

## Etude Structurale de Combinaisons Sulfurées et Sélénées du Molybdène. V. Structures Cristallines de Phases $M_xMo_3S_4$ (M= Ni, Co, Fe)

PAR JOSEPH GUILLEVIC, ODILE BARS ET DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

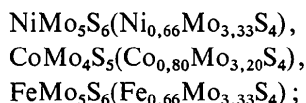
(Reçu le 2 juillet 1975, accepté le 3 octobre 1975)

$M_xMo_3S_4$  compounds (M = Ni, Co, Fe) are isostructural with  $NiMo_3S_4$ . The structures were refined by full-matrix least-squares calculations to  $R=0.042$  ( $Ni_{0.70}Mo_3S_4$ ),  $R=0.038$  ( $Co_{0.80}Mo_3S_4$ ) and  $R=0.030$  ( $Fe_{0.66}Mo_3S_4$ ). Another description of the M atom arrangement is given.

### Introduction

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'article I de cette série (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973), les phases sulfurées correspondant aux éléments Ni, Co, Fe sont des solutions solides, de formules  $MMo_nS_{n+1}$  (Chevrel, Sergent & Prigent, 1971) ou  $M_xMo_{3+y}S_4$  (Chevrel, 1974).

Dans l'article III, nous avons rendu compte de la structure cristalline de  $NiMo_3S_4$  (Guillevic, Bars & Grandjean, 1973). Nous avons entrepris l'étude de trois autres phases de formules chimiques respectives:



les résultats de cette étude sont exposés dans le présent article.

### Partie expérimentale

#### Données cristallographiques

Des monocristaux relatifs à ces trois phases ont été obtenus par méthode de transport en phase gazeuse, l'agent servant au transport étant l'iode ou  $MoCl_2$ .

Tableau 1. *Données cristallographiques et caractéristiques des enregistrements*

Les écarts types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses.

	$Ni_xMo_3S_4$	$Co_xMo_3S_4$	$Fe_xMo_3S_4$
$a$ (Å)	6,444 (1)	6,483 (2)	6,497 (1)
$\alpha$ (°)	94,68 (2)	95,28 (4)	94,78 (2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	265	268,8	271
$D_m$ (g cm <sup>-3</sup> )	5,83	5,74	5,66
$D_x$ (g cm <sup>-3</sup> )	5,73	5,72	5,54
$Z$	2	2	2
Cristal utilisé	Sphère $R=0,055$ mm ( $\mu R=0,58$ )	Sphère $R=0,209$ mm ( $\mu R=2,2$ )	Sphère $R=0,032$ mm ( $\mu R=0,31$ )
Radiation utilisée	Mo $K\alpha$ (monochromateur)	Mo $K\alpha$ (monochromateur)	Mo $K\alpha$ (monochromateur)
Angle de balayage (en $\frac{1}{100}^\circ$ )	$S=120+20 \text{ tg } \theta$	$S=80+30 \text{ tg } \theta$	$S=120+50 \text{ tg } \theta$
Ouverture du compteur (en $\frac{1}{100}$ mm)	$S=8+5 \text{ tg } \theta$	$S=300+90 \text{ tg } \theta$	$S=300+50 \text{ tg } \theta$
Nombre de réflexions mesurées	3866	5016	4789
Nombre de réflexions conservées	3547 ( $k=0,5$ )	4255 ( $k=2$ )	4373 ( $k=2$ )
Nombre de réflexions indépendantes	1410	1375	1231
Nombre de paramètres affinés	32	33	32
Valeur finale du $R$	0,042	0,038	0,030
Valeur finale du $R_H$	0,051	0,044	0,032

Tableau 2. *Paramètres atomiques de  $Ni_{0.70}Mo_3S_4$*

Les écarts types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de la forme:  $\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ .

