

Structure de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_5$

F. BESREST ET G. COLLIN

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200 (laboratoire de Physique), Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris, Cedex 06, France

Received June 1, 1977; in revised form October 18, 1977

$\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_5$ is the second member of the family of superstructures derived from $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ by introducing iron vacancies in the double chain of tetrahedrally and octahedrally coordinated iron atoms. The cell is orthorhombic (space group $Pmc2_1$) with parameters $a = 4.001 \text{ \AA}$; $b = 32.936 \text{ \AA} = 2 b'$ (b' parameter of $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$); $c = 11.291 \text{ \AA}$; $Z = 8$. The crystal structure has been refined to $R = 0.057$. Vacancies which are located on three iron sites are ordered in the bc plane but disordered along the a axis. They lead to important distortions in the chains only when they appear on an octahedrally coordinated iron atom. In this case the coordinating figure of the associated tetrahedral iron atom is changed, and the chain becomes a canal of closely spaced iron atoms.

Dans un article précédent (1) nous avons décrit la structure du composé orthorhombique $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, caractérisé par l'existence dans la même maille, de deux types de sites pour les atomes de fer: un site octaédrique Fe-6S et un site tétraédrique Fe-4S. Ces sites s'accollent en chaînes doubles qui s'étendent parallèlement à l'axe a de la maille.

D'autre part, l'existence de composés lacunaires ordonnés de formule générale $\text{La}_2\text{Fe}_{2-x}\text{S}_5$ ayant été signalée (2), nous avons entrepris de résoudre la structure des deux phases obtenues, afin d'observer les modifications dues à la présence des lacunes. Ces composés sont des surstructures du composé stoechiométrique $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Le type de surstructure dépend du taux de lacunes.

Nous avons déjà décrit la structure d'un premier composé (1), de formule $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_5$ (groupe spatial $Cmc2_1$) pour lequel: $a' = a_{\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5}$; $b' = 3b_{\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5}$; $c' = c_{\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5}$.

Nous présentons ici la structure du second composé lacunaire ordonné: $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_5$. Puis nous étudierons les types de déformations des

chaînes dues à la présence de lacunes sur les sites de fer.

Préparation. Données cristallographiques

Des monocristaux du composé $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_5$ sont obtenus à partir d'une préparation de composition nominale $\text{La}_2\text{Fe}_{1.66}\text{S}_5$, préparée par chauffage à 950°C , suivi d'une descente lente en température, d'un mélange en proportions stoechiométriques de La_2S_3 et $\text{Fe}_{0.83}\text{S}$. Le sulfure de fer est obtenu préalablement par chauffage à 600°C d'un mélange de fer, réduit sous courant d'hydrogène, et de soufre. Le sulfure de lanthane est préparé par action d'hydrogène sulfuré sur l'oxyde de lanthane à 1200°C . Le mélange des deux sulfures est broyé, puis comprimé, avant d'être introduit dans un creuset de graphite nucléaire placé dans une ampoule de silice scellée sous vide.

L'étude des clichés de Weissenberg obtenus à partir d'un monocristal montre que le réseau est orthorhombique, surstructure de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Les paramètres de la maille, obtenus par

affinement sont: $a = 4.001(1)$ Å; $b = 32.936(7)$ Å; $c = 11.291(3)$ Å.

On remarque que a et c sont sensiblement égaux aux paramètres homologues de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$. Mais ici b est très voisin du double du paramètre b de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$. Dans la maille de surstructure, le doublement du paramètre b fait disparaître la face centrée, mais conserve l'axe 2_1 et le miroir m du groupe $\text{Cmc}2_1$.

Le groupe spatial doit donc être $\text{Pmc}2_1$ (C_{2v}^2), ce qui est confirmé par la seule condition d'extinction systématique relevée ($h0l$: $l = 2n + 1$).

Il y a huit masses formulaires par maille. Les intensités de 3162 réflexions ont été mesurées jusqu'à $2\theta = 65^\circ$ sur un diffractomètre automatique $P2_1$ Syntex, utilisant la raie $\text{MoK}\alpha$, par la technique d'intégration par balayage en 2θ . L'intensité I d'une réflexion est donnée par: $I = (T - t \times B)$ 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.

$t = t_T / (t_1 + t_2)$ = facteur de mise à l'échelle.

L'écart quadratique σ de la mesure est estimé par $\sigma = (T + t^2B)^{1/2}$.

Puis ces mesures sont corrigées des facteurs de Lorentz et de Polarisation.

