

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 $0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, 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

mis en évidence de défaut en soufre. Après examen d'une ultime série différence nous avons donc attribué au cristal étudié la formule chimique $Pb_{0,46}Mo_3S_4$.

Les 'formules structurales' de ces deux phases de composition définie sont donc semblables à celles des solutions solides $M_xMo_3X_4$ ($X=Se$ ou S).

Les Tableaux 2 et 3 donnent les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique, le Tableau 4 les longueurs de liaison, et le Tableau 5 les plans moyens.*

* Les listes des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication Nos. SUP 31435: 4 pp., et SUP 31436: 5 pp., pour $Pb_xMo_3Se_4$ et $Pb_xMo_3S_4$ 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.

Description et comparaison des deux structures

Nous retrouvons dans ces deux phases, au niveau des atomes de molybdène et des atomes X ($X=S$ ou Se), l'arrangement tridimensionnel décrit pour les phases $M_xMo_3X_4$ dans lesquelles M est un petit cation (Fe, Co, Ni). Une différence apparaît par contre quant à la disposition de l'élément M: distribution pratiquement continue le long du tunnel centré sur $x=0, y=0$ dans le cas des petits cations et localisation à l'origine de la maille, dans le même tunnel, dans le cas du plomb (Fig. 1). Cet atome est ainsi entouré par huit atomes X formant un cube déformé de symétrie D_{3d} ; il en résulte des longueurs de liaison Pb-X de deux types (Tableau 4): six liaisons longues Pb-X (6f) de 3,121 ($X=S$) et 3,205 Å ($X=Se$), et deux liaisons courtes Pb-X (2c) de 2,786 ($X=S$) et 2,895 Å ($X=Se$). Ces deux dernières valeurs sont notablement inférieures à celles rencon-

Tableau 1. *Données cristallographiques et caractéristiques des enregistrements*

Les écarts types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses.

	$Pb_xMo_3S_4$	$Pb_xMo_3Se_4$
a	6,544 (1) Å	6,810 (2) Å
α	89,48 (2)°	89,23 (4)°
V	280 Å ³	315,7 Å ³
D_m	6,10 g cm ⁻³	7,42 g cm ⁻³
D_x	6,06 g cm ⁻³	7,44 g cm ⁻³
Z	2	2
Cristal utilisé	Sphère $R=0,068$ mm ($\mu R=1,40$)	Sphère $R=0,060$ mm ($\mu R=2,60$)
Radiation utilisée	Mo $K\alpha$ (monochromateur)	Mo $K\alpha$ (monochromateur)
Angle de balayage (en 1/100°)	$S=110+30 \text{ tg } \theta$	$S=120+30 \text{ tg } \theta$
Ouverture du compteur (en 1/100 mm)	$S=8+5 \text{ tg } \theta$	$S=200+20 \text{ tg } \theta$
Nombre de réflexions mesurées	4595	4474
Nombre de réflexions conservées	3912 ($k=0,5$)	3965 ($k=2$)
Nombre de réflexions indépendantes	1405	813
Nombre de paramètres affinés	26	25
Valeur finale du R	0,057	0,049
Valeur finale du R_H	0,067	0,050

Tableau 2. *Paramètres atomiques de $Pb_{0,46}Mo_3S_4$ ($\times 10^5$ sauf B_{eq})*

Les écarts types sur les 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	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	22726 (6)	41624 (6)	56197 (6)	394 (7)	376 (7)	387 (7)	24 (4)	10 (4)	18 (4)	0,66
S(1)	38300 (19)	12529 (19)	74211 (19)	593 (20)	433 (19)	555 (20)	1 (14)	65 (14)	53 (13)	0,90
S(2)	24363 (19)	24363 (19)	24363 (19)	650 (15)	650 (15)	650 (15)	-105 (15)	-105 (15)	-105 (15)	1,11
Pb(1)	0	0	0	1144 (8)	1144 (8)	1144 (8)	-276 (5)	-276 (5)	-276 (5)	1,95

Tableau 3. *Paramètres atomiques de $Pb_{0,50}Mo_3Se_4$ ($\times 10^5$ sauf B_{eq})*

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	23642 (14)	42064 (14)	56089 (14)	255 (18)	257 (18)	267 (17)	-24 (13)	-9 (12)	-12 (13)	0,48
Se(1)	38189 (17)	12015 (16)	74816 (17)	457 (22)	306 (20)	401 (21)	-40 (15)	46 (16)	20 (15)	0,72
Se(2)	24223 (16)	24223 (16)	24223 (16)	509 (17)	509 (17)	509 (17)	-105 (16)	-105 (16)	-105 (16)	0,94
Pb(1)	0	0	0	1063 (15)	1063 (15)	1063 (15)	-282 (12)	-282 (12)	-282 (12)	1,96

trées dans PbS et PbSe (2,968 et 3,061 Å respectivement). La même constatation a été faite par Marezio, Dernier, Remeika, Corenzwit & Matthias (1973) lors de la détermination structurale d'une phase de composition $Pb_{0,92}Mo_6S_{7,5}$, dans laquelle les longueurs de liaison Pb-S sont respectivement de 3,117 et 2,786 Å. Cette dernière valeur ne serait pas significative, d'après ces auteurs, en raison du défaut de soufre relatif aux atomes placés sur l'axe ternaire. Or, ainsi que nous l'avons signalé précédemment, nous n'avons pu, dans notre cas, mettre en évidence un tel défaut et le raccourcissement significatif de cette liaison pourrait résulter d'une hybridation linéaire préférentielle le long de l'axe ternaire.