	$x$ ( $\times 10^5$ )	$y$ ( $\times 10^5$ )	$z$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{11}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{22}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{33}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{12}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{13}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{23}$ ( $\times 10^5$ )	$B_{eq}$
Mo(1)	21599 (4)	40478 (4)	54343 (4)	343 (5)	359 (5)	361 (5)	45 (3)	41 (3)	48 (3)	0,58
S(1)	37666 (13)	13442 (13)	72647 (13)	576 (14)	406 (14)	554 (14)	47 (10)	123 (10)	75 (10)	0,83
S(2)	19778 (13)	19778 (13)	19778 (13)	485 (9)	485 (9)	485 (9)	-7 (10)	-7 (10)	-7 (10)	0,81
	( $\times 10^4$ )	( $\times 10^4$ )	( $\times 10^4$ )							
Ni(1)	558 (8)	831 (8)	8334 (8)	$B=1,71$ (6)						
Ni(2)	134 (10)	3469 (10)	9418 (10)	$B=1,76$ (8)						

Ces composés cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe de Laue  $\bar{3}$ ), leur groupe spatial

étant  $R\bar{3}$ ; leurs données cristallographiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

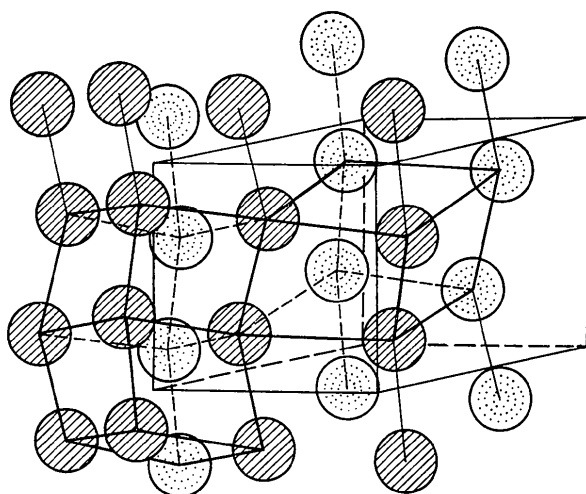
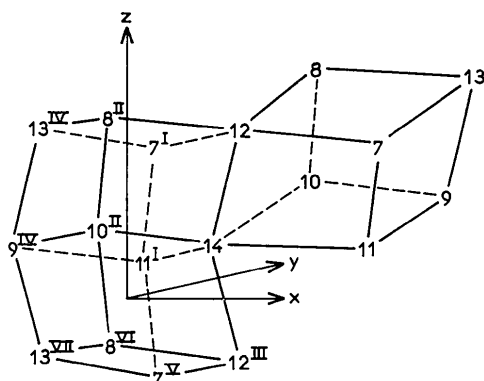


Fig. 1. Réseau de soufre. Les numéros des atomes correspondent à ceux utilisés dans les tableaux de distances, angles et plans moyens.

### Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à l'aide de monocristaux de forme cubique, assimilés, en 1ère approximation, à des sphères. Les caractéristiques techniques des enregistrements figurent dans le Tableau 1. Seules ont été conservées les intensités répondant au critère  $\sigma(I)/I < k$  (Bars *et al.*, 1973). Les corrections d'absorption n'ont été effectuées que pour la phase  $\text{CoMo}_4\text{S}_5$  ( $\mu R = 2,2$ ).

### Résolution et affinement des structures

La résolution des structures a été faite sur la base du motif  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  caractérisé dans  $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ . L'examen des trois séries différence, réalisées à ce niveau, met en évidence la répartition des atomes M sur deux sites cristallographiques de type  $6(f)$ , identiques à ceux occupés par le nickel dans  $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ . Toutefois, comme le montrent des hauteurs de pics significativement différentes, les répartitions sur ces deux sites ne sont pas équivalentes et les affinements portant sur les taux d'occupation correspondants conduisent aux résultats:

$$\begin{aligned} \tau\text{Ni}_1 &= 0,130 & \tau\text{Co}_1 &= 0,200 & \tau\text{Fe}_1 &= 0,166 \\ \tau\text{Ni}_2 &= 0,100 & \tau\text{Co}_2 &= 0,070 & \tau\text{Fe}_2 &= 0,050. \end{aligned}$$