Parmi les 3162 réflexions, 2000 sont faibles et très faibles ($I < 3\sigma$).

Resolution de la structure

Lors des premières étapes de l'affinement, seules les réflexions telles que $I > 4\sigma$ ont été conservées. Il en reste 990 correspondant à deux types de réflexions: celles dues à la maille de sous structure, et pour lesquelles $k = 2n$, et celle dues à la maille de surstructure ($k \neq 2n$).

Dans la maille de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_3$, les atomes occupent les positions $2a$ et $2b$ de $\text{Pmc}2_1$. En utilisant au départ les positions de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$,

on est conduit à placer 36 atomes indépendants dans la maille de surstructure. Ainsi, un atome indépendant de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ (position $4a$ de $\text{Cmc}2_1$) génère 4 atomes indépendants de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_3$. Dans cette structure, chaque atome est désigné par deux indices: le premier rappelle l'atome de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$, dont il est issu.

Dans la résolution de cette structure, nous retrouvons la même difficulté que celle rencontrée lors de l'étude de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$ et de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.87}\text{S}_3$. Elle est due à l'existence dans la maille de pseudo-miroirs en $x, y, \frac{1}{4}$ et $x, y, \frac{3}{4}$. Or les atomes de fer occupent des positions très voisines de ces pseudo éléments de symétrie, et il est difficile de discriminer les deux positions possibles:

$$x, y, (\frac{1}{4} \text{ ou } \frac{3}{4}) - \epsilon$$

et

$$x, y, (\frac{1}{4} \text{ ou } \frac{3}{4}) + \epsilon.$$

Au cours des premières étapes de l'affinement nous avons contraint les facteurs de température des 4 atomes indépendants issus du même atome de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$, à évoluer ensemble, ces atomes théoriquement indépendants, étant en fait fortement corrélés entre eux par la symétrie de la sous-structure.

Les facteurs de diffusion des atomes neutres introduits dans le calcul sont ceux donnés par Cromer et Waber (3). Tous les atomes sont corrigés de la contribution réelle et imaginaire de la diffraction anormale.

Les premiers cycles d'affinement ont été effectués en introduisant pour les 36 atomes indépendants, les positions déduites de celles de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_3$, en tenant compte de la multiplication par 2 du paramètre b . Ces atomes ont été choisis en $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ de façon à suppléer à l'absence de la face centrée. Il apparait que les positions des atomes de lanthane se modifient peu, ainsi que celles de la plupart des atomes de soufre, à l'exception cependant de ceux issus de l'atome S_5 . Par contre, les positions de certains atomes de fer évoluaient considérablement.

Nous avons alors cherché à obtenir une localisation assez précise de ces atomes en effectuant un calcul de séries de Fourier des différences $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$. Pour cela, ont été introduites les positions atomiques des seuls atomes de lanthane et de soufre. Ces positions sont obtenues à l'issue de 6 cycles d'un affinement portant sur tous les atomes. (A ce stade de calcul, ce coefficient d'incertitude $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ vaut 0,18.)

Les positions des atomes de fer apparaissent nettement. De plus, 3 des pics de densité électronique obtenus étaient inférieurs aux autres. Nous effectuons alors une série d'affinements portant sur les coordonnées variables de tous les atomes, les facteurs de température des 4 atomes du groupe issu du même atome de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, étant contraints à évoluer conjointement. Sont affinés en même temps les coefficients d'occupation des trois sites d'atomes de fer $\text{Fe}_{1,1}$, $\text{Fe}_{1,4}$, $\text{Fe}_{2,4}$ correspondant aux densités électroniques plus faibles. Le facteur R diminue, et l'évolution des coefficients d'occupation indique que les trois sites sont partiellement lacunaires. Cependant, les coordonnées de $\text{Fe}_{1,4}$, $\text{Fe}_{2,2}$ et $\text{S}_{5,4}$ continuent à évoluer notablement. Jusqu'ici les atomes $\text{Fe}_{2,2}$ et $\text{S}_{5,4}$ étaient décrits de part et d'autre du pseudo miroir, avec des coordonnées z respectivement de type $\frac{1}{4} - \varepsilon$ et $\frac{1}{4} + \varepsilon'$. Or l'évolution de ces coordonnées est telle que $\text{Fe}_{2,2}$ et $\text{S}_{5,4}$ se placent exactement l'un au dessus de l'autre sur la trace du pseudo miroir. Cette disposition est physiquement inacceptable car elle conduit à des valeurs des distances $\text{Fe}_{2,2}-\text{S}_{5,4}$ égales à 2 \AA ($a/2$), c'est-à-dire nettement trop courtes. Nous avons alors supposé que ces atomes occupaient par rapport au pseudo miroir, la position symétrique de celle introduite au départ.

