommes intéressés aux modifications dues à l'introduction de lacunes sur les sites d'atomes de fer. Les composés de formule générale $\text{La}_2\text{Fe}_{2-x}\text{S}_5$ obtenus sont des sur-structures du composé stoechiométrique, le type de sur-structure étant lié au taux de lacunes.

Deux phases lacunaires et ordonnées ont été étudiées. Celle qui est présentée ici correspond au taux de lacune le plus faible.

Des monocristaux de ce composé sont obtenus à partir d'une préparation de composition nominale $\text{La}_2\text{Fe}_{1.90}\text{S}_5$, préparée par chauffage à 950°C suivi d'une descente lente en température d'un mélange en

proportions stoechiométriques de La_2S_3 et $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$. Ce sulfure de fer est obtenu par chauffage à 900°C d'un mélange en proportions voulues, de fer, réduit sous courant d'hydrogène, et de soufre. Avant combinaison avec La_2S_3 , le sulfure obtenu est finement broyé.

L'étude des clichés de Weissenberg obtenus à partir d'un monocristal, montre que ce réseau est orthorhombique, sur-structure de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$.

Les paramètres obtenus par affinement sur diffractomètre 4 cercles P2₁ Syntex sont:

$$a = 3.9996(5) \text{ \AA},$$

$$b = 49.508(8) \text{ \AA},$$

$$c = 11.308(3) \text{ \AA}.$$

Les paramètres a et c sont sensiblement égaux aux paramètres homologues de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, mais le paramètre b est pratiquement égal à celui de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, multiplié par 3. Cette multiplication conserve la face centrée, l'axe 2_1 et le miroir m du groupe $Cmc2_1$ de la maille de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Ceci est confirmé par les conditions d'extinction:

$$hkl \quad \text{avec} \quad h+k=2n+1$$

$$hol \quad \text{avec} \quad l=2n+1.$$

La maille de sur-structure contient 12 masses formulaires.

Les intensités de 2462 réflexions ont été enregistrées jusqu'à $2\theta = 65^\circ$, dans les mêmes conditions que pour $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$.

Pour l'affinement, seules les réflexions telles que $I > 3\sigma$ ont été conservées. Il en reste 1723, correspondant à 2 types de réflexions:

Celles dues à la maille de sous-structure et pour lesquelles $k = 3n$, et celles dues à la maille de sur-structure ($k \neq 3n$). Ces dernières, au nombre de 922 ont des intensités faibles.

Le coefficient d'absorption linéaire μ du composé, calculé à partir de la formule $\text{La}_2\text{Fe}_{1.90}\text{S}_5$ est égal à 163.2 cm^{-1} . Le coefficient μR varie de 1.30 à 2.61.

Le calcul de correction d'absorption nécessaire est effectué en décrivant le cristal comme un parallélépipède de dimensions $110 \mu \times 80 \mu \times 160 \mu$.

Dans la maille de sur-structure, il y a 12 atomes d'un même type, et les atomes étant en position 4a, il faut donc pour les décrire

donner 3 atomes indépendants. Dans l'affinement, ces 3 atomes sont désignés par 2 indices: le premier indique l'atome de la maille de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ dont il dérive.

Étant donné les fortes corrélations dues à l'existence de la sous-structure, nous avons d'abord contraint les coefficients de température des atomes indépendants issus du même atome de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ à évoluer conjointement. Les premiers cycles d'affinement effectués en partant des positions atomiques déduites de celles de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ nous ont montré que les coordonnées des atomes de lanthane et de soufre évoluaient peu (Δz de l'ordre de 0.002),

ce qui implique le maintien dans la sur-structure des pseudo-miroirs en x , y , $\frac{1}{4}$ et en x , y , $\frac{3}{4}$.

Par contre, les modifications les plus sensibles étaient enregistrées sur la coordonnée z de certains atomes de fer. Ainsi réapparaît le problème de leur localisation par rapport aux pseudo-miroirs. La résolution de cette structure a été obtenue en 3 étapes:

Nous avons d'abord cherché à avoir une idée assez précise de la position des atomes de fer. Pour cela, nous avons procédé par essai-erreur, en étudiant comme dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, pour chaque atome de fer, les 2 positions