Par conséquent, en considérant un intervalle de  $2\sigma$ , les valeurs limites de  $x$ , relatives à la formulation  $\text{M}_x\text{Mo}_{3+y}\text{S}_4$ , sont les suivantes:

$$0,65 < x_{\text{Ni}} < 0,73 \quad 0,77 < x_{\text{Co}} < 0,85 \quad 0,63 < x_{\text{Fe}} < 0,67.$$

A ce stade ultime de l'affinement, les séries différence que nous avons réalisées n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à  $0,5 \text{ \AA}^{-3}$ . Nous avons donc

Tableau 3. Paramètres atomiques de  $\text{Co}_{0,80}\text{Mo}_3\text{S}_4$

	$x$ ( $\times 10^5$ )	$y$ ( $\times 10^5$ )	$z$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{11}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{22}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{33}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{12}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{13}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{23}$ ( $\times 10^5$ )	$B_{\text{eq}}$
Mo(1)	21939 (4)	40595 (4)	54190 (4)	356 (5)	368 (5)	379 (5)	21 (3)	18 (3)	26 (3)	0,61
S(1)	37430 (12)	13434 (11)	72378 (12)	617 (12)	403 (11)	577 (12)	13 (9)	107 (9)	53 (9)	0,88
S(2)	20023 (13)	20023 (13)	20023 (13)	610 (9)	610 (9)	610 (9)	-68 (10)	-68 (10)	-68 (10)	1,05
	( $\times 10^4$ )	( $\times 10^4$ )	( $\times 10^4$ )							
Co(1)	536 (5)	895 (5)	8562 (5)	$B = 1,88$ (4)						
Co(2)	155 (14)	3479 (14)	9480 (14)	$B = 1,75$ (10)						

Tableau 4. Paramètres atomiques de  $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$

	$x$ ( $\times 10^5$ )	$y$ ( $\times 10^5$ )	$z$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{11}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{22}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{33}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{12}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{13}$ ( $\times 10^5$ )	$\beta_{23}$ ( $\times 10^5$ )	$B_{\text{eq}}$
Mo(1)	22029 (4)	40764 (4)	54415 (4)	280 (4)	275 (4)	284 (4)	24 (3)	13 (3)	21 (3)	0,47
S(1)	37418 (12)	13370 (11)	72546 (12)	538 (14)	331 (12)	491 (13)	29 (10)	91 (11)	47 (10)	0,75
S(2)	20527 (12)	20527 (12)	20527 (12)	512 (10)	512 (10)	512 (10)	-57 (11)	-57 (11)	-57 (11)	0,88
	( $\times 10^4$ )	( $\times 10^4$ )	( $\times 10^4$ )							
Fe(1)	526 (6)	768 (6)	8706 (6)	$B = 1,89$ (5)						
Fe(2)	380 (20)	3392 (20)	9459 (20)	$B = 2,15$ (19)						

