

## Nouveaux Thiocomposés de Molybdène et de Rhenium $M[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_8$ ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) Présentant un Cluster Mixte Tétraédrique $[\text{Mo}_2\text{Re}_2]$

CHRISTIANE PERRIN, ROGER CHEVREL, ET MARCEL SERGENT

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Université de Rennes, Laboratoire Associé au C.N.R.S. no. 254, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France*

Received June 28, 1976

The  $M[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_8$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) chalcogenides crystallize in a cubic unit-cell with space group  $F\bar{4}3m$ ; they exhibit a cubic arrangement  $[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_4$  with a tetrahedral cluster  $[\text{Mo}_2\text{Re}_2]$ . The transition element  $M$  is in a sulfur tetrahedral coordination and possesses the oxidation state +2.

Dans une publication précédente (1), nous avons montré que les thiocomposés du Mo(III):  $M\text{Mo}_2\text{S}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$ ) (configuration  $d^3$  du molybdène) présentaient des chaînes irrégulières de molybdène formées de clusters plans  $\text{Mo}_4$  juxtaposés avec une liaison Mo-Mo moyenne de 2,85 Å. De telles chaînes irrégulières se retrouvent dans le binaire  $\text{ReS}_2$  (configuration  $d^3$  du rhénium). Nous montrons ici qu'il existe, dans le système binaire  $M\text{Mo}_2\text{S}_4\text{-ReS}_2$ , pour  $M = \text{Fe}, \text{Co}$ , des composés définis pour 1  $M\text{Mo}_2\text{S}_4\text{-2ReS}_2$ . De tels composés ont également été isolés pour  $M = \text{Ni}, \text{Zn}$ .

### Préparation

Les composés  $M\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) ont été préparés, soit par synthèse directe à partir des éléments, soit à partir des composés  $M\text{Mo}_2\text{S}_4$  et  $\text{ReS}_2$ . Les réactions sont effectuées dans des tubes de silice scellés sous vide, vers 1100°C. Un ou deux recuits sont nécessaires. Les composés obtenus sont noirs et stables à l'air. Des monocristaux ont pu être obtenus par synthèse directe, et ont permis d'effectuer une étude cristallographique sur chambres de Weissenberg et de Buerger.

### Etude Cristallographique

Les composés cristallisent tous dans le système cubique (groupe de Laue  $m\bar{3}m$ ). Les paramètres (Tableau I) sont affinés par moindres carrés à partir du diagramme de poudre. Les densités conduisent à quatre motifs par maille pour la formule  $M\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$ .

Les extinctions systématiques relevées sur  $hkl$ , avec  $h+k, k+l, (h+l) = 2n+1$ , sont compatibles avec un réseau  $F$ . Les taches  $hk0$  ( $0kl$ ) ( $h0l$ ), telles que  $h+k = 4n+2$ , sont visibles, ce qui exclut le groupe spinelle  $Fd\bar{3}m$ . Les groupes spatiaux possibles sont  $Fm\bar{3}m, F432$  et  $F\bar{4}3m$ . Les groupes  $Fm\bar{3}m$  et  $F432$  sont incompatibles du point de vue encombrement. Nous retrouvons donc le groupe  $F\bar{4}3m$  (non centrosymétrique), comme dans les composés que nous avons décrits précédemment:  $M\text{Mo}_4\text{S}_8$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) et  $\square\text{Mo}_4\text{S}_4\text{X}_4$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (2, 3).