Bien que ces deux phases soient isostructurales, il nous a semblé intéressant de comparer les distances interatomiques et les angles de valence observés dans les deux structures. Cette étude comparative peut se résumer ainsi :

(1) Dans les clusters Mo_6 , les distances Mo-Mo intraclusters sont identiques alors que la distance Mo-Mo interclusters est plus élevée dans la phase sélénée (3,49 Å) que dans la phase sulfurée (3,26 Å).

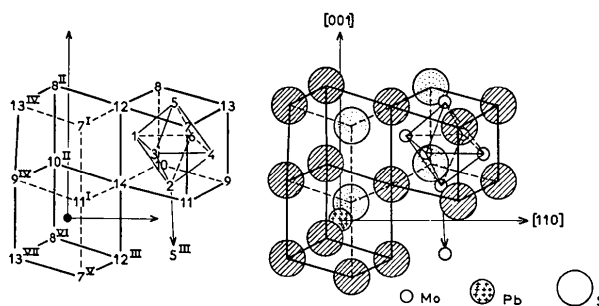


Fig. 1. Structure de $PbO_{0,46}Mo_3S_4$ - projection complète. Les numéros des atomes correspondent à ceux utilisés dans les tableaux de distances, angles et plans moyens.

Tableau 4. Distances et angles

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	$Pb_{0,46}Mo_3S_4$	$Pb_{0,5}Mo_3Se_4$		$Pb_{0,46}Mo_3S_4$	$Pb_{0,5}Mo_3Se_4$
Mo(1)—Mo(2)	2,678 (1) Å	2,697 (2) Å	Mo(1)—Mo(2)—Mo(3)	60,00 (0)°	60,00 (0)°
Mo(1)—Mo(5)	2,726 (1)	2,734 (2)	Mo(1)—Mo(2)—Mo(6)	60,59 (6)	60,44 (15)
Mo(2)—Mo(5 ^{III})	3,267 (1)	3,490 (2)	Mo(4)—Mo(2)—Mo(6)	58,82 (6)	59,11 (15)
X(8)—X(12)	3,430 (2)	3,615 (2)	X(10)—X(14)—X(12)	90,71 (10)	90,86 (8)
X(14)—X(12)	3,474 (1)	3,668 (1)	X(14)—X(12)—X(8)	88,54 (6)	88,27 (6)
X(14)—X(12 ^{III})	3,490 (1)	3,589 (1)	X(12)—X(8)—X(10)	92,20 (15)	92,59 (12)
X(12 ^{III})—X(8 ^{VI})	3,531 (2)	3,641 (2)			
			X(10 ^{II})—X(14)—X(12 ^{III})	94,98 (6)	94,61 (6)
Mo(1)—X(8)	2,453 (1)	2,574 (1)	X(14)—X(12 ^{III})—X(8 ^{VI})	85,74 (10)	86,25 (8)
Mo(1)—X(10)	2,511 (1)	2,645 (1)	X(12 ^{III})—X(8 ^{VI})—X(10 ^{II})	93,53 (9)	92,88 (9)
Mo(1)—X(12)	2,449 (1)	2,589 (1)			
Mo(1)—X(14)	2,380 (1)	2,501 (1)	X(12)—X(14)—X(12 ^{III})	139,99 (8)	139,54 (6)
Mo(1)—X(7 ^I)	2,559 (1)	2,722 (1)	X(8 ^{II})—X(10 ^{II})—X(8 ^{VI})	140,09 (8)	139,63 (6)
Pb—X(14)	2,786 (1)	2,895 (1)	X(14)—Pb—X(10 ^{II})	72,19 (3)	71,88 (3)
Pb—X(12 ^{III})	3,121 (1)	3,205 (1)	X(10 ^{II})—Pb—X(13 ^{VI})	107,81 (3)	108,12 (3)
			X(10 ^{II})—Pb—X(9 ^{IV})	68,92 (6)	69,21 (6)
			X(10 ^{II})—Pb—X(12 ^{III})	110,08 (6)	110,79 (6)

Désignation des atomes: Le premier chiffre suivant le symbole chimique est 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($\bar{x}\bar{x}\bar{x}$)		

Le chiffre romain est relatif aux translations selon: I [T00], II [0T0], III [00T], IV [TT0], V [T0T], VI [0TT], VII [TTT].