Tableau 5. Distances et angles

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	Ni <sub>0,70</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Co <sub>0,80</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Fe <sub>0,66</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Mo(1)–Mo(2)	2,698 (1) Å	2,687 (1) Å	2,693 (1) Å
Mo(1)–Mo(5)	2,766 (1)	2,733 (1)	2,732 (1)
Mo(1)–Mo(4 <sup>I</sup> )	3,160 (1)	3,217 (1)	3,221 (1)
S(8)–S(12)	3,339 (2)	3,367 (2)	3,382 (2)
S(14)–S(12)	3,573 (1)	3,553 (1)	3,546 (1)
S(14)–S(12 <sup>III</sup> )	3,341 (1)	3,389 (1)	3,399 (1)
S(12 <sup>III</sup> )–S(8 <sup>VI</sup> )	3,509 (2)	3,522 (2)	3,520 (2)
Mo(1)–S(8)	2,396 (1)	2,404 (1)	2,411 (1)
Mo(1)–S(10)	2,485 (1)	2,498 (1)	2,504 (1)
Mo(1)–S(12)	2,435 (1)	2,447 (1)	2,454 (1)
Mo(1)–S(14)	2,490 (1)	2,465 (1)	2,459 (1)
Mo(1)–S(7 <sup>I</sup> )	2,455 (1)	2,494 (1)	2,503 (1)
M(23)–M(22 <sup>II</sup> )	3,549 (18)	3,552 (26)	3,407 (38)
M(23)–M(24 <sup>II</sup> )	2,903 (16)	2,940 (24)	2,961 (34)
M(23)–M(26)	2,079 (18)	2,059 (24)	2,256 (36)
Mo(1)–Mo(2)–Mo(3)	60,00 (0)°	60,00 (0)°	60,00 (0)°
Mo(1)–Mo(2)–Mo(6)	60,81 (3)	60,56 (3)	60,46 (3)
Mo(4)–Mo(2)–Mo(6)	58,38 (3)	58,89 (3)	59,07 (3)
S(10)–S(14)–S(12)	86,28 (6)	87,60 (4)	88,08 (4)
S(14)–S(12)–S(8)	89,70 (6)	89,20 (4)	89,10 (4)
S(12)–S(8)–S(10)	94,05 (6)	93,84 (6)	93,58 (6)
S(10 <sup>II</sup> )–S(14)–S(12 <sup>III</sup> )	107,64 (4)	107,31 (4)	106,10 (4)
S(14)–S(12 <sup>III</sup> )–S(8 <sup>VI</sup> )	75,72 (4)	75,39 (4)	76,34 (4)
S(12 <sup>III</sup> )–S(8 <sup>VI</sup> )–S(10 <sup>II</sup> )	100,46 (6)	101,61 (6)	101,00 (6)
S(12)–S(14)–S(12 <sup>III</sup> )	137,47 (4)	138,07 (4)	138,63 (4)
S(8 <sup>II</sup> )–S(10 <sup>II</sup> )–S(8 <sup>VI</sup> )	140,42 (6)	140,44 (6)	140,56 (6)

Désignation des atomes: Le premier chiffre suivant le symbole chimique a été attribué à chaque atome en fonction des opérations de symétrie du groupe R $\bar{3}$  et dans l'ordre suivant:

	xyz	yzx	zxy	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	$\bar{y}\bar{z}\bar{x}$	$\bar{z}\bar{x}\bar{y}$
Mo(1)	1	2	3	4	5	6
S(1)	12	10	11	9	7	8
S(2)	14 (xxx)			13 ( $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ )		
M(1)	15	16	17	18	19	20
M(2)	21	22	23	24	25	26

Le chiffre romain est relatif aux translations selon:

[100]	[010]	[001]	[110]	[101]	[011]	[111]
I	II	III	IV	V	VI	VII

Tableau 6. Plans moyens

Composés	Equation du plan défini par les atomes S(9 <sup>IV</sup> )–S(10 <sup>II</sup> )–S(11 <sup>I</sup> )–S(14)	Distances des atomes au plan (Å)			
		Ni <sub>0,70</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	0,058X–0,303Y–0,951Z+1,572=0	S(9 <sup>IV</sup> )	0,070
		S(10 <sup>II</sup> )	–0,075	Ni(23)	–0,538
		S(11 <sup>I</sup> )	–0,075		
		S(14)	0,080		
Co <sub>0,80</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	0,059X–0,297Y–0,953Z+1,582=0	S(9 <sup>IV</sup> )	0,054	Co(18 <sup>II</sup> )	0,879
		S(10 <sup>II</sup> )	–0,057	Co(23)	–0,542
		S(11 <sup>I</sup> )	–0,057		
		S(14)	0,074		
Fe <sub>0,66</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	0,067X–0,296Y–0,953Z+1,601=0	S(9 <sup>VI</sup> )	0,050	Fe(18 <sup>II</sup> )	0,951
		S(10 <sup>II</sup> )	–0,052	Fe(23)	–0,534
		S(11 <sup>I</sup> )	–0,052		
		S(14)	0,057		
Composés	Equation du plan défini par les atomes M(15 <sup>III</sup> )–M(16 <sup>II</sup> )–M(17)– M(18 <sup>II</sup> )–M(19 <sup>III</sup> )–M(20 <sup>VI</sup> )	Distances des atomes au plan (Å)			
		Ni <sub>0,70</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	–0,528X–0,573Y–0,623Z=0	Ni(15 <sup>III</sup> )	0,094
		Ni(16 <sup>II</sup> )	0,094	Ni(19 <sup>III</sup> )	–0,094
		Ni(17)	0,094	Ni(20 <sup>VI</sup> )	–0,094
Co <sub>0,80</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	–0,522X–0,573Y–0,633Z=0	Co(15 <sup>III</sup> )	0,002	Co(18 <sup>II</sup> )	–0,002
		Co(16 <sup>II</sup> )	0,002	Co(19 <sup>III</sup> )	–0,002
		Co(17)	0,002	Co(20 <sup>VI</sup> )	–0,002
Fe <sub>0,66</sub> Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	–0,527X–0,573Y–0,628Z=0	Fe(15 <sup>III</sup> )	0,0	Fe(18 <sup>II</sup> )	0,0
		Fe(16 <sup>II</sup> )	0,0	Fe(19 <sup>III</sup> )	0,0
		Fe(17)	0,0	Fe(20 <sup>VI</sup> )	0,0

attribué aux monocristaux des trois phases étudiées les compositions:  $\text{Ni}_{0,70}\text{Mo}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Co}_{0,80}\text{Mo}_3\text{S}_4$ , et  $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$ .

Il apparaît ainsi une différence entre ces compositions et celles données par les formules chimiques; en effet, si nous retrouvons bien les mêmes valeurs pour  $x$ , nous n'avons pu par contre mettre en évidence un excès de molybdène (pas plus d'ailleurs qu'un défaut en soufre).

Ces résultats relatifs aux phases sulfurées ternaires nous ont conduit à leur attribuer une 'formule structurale' de type  $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$  identique à celle des phases sélénées ternaires (Sergent & Chevrel, 1973).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique de ces trois composés figurent dans les Tableaux 2, 3 et 4.\*

### Description et discussion des structures

Nous retrouvons, dans ces trois structures, les caractères principaux mis en évidence dans  $\text{NiMo}_3\text{S}_4$ , c'est à dire:

\* Les listes des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication Nos. SUP 31432: 5 pp., 31433: 5 pp., et 31434: 5 pp., pour  $\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$  et  $\text{Fe}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$  respectivement). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

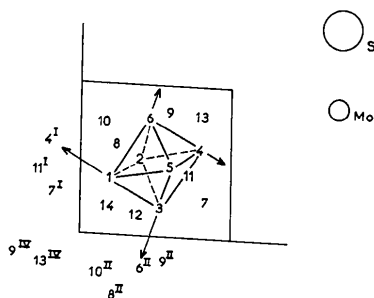
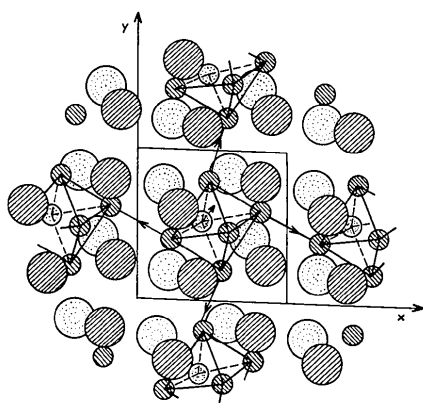


Fig. 2. Disposition des clusters  $\text{Mo}_6$  - projection de la structure sur le plan  $(xy)$ .