Par isotypie, la structure des composés  $M\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) est donc formée de cubes  $[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_4$  le molybdène et le rhénium en site octaédrique ont une distribution statistique. L'élément  $M$  est en site tétraédrique de soufre. Alors que les composés  $M\text{Mo}_4\text{S}_8$  ou  $\square\text{Mo}_4\text{S}_4\text{X}_4$  présentent

TABLEAU I

Composés	$a$ (Å)	$d_{\text{exp}}$	$d_{\text{calc}}$
Fe Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>  S <sub>8</sub>	9,64	6,27	6,50
Co Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>  S <sub>8</sub>	9,63	6,33	6,54
Ni Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>  S <sub>8</sub>	9,59	6,48	6,62
Zn Mo <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>  S <sub>8</sub>	9,64	6,28	6,57

un cluster tétraédrique Mo<sub>4</sub>, les nouveaux composés  $M\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$  révèlent un cluster tétraédrique mixte |Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|. La figure 1 montre la projection sur le plan (001) des atomes de cote  $z$  comprise entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  ainsi que la disposition des motifs |Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>4</sub> dans la maille.

### Mesures de Susceptibilité Magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées selon la méthode de Faraday ont

été réalisées entre 80 et 300°K dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne.

### Zn|Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>8</sub>

Ce composé présente une susceptibilité magnétique indépendante de la température:  $\chi_g = -0,09 \times 10^{-6}$  u.e.m. C.G.S. Un tel diamagnétisme a été observé dans les composés  $\square\text{Mo}_4\text{S}_4X_4$  (configuration  $d^3$  du molybdène) alors que les composés  $M\text{Mo}_4\text{S}_8$  étaient paramagnétiques avec un moment effectif de  $1 \mu\text{B}$  par atome de molybdène. A basse température, ces derniers sont ferromagnétiques (4).

Le diamagnétisme de Zn|Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>8</sub> peut s'expliquer par une configuration  $d^3$  du molybdène et du rhénium dans ce composé, c'est-à-dire que le molybdène y serait trivalent et le rhénium tétravalent. Il reste 12 électrons sur le cluster tétraédrique |Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|, après transfert d'électrons du zinc, du molybdène et du rhénium sur les atomes de soufre. La liaison sur le cluster se fait par un doublet électronique sur chaque arête du tétraèdre.

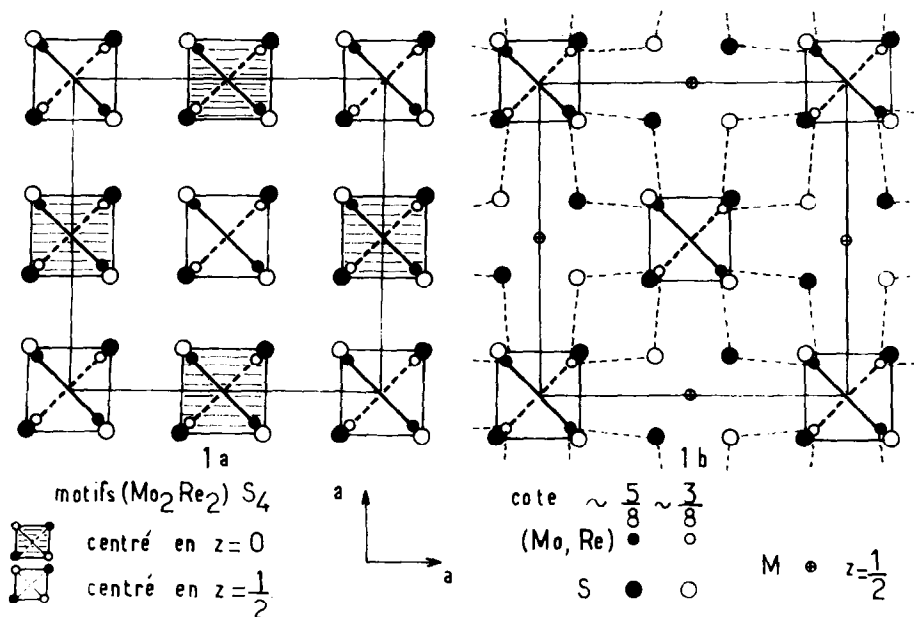


FIG. 1(a). Disposition des motifs |Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>4</sub> dans la maille, (b) Projection sur le plan (001) des atomes de cote  $z$  comprise entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ .

$\text{Fe}[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_8$ 

Ce composé est paramagnétique dans tout le domaine de température étudié et suit la loi de Curie-Weiss  $\chi = C/(T + \theta)$ , avec

$$C = 1,78 \pm 0,02, \quad \theta = 200 \pm 40^\circ\text{K}, \\ \mu_{\text{eff}} = 5,04 \pm 0,1 \mu\text{B}$$

(Fig. 2). Cette valeur du moment magnétique est très proche de la valeur théorique  $5.10 \mu\text{B}$  correspondant au moment magnétique du fer divalent en site tétraédrique, après couplage spin orbite. Ce moment confirme donc que, dans ce composé, le fer est divalent et que le cluster  $[\text{Mo}_2\text{Re}_2]$  ne joue aucun rôle magnétique.

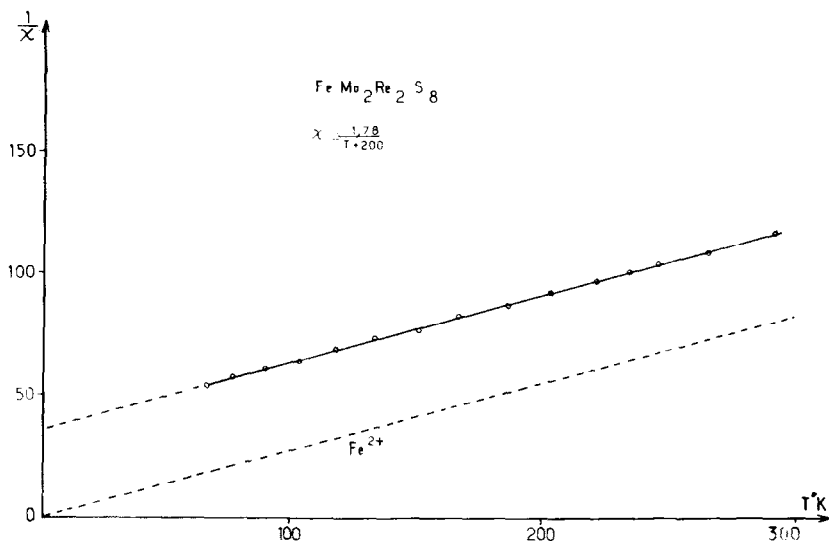


FIG. 2. Variation de la susceptibilité magnétique de  $\text{Fe}[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_8$  en fonction de la température.

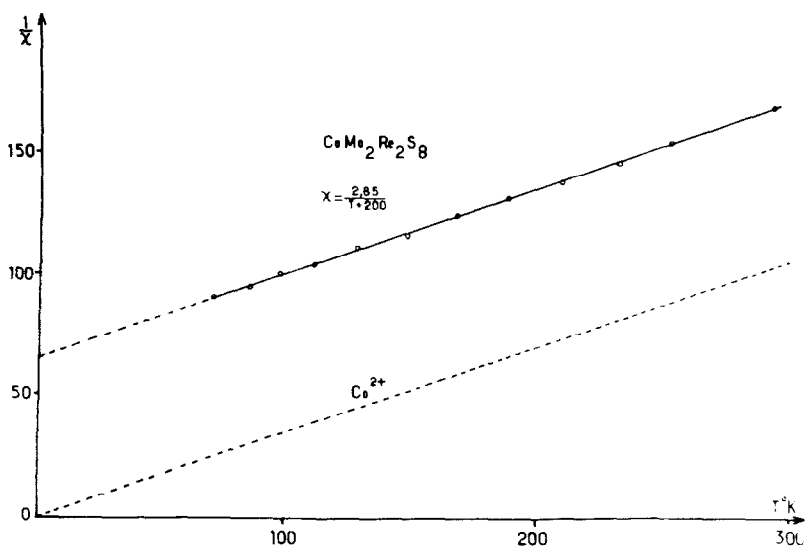


FIG. 3. Variation de la susceptibilité magnétique de  $\text{Co}[\text{Mo}_2\text{Re}_2]\text{S}_8$  en fonction de la température.