TABLEAU V
POSITIONS ATOMIQUES DANS $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5^a$

| Atome | γ | x | y | z | B |
|-------------------|----------|------------|-----------|----------|-----|
| $\text{La}_{1.1}$ | 1 | 0.12555(5) | 0.058 | 1.09(4) | |
| $\text{La}_{1.2}$ | 1 | 0.45743(5) | 0.0563(3) | 0.94(4) | |
| $\text{La}_{1.3}$ | 1 | 0.20854(5) | 0.5304(3) | 1.20(5) | |
| $\text{La}_{2.1}$ | 1 | 0.12535(5) | 0.4398(3) | 1.05(4) | |
| $\text{La}_{2.2}$ | 1 | 0.45949(5) | 0.4404(3) | 0.90(4) | |
| $\text{La}_{2.3}$ | 1 | 0.20623(5) | 0.9215(3) | 1.09(4) | |
| $\text{Fe}_{1.1}$ | 0.82(4) | 0.2358(2) | 0.2364(8) | 1.7(3) | |
| $\text{Fe}_{1.2}$ | 1 | 0.5665(1) | 0.2645(7) | 1.4(1) | |
| $\text{Fe}_{1.3}$ | 1 | 0.0995(2) | 0.7661(8) | 1.51(2) | |
| $\text{Fe}_{2.1}$ | 1 | 0.0235(1) | 0.2124(7) | 1.33(9) | |
| $\text{Fe}_{2.2}$ | 0.80(4) | 0.3543(3) | 0.204(1) | 2.9(3) | |
| $\text{Fe}_{2.3}$ | 1 | 0.3039(2) | 0.7116(8) | 2.0(1) | |
| $\text{S}_{1.1}$ | 1 | 0.0640(2) | 0.109(1) | 1.08(15) | |
| $\text{S}_{1.2}$ | 1 | 0.3978(2) | 0.109(1) | 1.12(15) | |
| $\text{S}_{1.3}$ | 1 | 0.2666(2) | 0.582(1) | 0.94(14) | |
| $\text{S}_{2.1}$ | 1 | 0.0663(2) | 0.406(1) | 1.22(16) | |
| $\text{S}_{2.2}$ | 1 | 0.4010(2) | 0.4118(9) | 0.78(13) | |
| $\text{S}_{2.3}$ | 1 | 0.2653(2) | 0.8793(9) | 0.94(15) | |
| $\text{S}_{3.1}$ | 1 | 0.0499(2) | 0.7504(8) | 0.26(11) | |
| $\text{S}_{3.2}$ | 1 | 0.3839(2) | 0.751(1) | 1.15(16) | |
| $\text{S}_{3.3}$ | 1 | 0.2869(3) | 0.229(1) | 1.74(22) | |
| $\text{S}_{4.1}$ | 1 | 0.0011(2) | 0.0307(8) | 0.51(11) | |
| $\text{S}_{4.2}$ | 1 | 0.3350(2) | 0.0131(9) | 1.29(15) | |
| $\text{S}_{4.3}$ | 1 | 0.3313(3) | 0.524(1) | 1.60(17) | |
| $\text{S}_{5.1}$ | 1 | 0.1786(3) | 0.284(1) | 1.90(18) | |
| $\text{S}_{5.2}$ | 1 | 0.5143(2) | 0.3011(8) | 0.63(11) | |
| $\text{S}_{5.3}$ | 1 | 0.1497(2) | 0.798(2) | 1.42(16) | |

^a Positions 4a de $Cmc2_1$. Tous les atomes sont en $x=0$. B = Coefficient d'agitation thermique isotrope; γ = taux d'occupation atomique. Ecart type entre parenthèses.

possibles: x, y, z , et $x, y, \frac{1}{2} - z$, obtenues par réflexion dans les pseudo-miroirs.

Au cours de l'affinement correspondant, l'évolution de la variable z et du facteur d'incertitude R validait ou non l'hypothèse introduite.

Les positions de certains atomes de fer étant considérées comme acquises, nous avons alors affiné en plus, les facteurs d'occupation de chaque site successivement, en maintenant toujours les contraintes sur les coefficients d'agitation thermique. Ainsi nous avons pu déterminer que seuls les sites $\text{Fe}_{1.1}$ et $\text{Fe}_{2.2}$ étaient partiellement lacunaires. Les variations du taux d'occupation des autres sites d'atomes de fer étaient inférieures à l'erreur calculée. A ce stade de calcul, le facteur d'incertitude R vaut 0.078.

Au cours de la dernière étape, nous avons supprimé les contraintes liant les coefficients d'agitation thermique et nous avons affiné le coefficient d'occupation γ de tous les atomes de fer.

Aucune variation significative n'est observée pour les atomes $\text{Fe}_{1.2}$, $\text{Fe}_{1.3}$, $\text{Fe}_{2.1}$, $\text{Fe}_{2.3}$.