$$\begin{aligned} \text{Pour } \text{Fe}_{2,2}: x, y, \frac{1}{4} - \varepsilon &\rightarrow x, y, \frac{1}{4} + \varepsilon, \\ \text{Pour } \text{S}_{5,4}: x, y, \frac{1}{4} + \varepsilon' &\rightarrow x, y, \frac{1}{4} - \varepsilon'. \end{aligned}$$

Cette hypothèse introduite dans l'affinement abaisse en effet la valeur du facteur R à 0.081 et les coordonnées des atomes se stabilisent. Un calcul de correction d'extinction secon-

daire isotrope est effectué. La connaissance assez précise des positions atomiques étant obtenue, nous cherchons alors à affiner les coefficients d'agitation thermique isotrope de chaque atome individuellement, afin d'obtenir ultérieurement la meilleure détermination des taux d'occupation auxquels ils sont fortement corrélés; Mais ces coefficients prennent des valeurs très incohérentes à l'intérieur du groupe des atomes issus du même atome de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, et ceux de quelques atomes de soufre deviennent négatifs.

Un calcul de correction d'absorption est effectué, mais sans conduire à une amélioration des résultats. Le cristal choisi était un polyèdre sensiblement isodiamétrique, de 8×10^{-3} à 10^{-2} cm d'arête. Son coefficient d'absorption linéaire calculé d'après la formule $\text{La}_2\text{Fe}_{1.75}\text{S}_5$ obtenue alors, vaut 160.7 cm^{-1} . Les différentes descriptions proposées pour ce cristal conduisaient à des facteurs de transmission très voisins pour toutes les réflexions, et les F_{obs} ainsi corrigés n'amélioraient pas les résultats de l'affinement.

Pour résoudre le problème de l'affinement des coefficients d'agitation thermique β , nous avons alors introduit toutes les réflexions mesurées, y compris celles d'intensité nulle (3162 réflexions). Un premier cycle établit le facteur d'échelle.

Au cours des deux cycles suivants, les 9 coefficients d'agitation thermique β , contraints à évoluer ensemble à l'intérieur des 9 groupes de 4 atomes, sont les seules variables affinées.

A partir de ces résultats, les β individuels des 36 atomes indépendants sont affinés pas à pas du fait des fortes corrélations existant entre eux: A l'intérieur d'un seul groupe de 4 atomes à la fois, les β individuels des atomes sont laissés libres d'évoluer, mais conjointement, les β individuels déjà obtenus au cours de cycles précédents, ou les β communs des autres groupes, sont fixés aux valeurs obtenues.

Au cours de deux cycles les valeurs des 36 coefficients β maintenant cohérents sont affinés simultanément. Puis successivement,

sont affinés les paramètres de position, et les coefficients d'occupation de $Fe_{1,1}$, $Fe_{1,4}$, $Fe_{2,4}$. Ceux-ci conservent des valeurs notablement inférieures à 1.

Une vérification de la localisation des lacunes sur les sites précédents est effectuée en affinant les coefficients d'occupation des autres atomes de fer. Dans chaque cas, la variation observée était inférieure à l'erreur calculée, donc non significative. Dans les cycles sui-

vants, ces coefficients d'occupation seront fixés à la valeur 1.

Avec 3162 réflexions, un cycle est effectué au cours duquel tous les paramètres sont affinés ($R = 0.159$).

A ce stade de calcul, bien que le facteur R soit élevé du fait de l'introduction de réflexions nulles ou faibles, nous considérons que la connaissance de la structure est presque complète.