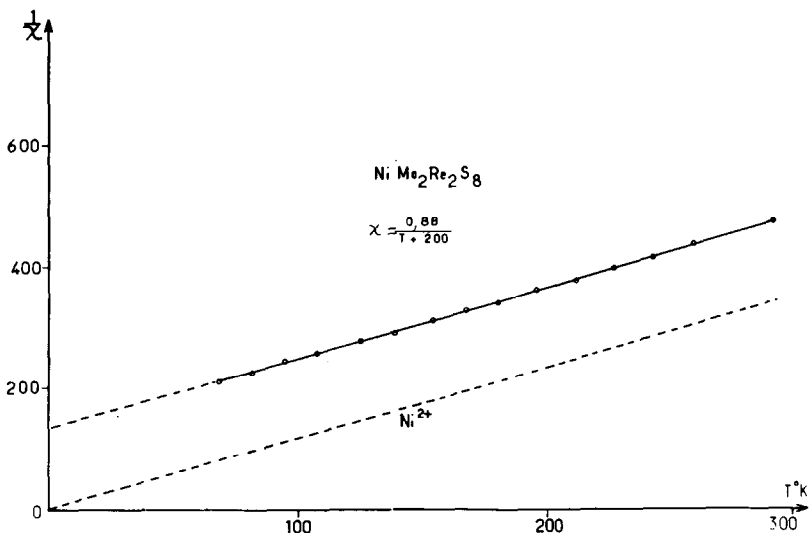


Fig. 4. Variation de la susceptibilité magnétique de Ni|Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>8</sub> en fonction de la température.

#### Co|Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>8</sub>

Ce composé est paramagnétique dans tout le domaine de température étudié avec

$$C = 2,85 \pm 0,02, \quad \theta = 200 \pm 40^\circ\text{K}, \\ \mu_{\text{eff}} = 4,70 \pm 0,1 \mu\text{B}$$

(Fig. 3). Cette valeur du moment magnétique est très proche de la valeur théorique du moment du cobalt (II) dans ses complexes tétraédriques de haut spin (entre 4,4 et 4,8  $\mu\text{B}$ ), compte tenu du couplage spin-orbite.

#### Ni|Mo<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>|S<sub>8</sub>

Ce composé est paramagnétique dans tout le domaine de température étudié, avec

$$C = 0,88 \pm 0,01, \quad \theta = 200 \pm 40^\circ\text{K}, \\ \mu_{\text{eff}} = 2,65 \pm 0,1 \mu\text{B}$$

(Fig. 4). Cette valeur est encore voisine du moment de spin seul du nickel ( $\mu = 2,83 \mu\text{B}$ ) dans ses complexes tétraédriques.

#### Conclusion

Nous avons isolé quatre nouveaux composés  $M\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{S}_8$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) présentant, pour la première fois, un cluster tétraédrique mixte  $[\text{Mo}_2\text{Re}_2]$ . Les mesures magnétiques ont montré que, dans ces composés, l'élément  $M$  est divalent et que le cluster tétraédrique a un moment magnétique nul, contrairement au cluster tétraédrique  $\text{Mo}_4$ , dans les composés  $M\text{Mo}_4\text{S}_8$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) (5, 6).

#### Bibliographie

1. R. CHEVREL, M. SERGENT, J. L. MEURY, D. T. QUAN, ET Y. COLIN, *J. Solid State Chem.* **10**, 260 (1974).
2. C. PERRIN, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **280** C, 949 (1975).
3. C. PERRIN, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **281** C, 23 (1975).
4. H. BARZ, *Mater. Res. Bull.* **8**, 983 (1973).
5. D. BRASEN, J. M. VAN DEN BERG, M. ROBBINS, R. H. WILLENS, W. A. REED, R. C. SHERWOOD, ET X. J. PINDER, *J. Solid State Chem.* **13**, 298 (1975).
6. J. M. VAN DEN BERG ET D. BRASEN, *J. Solid State Chem.* **14**, 203 (1975).