Dans l'ultime affinement, leur taux d'occupation est fixé à 1. Le facteur R final obtenu alors vaut 0.068 pour les valeurs portées dans le tableau V. (Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être consultés) (a).

Les taux d'occupation de $\text{Fe}_{1.1}$ et $\text{Fe}_{2.2}$, respectivement égaux à 0.82(4) et 0.80(4) donnent pour le composé la formule $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87(1)}\text{S}_5$.

Description de la Structure de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$

Dans la structure de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$ (Fig. III) apparaissent des sites d'atomes de fer partiellement lacunaires dans les chaînes. Entre les différentes chaînes, la mise en ordre se fait sur le plan $\vec{b} \vec{c}$, alors que les lacunes sont désordonnées dans la direction \vec{a} des chaînes. Sur les 12 chaînes doubles de la maille:

- 4 sont non lacunaires,
- 4 sont devenues partiellement lacunaires sur les sites tétraédriques,
- 4 le sont devenues sur les sites octaédriques.

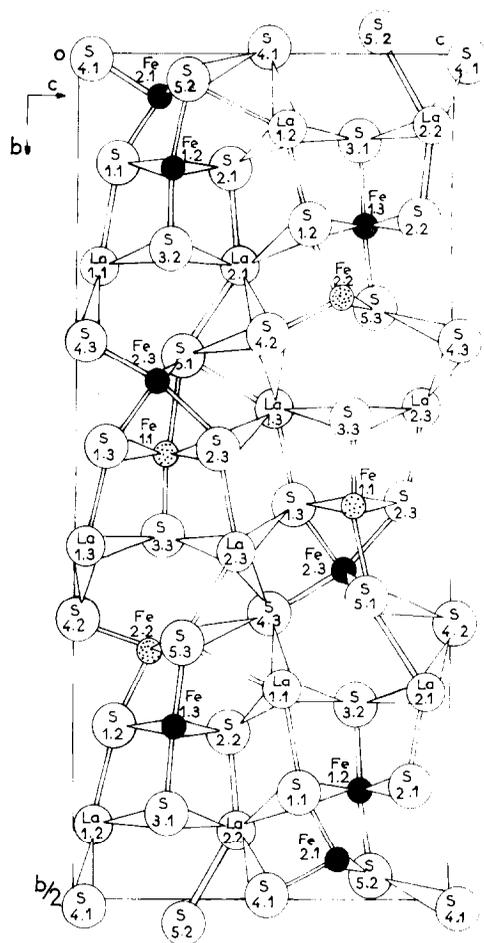


FIG. 3. Projection parallèlement à \vec{a} de la demi-maille de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$. Les atomes sont en $x = 0$ ou $\frac{1}{2}$. Cercles noirs: sites de fer non lacunaires. Cercles pointillés: sites de fer partiellement lacunaires.

En ce qui concerne les chaînes non lacunaires, les distances Fe-S sont très voisines de celles observées dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ stoechiométrique (tableau VI) (les distances données dans les tableaux VI, VIII, X, doivent être comparées avec les distances homologues dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (tableau III). De même les angles des tableaux VII, IX, XI doivent être comparés à ceux du tableau IV.

On remarque que la distance $\text{Fe}_{1.2}-\text{Fe}_{2.1}$ est plus courte que son homologue dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (3.10 Å). Cependant les sites tétraédriques et octaédriques sont toujours

TABLEAU VI
DISTANCES (EN Å) Fe-S DANS LES CHAÎNES NON LACUNAIRES Fe_{1,2}-Fe_{2,1}^a

| Site octaédrique | Multiplicité | Site tétraédrique | Multiplicité |
|--|--------------|---|--------------|
| Fe _{1,2} -S _{1,1} = 2.66(1) | 2 | Fe _{2,1} -S _{1,1} = 2.32(2) | 1 |
| Fe _{1,2} -S _{2,1} = 2.56(1) | 2 | Fe _{2,1} -S _{4,1} = 2.33(2) | 1 |
| Fe _{1,2} -S _{3,2} = 2.46(1) | 1 | Fe _{2,1} -S _{5,2} = 2.28(1) | 2 |
| Fe _{1,2} -S _{5,2} = 2.62(1) | 1 | | |
| Moyenne = 2.59 | | Moyenne = 2.30 | |
| Distance Fe _{1,2} -Fe _{2,1} = 2.98(1). | | | |

^a Ecart type entre parenthèses.