Tableau 5. Plans moyens

	Equation du plan défini par les atomes X(8)—X(10)—X(12)—X(14)	Distances des atomes au plan (Å)	Equation du plan défini par les atomes X(8 ^{VI})—X(10 ^{II})—X(12 ^{III})—X(14)	Distances des atomes au plan (Å)
$Pb_{0,46}Mo_3S_4$	$0,941x + 0,275y - 0,200z - 1,661 = 0$	X(8): -0,012 X(10): 0,012 X(12): 0,012 X(14): -0,011	Mo(1): -0,186 $-0,946x + 0,158y - 0,284z + 1,745 = 0$	X(8 ^{VI}): 0,012 X(10 ^{II}): -0,012 X(12 ^{III}): -0,012 X(14): 0,012
$Pb_{0,5}Mo_3Se_4$	$0,941x + 0,273y - 0,199z - 1,735 = 0$	X(8): -0,015 X(10): 0,014 X(12): 0,014 X(14): -0,013	Mo(1): -0,100 $-0,943x + 0,170y - 0,286z + 1,798 = 0$	X(8 ^{VI}): 0,015 X(10 ^{II}): -0,015 X(12 ^{III}): -0,015 X(14): 0,014

(2) Dans les motifs Mo_6X_8 , les distances Mo–X intra-motifs diffèrent très peu dans les deux phases, la valeur moyenne de cette longueur de liaison étant de 2,45 dans la phase sulfurée et de 2,58 Å dans la phase sélénée. Par contre, les distances Mo–X intermotifs sont respectivement de 2,55 et 2,72 Å.

(3) Alors que les différentes distances X–X intra- et interchaînes présentent des variations importantes dans les phases comportant un petit cation, elles deviennent plus régulières, de même que les angles, dans le cas du plomb. La longueur moyenne de la liaison S–S est de 3,48 et celle de la liaison Se–Se de 3,63 Å. Le faible écart entre ces deux valeurs confirme encore le caractère métallique du réseau de sélénium déjà mis en évidence dans les phases Mo_3Se_4 (Bars, Guillevic & Grandjean, 1973b) et $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (Bars *et al.*, 1973a).

En conclusion, l'étude cristallographique de ces deux phases de composition définie nous a permis: (a) de leur attribuer une formule 'structurale' $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{X}_4$ identique à celle des solutions solides, (b) de montrer que, si l'introduction de gros cations dans la structure

de base Mo_3X_4 ne modifie pas la disposition des atomes de molybdène et des atomes X, elle régularise par contre sensiblement le réseau des atomes X comme l'indiquent les distances interatomiques, les angles de valence et les plans moyens correspondants.

Références

- BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973a). *J. Solid State Chem.* **6**, 335–339.
 BARS, O., GUILLEVIC, J. & GRANDJEAN, D. (1973b). *J. Solid State Chem.* **6**, 48–57.
 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.
 GUILLEVIC, J., BARS, O. & GRANDJEAN, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1338–1342.
 MAREZIO, M., DERNIER, P. D., REMEIK, J. P., CORENZWIT, E. & MATTHIAS, B. T. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 657–668.
 SERGENT, M. & CHEVREL, R. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 433–437.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1345

The Crystal Structure of Phenyl Benzoate

BY J. M. ADAMS AND IN PART BY S. E. MORSI*

Edward Davies Chemical Laboratories, University College of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23 1NE, Wales

(Received 9 October 1975; accepted 11 October 1975)

The structure of $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$ has been determined from 844 microdensitometer-measured intensities. All bond lengths and angles are normal. The –COO group is twisted 9.8° out of the plane of the benzene ring to which it is attached, and 65.1° out of the plane of the second ring. The dihedral angle between the two benzene rings is 55.7° .

Introduction

There has recently been some interest in the solid-state decomposition kinetics of dibenzoyl peroxide (Morsi & Khalil, 1973, 1974; Morsi, Thomas & Williams, 1975) and, since phenyl benzoate is one of the products of the decomposition, this investigation was undertaken to give information necessary for a detailed explanation of the mechanism of the reaction. Part of the interest in this material arises from the exceptionally low activation energy (substantially less than the –O–O– bond dissociation energy) of solid-state decomposition of the parent dibenzoyl peroxide.

Experimental

The crystals used (maximum dimension ~ 0.5 mm) were grown from methanol at room temperature and

their density measured by flotation. Oscillation and Weissenberg photographs gave the space group $P2_1/c$; high-angle reflexions were used to deduce the cell parameters (Table 1). $0kl-3kl$ and $h0l-h1l$ data were collected on a Stoe-Weissenberg camera (with different crystals for the two data sets) and were measured on an Optronics International P1000 microdensitometer by the SRC Microdensitometer Service.

Table 1. *Crystal data*

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$
 Space group $P2_1/c$; $a=5.74$ (1), $b=14.75$ (2), $c=12.45$ (2) Å
 (Cu $K\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å), $\beta=101.0$ (2) $^\circ$
 $Z=4$, $d_m=1.28$, $d_c=1.27$ g cm $^{-3}$

Determination of the structure

The data were corrected for Lorentz and polarization effects and were initially scaled with the $h0l$ and $h1l$ data. Reflexions that had been too weak to be recorded by the microdensitometer were given half the intensity

* Permanent address: Dept. of Chemistry, Centre-Delta University, Tanta, Egypt.