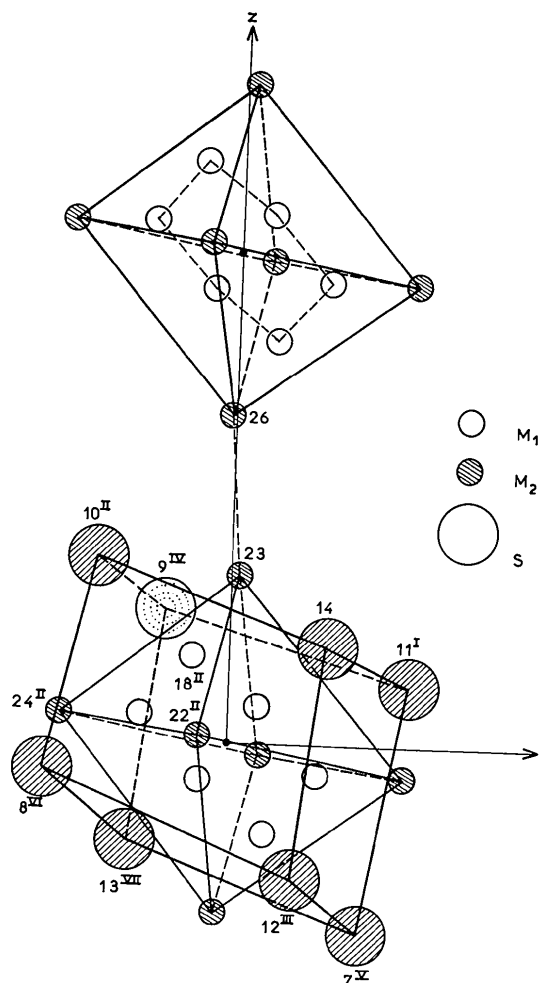


Fig. 3. Disposition des atomes M dans le tunnel centré sur  $x=0$ ,  $y=0$ .

(1) la disposition des atomes de soufre selon des chaînes en zig-zag se développant parallèlement aux trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  (Fig. 1),

(2) la disposition des atomes de molybdène sous forme de clusters  $\text{Mo}_6$  occupant les tunnels centrés sur  $x=\frac{1}{2}$ ,  $y=\frac{1}{2}$  (Fig. 2),

(3) la distribution pratiquement continue des atomes M le long des tunnels centrés sur  $x=0$ ,  $y=0$ .

Toutefois, la disposition de ces atomes M peut être décrite d'une manière plus précise. Si nous considérons en effet le pseudo-cube de soufre, de symétrie  $D_{3d}$ , centré sur l'origine, nous constatons (Fig. 3) que les atomes M se répartissent suivant: (a) six atomes, notés  $\text{M}_1$ , localisés au centre du cube, autour de l'origine; ils forment un 'hexagone' dont le plan moyen passe par l'origine et est perpendiculaire à l'axe ternaire (Tableau 6), (b) six atomes, notés  $\text{M}_2$ , occupant approximativement les milieux des faces du cube; ils forment ainsi des 'clusters'  $\text{M}_6$  de symétrie  $D_{3d}$ , comparables aux clusters  $\text{Mo}_6$ , et reliés entre eux,

parallèlement aux axes cristallographiques, par des liaisons M-M.

Il faut également remarquer que, pris individuellement, chaque atome M est entouré par quatre atomes de soufre, la longueur moyenne de la liaison M-S étant de 2,34 Å (Tableau 5).

En conclusion, l'étude de ces trois composés nous a conduit à leur attribuer une formule structurale de type  $M_xMo_3S_4$ , identique à celle des phases sélénées ternaires. Elle nous a aussi permis de préciser la disposition des atomes M à l'intérieur du tunnel et surtout, de montrer que l'occupation des sites cristallographiques dépendait de la nature de l'atome M. Dans un prochain article, nous comparerons l'en-

semble des résultats relatifs aux phases sulfurées et sélénées ternaires du molybdène.