TABLEAU VII

ANGLES (EN DEGRÉ) S-Fe_{2,1}-S À L'INTÉRIEUR DU TÉTRAÈDRE Fe_{2,1}-4S^a

| Angles | Multiplicité |
|--|--------------|
| S _{1,1} -Fe _{2,1} -S _{5,2} = 113.6(1) | 2 |
| S _{1,1} -Fe _{2,1} -S _{4,1} = 87.7(1) | 1 |
| S _{4,1} -Fe _{2,1} -S _{5,2} = 107.4(1) | 2 |
| S _{5,2} -Fe _{2,1} -S _{5,2} = 121.4(1) | 1 |

^a Ecart type entre parenthèses.

bien individualisés et la structure de la chaîne correspondante n'est pas modifiée: Le tableau VII des angles S-Fe_{2,1}-S à l'intérieur du tétraèdre Fe_{2,1}-4S permet de voir qu'ils sont peu modifiés par rapport aux homologues de La₂Fe₂S₅.

De même, les distances Fe-S et Fe_{oct}-Fe_{tétra}, mesurées dans les chaînes partiellement lacunaires sur le site tétraédrique sont peu modifiées par rapport à celles observées dans La₂Fe₂S₅ (tableau VIII).

Les angles S-Fe_{2,2}-S du tétraèdre Fe_{2,2}-4S, donnés dans le tableau IX permettent de constater qu'il est peu déformé, malgré la présence des lacunes sur le site Fe_{2,2}.

Par contre, dans les chaînes partiellement lacunaires sur le site octaédrique, on observe des modifications importantes (Tableau X).

Dans ce dernier cas, on observe que la distance Fe_{oct}-Fe_{tétra} (2.82 Å) est nettement plus courte que le distance équivalente (3.10 Å) dans La₂Fe₂S₅. De plus, l'atome Fe_{2,3} ne peut plus être considéré comme étant exactement en site tétraédrique, car il échange une 5^{ème} liaison avec l'atome de Soufre S_{2,3} du site octaédrique. Les angles à l'intérieur

TABLEAU VIII

DISTANCES Fe-S DANS LES CHAÎNES PARTIELLEMENT LACUNAIRES SUR LE SITE TÉTRAÉDRIQUE Fe_{1,3}-Fe_{2,2}^a

| Site octaédrique | Multiplicité | Site tétraédrique | Multiplicité |
|---|--------------|---|--------------|
| Fe _{1,3} -S _{1,2} = 2.67(1) | 2 | Fe _{2,2} -S _{1,2} = 2.40(2) | 1 |
| Fe _{1,3} -S _{2,2} = 2.59(1) | 2 | Fe _{2,2} -S _{4,2} = 2.36(2) | 1 |
| Fe _{1,3} -S _{3,1} = 2.46(1) | 1 | Fe _{2,2} -S _{5,3} = 2.27(1) | 2 |
| Fe _{1,3} -S _{5,3} = 2.51(1) | 1 | | |
| Moyenne = 2.58 | | Moyenne = 2.33 | |
| Distance Fe _{1,3} -Fe _{2,2} = 3.12(1) | | | |

^a Taux d'occupation de Fe_{2,2} = 0.80(4); écart type entre parenthèses.

TABLEAU IX
ANGLES (EN DEGRÉ) $\text{S}-\text{Fe}_{2,2}-\text{S}$ DU TÉTRAÈDRE
 $\text{Fe}_{2,2}-4\text{S}^a$

| Angles | Multiplicité |
|--|--------------|
| $\text{S}_{1,2}-\text{Fe}_{2,2}-\text{S}_{5,3} = 107.2(1)$ | 2 |
| $\text{S}_{1,2}-\text{Fe}_{2,2}-\text{S}_{4,2} = 87.2(1)$ | 1 |
| $\text{S}_{4,2}-\text{Fe}_{2,2}-\text{S}_{5,3} = 112.7(1)$ | 2 |
| $\text{S}_{5,3}-\text{Fe}_{2,2}-\text{S}_{5,3} = 123.2(1)$ | 1 |

^a Ecart type entre parenthèses.

du "tétraèdre" $\text{Fe}_{2,3}-4\text{S}$ (tableau XI) permettent, par comparaison avec ceux donnés dans le tableau IV d'apprécier la forte déformation du site.

Dans ce cas, les chaînes, ne peuvent plus être considérées comme formées par l'accolement d'octaèdres et de tétraèdres. On doit les décrire comme des tunnels d'atomes de soufre, s'étendant parallèlement à \vec{a} , et ayant en leur centre des atomes de fer proches les uns des autres.