TABLEAU I
POSITIONS ATOMIQUES DANS $La_2Fe_{1,76}S_5$, POSITIONS 2a ET 2b DE $Pmc2_1^a$

Atome	γ	x	y	z	β
$La_{1,1}$	1.0	0.0	0.189(1)	0.058	1.46(2)
$La_{1,2}$	1.0	0.0	0.313(1)	0.534(2)	0.53(1)
$La_{1,3}$	1.0	0.5	0.439(1)	0.045(2)	0.95(1)
$La_{1,4}$	1.0	0.5	0.063(1)	0.559(2)	0.80(1)
$La_{2,1}$	1.0	0.0	0.188(1)	0.446(2)	1.3(2)
$La_{2,2}$	1.0	0.0	0.310(1)	0.918(1)	0.5(2)
$La_{2,3}$	1.0	0.5	0.438(1)	0.436(2)	1.4(1)
$La_{2,4}$	1.0	0.5	0.060(1)	0.940(2)	0.8(1)
$Fe_{1,1}$	0.81(7)	0.0	0.352(1)	0.234(2)	0.8(4)
$Fe_{1,2}$	1.0	0.0	0.150(1)	0.765(3)	2.0(5)
$Fe_{1,3}$	1.0	0.5	0.101(1)	0.269(3)	0.9(4)
$Fe_{1,4}$	0.69(7)	0.5	0.400(2)	0.730(4)	2. (1.)
$Fe_{2,1}$	1.0	0.0	0.036(1)	0.208(2)	1.6(4)
$Fe_{2,2}$	1.0	0.0	0.460(1)	0.765(3)	1.0(3)
$Fe_{2,3}$	1.0	0.5	0.295(1)	0.223(2)	1.5(2)
$Fe_{2,4}$	0.56(6)	0.5	0.221(1)	0.712(3)	1.2(4)
$S_{1,1}$	1.0	0.0	0.097(1)	0.114(3)	0.6(4)
$S_{1,2}$	1.0	0.0	0.402(1)	0.594(4)	1.4(6)
$S_{1,3}$	1.0	0.5	0.351(1)	0.081(4)	0.6(6)
$S_{1,4}$	1.0	0.5	0.151(2)	0.611(4)	2.1(9)
$S_{2,1}$	1.0	0.0	0.102(1)	0.417(3)	0.7(4)
$S_{2,2}$	1.0	0.0	0.399(2)	0.891(4)	2.0(9)
$S_{2,3}$	1.0	0.5	0.349(1)	0.382(3)	0.2(5)
$S_{2,4}$	1.0	0.5	0.151(2)	0.909(4)	1.4(8)
$S_{3,1}$	1.0	0.0	0.426(2)	0.240(3)	3. (1.)
$S_{3,2}$	1.0	0.0	0.077(1)	0.761(3)	0.5(4)
$S_{3,3}$	1.0	0.5	0.178(1)	0.248(3)	0.8(6)
$S_{3,4}$	1.0	0.5	0.326(1)	0.731(3)	0.4(6)
$S_{4,1}$	1.0	0.0	0.002(1)	0.537(3)	0.9(6)
$S_{4,2}$	1.0	0.0	0.503(1)	0.459(3)	0.2(4)
$S_{4,3}$	1.0	0.5	0.249(1)	0.521(2)	0.7(3)
$S_{4,4}$	1.0	0.5	0.254(1)	0.032(2)	1.2(4)
$S_{5,1}$	1.0	0.0	0.269(1)	0.289(2)	1.8(4)
$S_{5,2}$	1.0	0.0	0.226(1)	0.806(2)	0.9(3)
$S_{5,3}$	1.0	0.5	0.019(1)	0.301(5)	1.5(8)
$S_{5,4}$	1.0	0.5	0.478(1)	0.686(3)	0.5(4)

^a β = coefficient d'agitation thermique isotrope; γ = taux d'occupation atomique. Écart-type entre parenthèses.

Les valeurs définitives des paramètres variables sont obtenues en reprenant pour l'affinement les seules réflexions pour lesquelles $I > 4\sigma$.

Un premier cycle établit le facteur d'échelle. Un calcul de correction d'extinction secondaire isotrope est effectué. Puis sont affinés successivement: les coefficients d'agitation thermique, les paramètres de position, et les coefficients d'occupation des trois sites lacunaires.

A l'issue du dernier cycle d'affinement où tous ces paramètres ont évolué conjointement, le facteur R vaut 0.057. Les valeurs obtenues pour les paramètres sont portées dans le Tableau I.¹

Les taux d'occupation de $\text{Fe}_{1.1}$, $\text{Fe}_{1.4}$, $\text{Fe}_{2.4}$ respectivement égaux à 0.81(7), 0.69(7), 0.56(6) déterminent pour ce composé la formule: $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76(2)}\text{S}_5$.

Description de la structure de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_5$

La maille de la structure est représentée Fig. 1. L'environnement des atomes de lanthane est peu différent de celui observé dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Chaque atome est entouré de 8 atomes de soufre. 6 d'entre eux forment un

¹ For the list of observed and calculated structure factors, see NAPS document no. 03113 for 20 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017.