#### Références

- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 48-57.  
 CHEVREL, R. (1974). Thèse, Rennes.  
 CHEVREL, R., SERGENT, M. & PRIGENT, J. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 515-519.  
 GUILLEVIC, J., BARS, O. & GRANDJEAN, D. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 158-162.  
 SERGENT, M. & CHEVREL, R. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 433-437.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 1342

### Etude Structurale de Combinaisons Sulfurées et Sélénées du Molybdène.

#### VI. Structures Cristallines de $Pb_xMo_3S_4$ et de $Pb_xMo_3Se_4$

PAR JOSEPH GUILLEVIC, HERVÉ LESTRAT ET DANIEL GRANDJEAN

*Laboratoire de Cristalchimie, Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

(Reçu le 2 juillet 1975, accepté le 6 octobre 1975)

Crystals of  $Pb_xMo_3S_4$  and  $Pb_xMo_3Se_4$  are rhombohedral, space group  $R\bar{3}$ , with two formula units per unit cell. The structures were refined to  $R=0.057$  for  $Pb_{0.46}Mo_3S_4$  and  $R=0.049$  for  $Pb_{0.50}Mo_3Se_4$ . The two compounds are isostructural: Mo and X atoms (X=S, Se) have the same arrangement as in  $M_xMo_3S_4$  compounds (M=Ni, Co, Fe), whereas the Pb atom is localized at the cell origin.

#### Introduction

Dans les articles précédents (Guillevic, Bars & Grandjean, 1973; Bars, Guillevic & Grandjean, 1973a; Guillevic, Bars & Grandjean, 1976), nous avons décrit les structures de quelques phases de formules  $M_xMo_3S_4$  et  $M_xMo_3Se_4$  dans lesquelles l'élément M est un petit cation (Ni, Co, Fe). Nous nous sommes ensuite intéressés à des composés du même type comportant un gros cation; dans ce cas, en effet, les phases obtenues sont de composition définie et non des solutions solides comme précédemment. Ainsi la phase sélénée  $Pb_xMo_3Se_4$  ne serait définie que pour  $x \neq 0,60$  (Sergent & Chevrel, 1973) et la phase sulfurée  $PbMo_nS_{n+1}$  pour la valeur  $n=6$  (Chevrel, Sergent & Prigent, 1971). Le présent article rend compte de la structure cristalline de ces deux composés.

#### Partie expérimentale

##### Données cristallographiques

Des monocristaux de ces deux composés ont été obtenus par la méthode des fondants, le fondant utilisé étant respectivement PbS et PbSe. Ils cristallisent dans le système rhomboédrique, leur groupe spatial étant  $R\bar{3}$ . Leurs données cristallographiques figurent dans le Tableau 1.

##### Enregistrement des intensités

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à l'aide de monocristaux de forme cubique, assimilés en première approximation à des sphères. Les caractéristiques techniques des enregistrements sont indiquées dans le Tableau 1.

Les corrections d'absorption ont été effectuées dans les deux cas.

##### Résolution et affinement des structures

Elles ont été résolues sur la base du motif  $Mo_6X_8$  (X=Se ou S) mis en évidence dans les structures précédentes, l'atome de plomb se localisant à l'origine de la maille.

L'affinement de la structure de la phase sélénée a été réalisée avec un taux d'occupation du plomb égal à 1. La série différence effectuée à ce niveau n'ayant pas fait apparaître de pics positifs supérieurs à 0,5 e Å<sup>-3</sup>, nous avons admis pour le cristal étudié la formulation  $Pb_{0,5}Mo_3Se_4$ .

En ce qui concerne la phase sulfurée, des affinements des taux d'occupation respectifs des atomes de plomb et de soufre ont été réalisés, le groupement  $Mo_6$  étant conservé. Ces affinements ont permis de fixer à 0,92 le taux d'occupation du plomb à l'origine mais n'ont pas