L'environnement des atomes de lanthane est quant à lui peu modifié par rapport à ce qu'il était dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$: coordinence 8 avec des distances moyennes données dans le tableau XII.

Dans les chaînes d'atomes de fer, nous observons donc que les lacunes ne provoquent de déformation sensible que si le site partiellement lacunaire est octaédrique.

Une étude semblable, effectuée sur l'autre

TABLEAU X
DISTANCES EN Å DANS LES CHAÎNES PARTIELLEMENT LACUNAIRES SUR LE SITE OCTAÉDRIQUE
 $\text{Fe}_{1,1}-\text{Fe}_{2,3}^a$

| Site octaédrique | Multiplicité | Site "tétraédrique" | Multiplicité |
|--|--------------|--|--------------|
| $\text{Fe}_{1,1}-\text{S}_{1,3} = 2.66(1)$ | 2 | $\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{1,3} = 2.35(1)$ | 1 |
| $\text{Fe}_{1,1}-\text{S}_{2,3} = 2.57(1)$ | 2 | $\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{4,3} = 2.52(2)$ | 1 |
| $\text{Fe}_{1,1}-\text{S}_{3,3} = 2.53(2)$ | 1 | $\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{5,1} = 2.33(1)$ | 2 |
| $\text{Fe}_{1,1}-\text{S}_{5,1} = 2.88(2)$ | 1 | Moyenne = 2.38 | |
| | | Liaison supplémentaire: | |
| | | $\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{2,3} = 2.69(2)$ | 1 |
| | | Distance $\text{Fe}_{1,1}-\text{Fe}_{2,3} = 2.82(1)$ | |

^a Taux d'occupation de $\text{Fe}_{1,1} = 0.82(4)$; écart type entre parenthèses.

TABLEAU XI
ANGLES (EN DEGRÉS) $\text{S}-\text{Fe}_{2,3}-\text{S}$ À L'INTÉRIEUR DU SITE TÉTRAÉDRIQUE DÉFORMÉ DANS LES CHAINES
 $\text{Fe}_{1,1}-\text{Fe}_{2,3}$

| Angles | Multiplicité |
|--|--------------|
| $\text{S}_{1,3}-\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{5,1} = 120.7(1)$ | 2 |
| $\text{S}_{1,3}-\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{4,3} = 83.2(1)$ | 1 |
| $\text{S}_{4,3}-\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{5,1} = 95.7(1)$ | 2 |
| $\text{S}_{5,1}-\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{5,1} = 118.3(1)$ | 1 |
| $\text{S}_{1,3}-\text{Fe}_{2,3}-\text{S}_{2,3} = 84.2(1)$ | |

TABLEAU XII
DISTANCES (EN Å) MOYENNES $\text{La}-\text{S}$ DANS $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$

| | Distances | Moyennes |
|----------------------------|----------------|----------|
| $\text{La}_{1,1}-\text{S}$ | de 2.91 à 3.18 | 3.00 |
| $\text{La}_{1,2}-\text{S}$ | de 2.87 à 3.21 | 2.98 |
| $\text{La}_{1,3}-\text{S}$ | de 2.93 à 3.15 | 2.99 |
| $\text{La}_{2,1}-\text{S}$ | de 2.92 à 3.17 | 2.99 |
| $\text{La}_{2,2}-\text{S}$ | de 2.91 à 3.14 | 2.99 |
| $\text{La}_{2,3}-\text{S}$ | de 2.97 à 3.13 | 3.00 |

composé lacunaire ordonné obtenu, aboutit à des conclusions analogues.²

References

1. G. COLLIN ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 113–116 (1971).
2. H. Y. HONG ET M. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **5**, 93–104 (1972).
3. J. W. BOON ET C. H. MACGILLAVRY, *Rec. Trav. Chim.* **61**, 910 (1942).
4. I. E. GREY, H. HONG, ET H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **10**, 340 (1971).
5. E. F. BERTAUT, *J. Phys. Radium* **15**, 775 (1954).
6. E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **234**, 1295 (1952).
7. H. HAHN ET W. KLINGER, *Z. Anorg. Chemie.* **263**, 177 (1950).
8. G. COLLIN, E. BARTHELEMY, ET O. GOROCHOV, *C.R. Acad. Sci. Paris* **227C**, 775 (1973).
9. R. PLUMIER, M. SOUGI, ET G. COLLIN, *Solid State Commun.* **14**, (10), LU971, 975 (1974).
10. D. J. WEHE, W. R. BUSING, ET H. A. LEVY, ORABS. Report ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1962).
11. D. T. CROMER ET J. L. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104–109 (1965).

² A paraître.