TABLEAU II

DISTANCES MOYENNES La-S (EN Å) DANS $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}_5$

	Distances	Moyennes
$\text{La}_{1.1}\text{-S}$	de 2.89 à 3.10	2.97
$\text{La}_{1.2}\text{-S}$	de 2.88 à 3.14	2.97
$\text{La}_{1.3}\text{-S}$	de 2.92 à 3.17	2.98
$\text{La}_{1.4}\text{-S}$	de 2.87 à 3.25	2.99
$\text{La}_{2.1}\text{-S}$	de 2.84 à 3.20	3.00
$\text{La}_{2.2}\text{-S}$	de 2.95 à 3.04	3.00
$\text{La}_{2.3}\text{-S}$	de 2.93 à 3.12	2.99
$\text{La}_{2.4}\text{-S}$	de 2.89 à 3.06	2.99

prisme droit à base triangulaire 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 données dans le Tableau II.

Un 9ème atome de soufre placé devant la 3ème face du prisme droit, est à une distance de l'atome de lanthane toujours supérieure à 3.71 Å, trop grande pour admettre une liaison.

Par contre l'environnement des atomes de fer est souvent modifié. En effet, sur les 8 chaînes doubles de la maille, 6 contiennent des sites de fer partiellement lacunaires. Les lacunes sont ordonnées dans le plan **b-c**, mais elles sont désordonnées dans la direction **a** des chaînes (Fig. 1):

—2 chaînes sont partiellement lacunaires sur le site tétraédrique,

—4 sur le site octaédrique.

TABLEAU III

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

Site octaédrique	Multiplécité	Site tétraédrique	Multiplécité
$\text{Fe}_1\text{-S}_1 = 2.67(1)$	2	$\text{Fe}_2\text{-S}_1 = 2.37(1)$	1
$\text{Fe}_1\text{-S}_2 = 2.57(1)$	2	$\text{Fe}_2\text{-S}_4 = 2.31(1)$	1
$\text{Fe}_1\text{-S}_3 = 2.45(1)$	1	$\text{Fe}_2\text{-S}_5 = 2.30(2)$	2
$\text{Fe}_1\text{-S}_5 = 2.61(2)$	1		
Moyenne: 2.59		Moyenne: 2.32	
Distance $\text{Fe}_1\text{-Fe}_2 = 3.10(1)$			

^a Écart-type entre parenthèses.

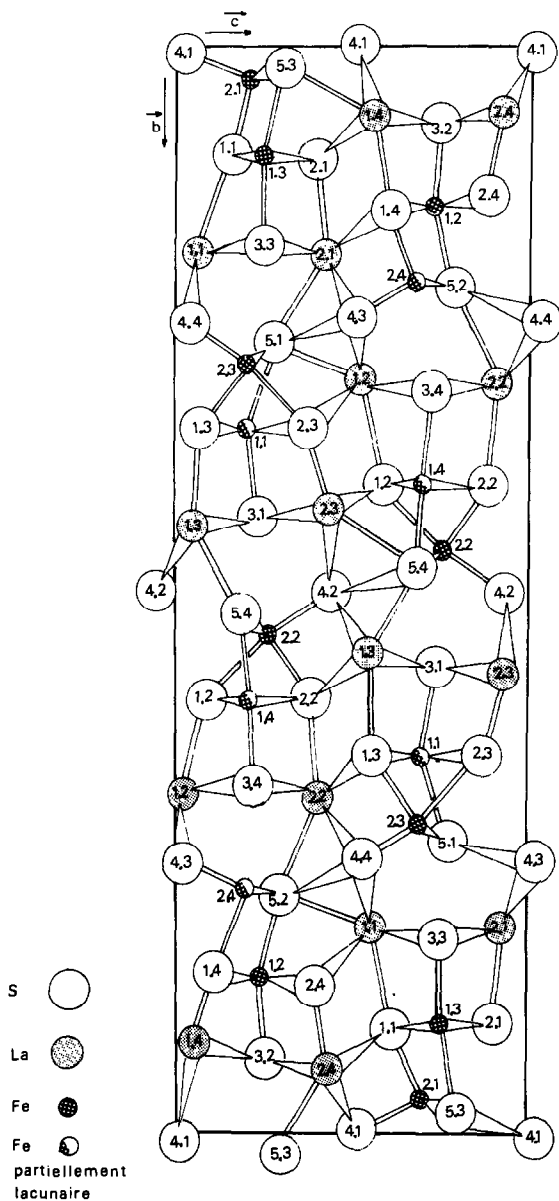


FIG. 1. Projection dans le plan bc de la maille de $\text{La}_2\text{Fe}_{1.76}\text{S}$. Les atomes sont en $x = 0$ ou $x = \frac{1}{2}$.

Pour les deux chaînes non lacunaires ($\text{Fe}_{1.3}-\text{Fe}_{2.1}$) l'environnement des atomes de fer est très comparable à celui observé dans le composé stoechiométrique $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Le Tableau IV donne les distances Fe-S à l'intérieur du site octaédrique et tétraédrique. Les distances énumérées dans ce tableau et les

suiuants devant être comparées aux distances homologues dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. Le Tableau III rappelle les valeurs de ces dernières.

On remarque que la distance $\text{Fe}_{1.3}-\text{Fe}_{2.1}$ est comparable à son homologue dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (3.10 Å), et que les sites octaédriques et tétraédriques sont toujours bien individualisés. La structure de la chaîne correspondante n'est pas modifiée.

Pour les chaînes $\text{Fe}_{1.2}-\text{Fe}_{2.4}$ partiellement lacunaires sur le site tétraédrique $\text{Fe}_{2.4}$ (taux d'occupation = 0.56), les distances Fe-S à l'intérieur des deux types de sites sont données dans le Tableau V.

La distance des 2 atomes de fer des 2 types de sites est presque égale à celle observée dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$. La comparaison des distances Fe-S des Tableaux III et V montre que la géométrie de cette chaîne est très voisine de celle des chaînes de $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$.

Les déformations les plus notables sont enregistrées dans les chaînes $\text{Fe}_{1.1}-\text{Fe}_{2.3}$ et $\text{Fe}_{1.4}-\text{Fe}_{2.2}$, partiellement lacunaires sur le site octaédrique. Les distances Fe-S données dans chaque chaîne pour les deux types de sites (Tableaux VI et VII), doivent être comparées aux valeurs homologues du Tableau III.

Dans chaque cas, le site octaédrique est peu modifié, mais le site tétraédrique à l'origine, est très déformé. On observe en effet un net rapprochement des atomes $\text{Fe}_{\text{oct}}-\text{Fe}_{\text{tetra}}$ (2.75 et 2.85 Å au lieu de 3.10 Å pour la distance équivalente dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$). Ceci induit pour l'atome en site "tétraédrique" associé, l'établissement d'une cinquième liaison Fe-S avec un atome de soufre de l'octaèdre Fe-6S. Dans la chaîne $\text{Fe}_{1.1}-\text{Fe}_{2.3}$, la liaison supplémentaire s'établit avec $\text{S}_{2.3}$ (2.52 Å au lieu de 3.25 Å pour la distance Fe_1-S_2 dans $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ et 3.21 Å dans la chaîne non lacunaire).

Dans la chaîne $\text{Fe}_{1.4}-\text{Fe}_{2.2}$, le site "tétraédrique" est accolé au site octaédrique par l'arête $\text{S}_{2.2}-\text{S}_{5.4}$, au lieu de l'arête S_1-S_5 dans les autres cas. Dans cette situation d'inversion, la liaison supplémentaire s'établit entre $\text{Fe}_{2.2}$ et $\text{S}_{1.2}$ (2.71 Å). Dans les deux cas de chaînes partiellement lacunaires sur le site octaédrique

TABLEAU IV

DISTANCES Fe-S DANS LES CHAINES NON LACUNAIRES ($\text{Fe}_{1,3}$ - $\text{Fe}_{2,1}$) EN Å^a

Site octaédrique	Multiplicité	Site tétraédrique	Multiplicité
$\text{Fe}_{1,3}$ - $\text{S}_{1,1}$ = 2.66(1)	2	$\text{Fe}_{2,1}$ - $\text{S}_{1,1}$ = 2.27(2)	1
$\text{Fe}_{1,3}$ - $\text{S}_{2,1}$ = 2.61(1)	2	$\text{Fe}_{2,1}$ - $\text{S}_{4,1}$ = 2.23(2)	1
$\text{Fe}_{1,3}$ - $\text{S}_{3,3}$ = 2.56(2)	1	$\text{Fe}_{2,1}$ - $\text{S}_{5,3}$ = 2.32(1)	2
$\text{Fe}_{1,3}$ - $\text{S}_{5,3}$ = 2.72(3)	1		
Moyenne: 2.64		Moyenne: 2.29	

$$\text{Fe}_{1,3}-\text{Fe}_{2,1} = 3.02(2)$$

^a Écart-type entre parenthèses.

TABLEAU V

DISTANCES (EN Å) Fe-S À L'INTÉRIEUR DE CHAQUE SOUS-CHAÎNE DE LA CHAÎNE $\text{Fe}_{1,2}$ - $\text{Fe}_{2,4}$ ^a

Site octaédrique	Multiplicité	Site tétraédrique	Multiplicité
$\text{Fe}_{1,2}$ - $\text{S}_{1,4}$ = 2.65(2)	2	$\text{Fe}_{2,4}$ - $\text{S}_{1,4}$ = 2.57(3)	1
$\text{Fe}_{1,2}$ - $\text{S}_{2,4}$ = 2.58(1)	2	$\text{Fe}_{2,4}$ - $\text{S}_{4,3}$ = 2.34(2)	1
$\text{Fe}_{1,2}$ - $\text{S}_{3,2}$ = 2.44(2)	1	$\text{Fe}_{2,4}$ - $\text{S}_{5,2}$ = 2.27(1)	2
$\text{Fe}_{1,2}$ - $\text{S}_{5,2}$ = 2.53(1)	1		
Moyenne: 2.57		Moyenne: 2.36	

$$\text{Fe}_{1,2}-\text{Fe}_{2,4} = 3.12(3)$$

^a Taux d'occupation atomique de $\text{Fe}_{2,4}$ = 0.56). Écart-type entre parenthèses.

TABLEAU VI

DISTANCES Fe-S À L'INTÉRIEUR DE CHAQUE SOUS-CHAÎNE DE LA CHAÎNE $\text{Fe}_{1,1}$ - $\text{Fe}_{2,3}$ (EN Å)^a

Site octaédrique	Multiplicité	Site tétraédrique	Multiplicité
$\text{Fe}_{1,1}$ - $\text{S}_{1,3}$ = 2.64(1)	2	$\text{Fe}_{2,3}$ - $\text{S}_{1,3}$ = 2.44(2)	1
$\text{Fe}_{1,1}$ - $\text{S}_{2,3}$ = 2.60(1)	2	$\text{Fe}_{2,3}$ - $\text{S}_{4,4}$ = 2.54(1)	1
$\text{Fe}_{1,1}$ - $\text{S}_{3,1}$ = 2.42(3)	1	$\text{Fe}_{2,3}$ - $\text{S}_{5,1}$ = 2.30(2)	2
$\text{Fe}_{1,1}$ - $\text{S}_{5,1}$ = 2.81(2)	1	de plus:	
		$\text{Fe}_{2,3}$ - $\text{S}_{2,3}$ = 2.52(2)	1
Moyenne: 2.62		Moyenne: 2.42	

$$\text{Fe}_{1,1}-\text{Fe}_{2,3} = 2.75(2)$$

^a Écart-type entre parenthèses. Taux d'occupation atomique de $\text{F}_{1,1}$ = 0.81.

on observe donc une modification de la coordinance de l'atome de fer non lacunaire associé (Fig. 2b). Les 5 atomes de soufre qui le coordinent forment une bipyramide partageant

2 faces triangulaires avec les 2 octaèdres $\text{Fe}-6\text{S}$ associés.

Ces faces sont formées par les atomes issus de S_1 , S_2 , S_5 .

TABLEAU VII
DISTANCES Fe-S (EN Å) À L'INTÉRIEUR DE CHAQUE SOUS-CHAÎNE DE LA
CHAÎNE $\text{Fe}_{1,4}\text{-Fe}_{2,2}$ ^a

Site octaédrique	Multiplicité	Site tétraédrique	Multiplicité
$\text{Fe}_{1,4}\text{-S}_{1,2} = 2.52(2)$	2	$\text{Fe}_{2,2}\text{-S}_{2,2} = 2.45(2)$	1
$\text{Fe}_{1,4}\text{-S}_{2,2} = 2.70(2)$	2	$\text{Fe}_{2,2}\text{-S}_{4,2} = 2.51(2)$	1
$\text{Fe}_{1,4}\text{-S}_{3,4} = 2.43(3)$	1	$\text{Fe}_{2,2}\text{-S}_{5,4} = 2.27(2)$	2
$\text{Fe}_{1,4}\text{-S}_{5,4} = 2.64(3)$	1	de plus:	
Moyenne: 2.59		$\text{Fe}_{2,2}\text{-S}_{1,2} = 2.71(2)$	1
		Moyenne: 2.44	
$\text{Fe}_{1,4}\text{-Fe}_{2,2} = 2.85(2)$			

^a Écart-type entre parenthèses. Taux d'occupation atomique de $\text{Fe}_{1,4} = 0.69$.

Après la description des structures de $\text{La}_2\text{Fe}_{1,87}\text{S}_5$ et $\text{La}_2\text{Fe}_{1,76}\text{S}_5$, on remarque que l'introduction de lacunes sur des sites de fer, dans les composés $\text{La}_2\text{Fe}_{2-x}\text{S}_5$, conduit aux observations générales suivantes:

—parallèlement à la direction des chaînes doubles d'atomes de fer, les lacunes sont désordonnées.

—Dans une chaîne, un seul site, octaédrique ou tétraédrique se vide à la fois.

—Par comparaison avec les chaînes du composé stoechiométrique $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$, on observe que les chaînes non lacunaires ou partiellement lacunaires sur le site tétraédrique (même si le taux de lacunes est fort (0.44 dans $\text{La}_2\text{Fe}_{1,76}\text{S}_5$)), sont très peu déformées.

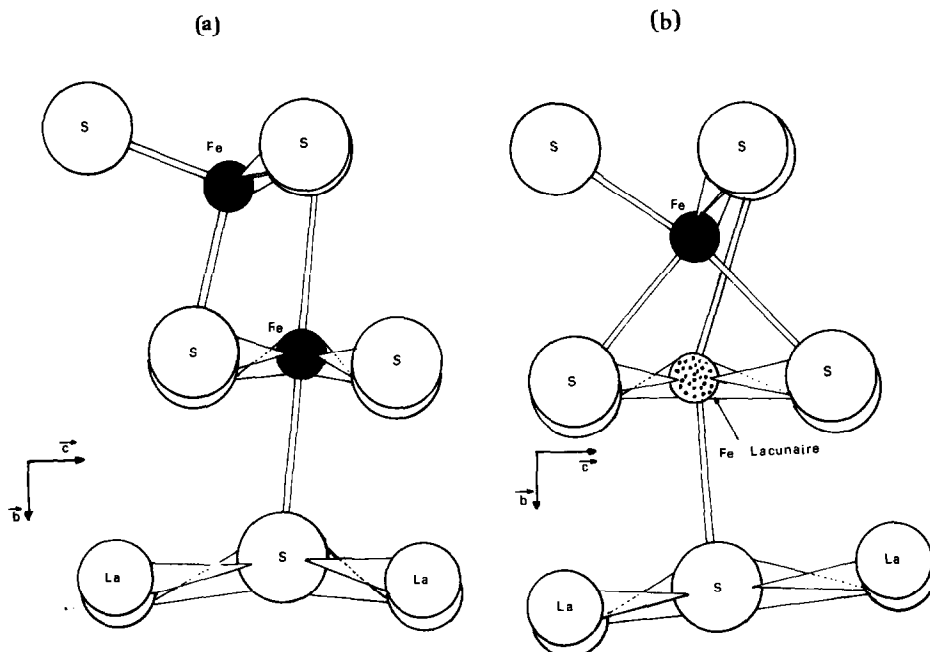


FIG. 2. Projection dans le plan *bc* du motif élémentaire des chaînes d'atomes de fer. (a) chaînes "classiques" non lacunaires. (b) chaînes "tunnel" déformées lorsqu'un site octaédrique est partiellement lacunaire.

Les seules modifications notables de la géométrie des chaînes sont observées dans le cas où elles sont partiellement lacunaires sur un site de fer octaédrique. Dans chaque cas les atomes $\text{Fe}_{\text{oct}}-\text{Fe}_{\text{tetra}}$ se rapprochent nettement (distance de 2.75 à 2.85 Å) ce qui implique un recouvrement des orbitales d. Ce rapprochement modifie totalement le site "tétraédrique" associé. L'atome Fe_{tetra} pénètre dans le site octaédrique et établit une cinquième liaison Fe-S avec un atome de ce site. On est alors conduit à décrire les chaînes correspondantes

comme un tunnel infini d'atomes de soufre, parallèle à l'axe **a**, avec en son centre, une chaîne d'atomes de fer très voisins les uns des autres (Fig. 2).

References

1. F. BESREST ET G. COLLIN. *J. Solid State Chem.* **21**, 161 (1977).
2. G. COLLIN, E. BARTHELEMY, ET O. GOROCHOV. *C. R. Acad. Sci. Paris. C* **227**, 775 (1973).
3. D. T. CROMER ET J. L. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).