

## Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène

ROGER CHEVREL, MARCEL SERGENT, ET JACQUES PRIGENT

*Laboratoire de Chimie Minérale B-Equipe Associée au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc-35-Rennes-France*

Received March 1, 1971

The authors describe the preparation of new sulfides of formula  $M^{III}Mo_nS_{n+1}$ . If  $M = Ag, Sn, Ca, Sr, Pb, Ba$ , they are stoichiometric; if  $M = Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, Mg, Zn, Cd$ , solid solutions are observed with  $2 \leq n \leq 6$ . Another series of formula  $M_2Mo_nS_{n+1}$  was also prepared, where  $M = \text{alkali metal}$  and  $n = 2$  or  $5$ . The crystallographic properties are investigated: the phases obtained are generally rhomboedral, with an eventual triclinic distortion.

### Introduction

Nous avons, dans des publications antérieures, décrit des thiocomposés:  $M(I)MoS_2$  ( $M = \text{alcalin}$ ) (1, 2) et  $M(II)Mo_2S_4$  ( $M = \text{élément de la série 3d}$ ) (3-5), dans lesquels le molybdène a la valence formelle III. Espelund a isolé une phase "SnMo<sub>6</sub>S<sub>7</sub>" (6) qu'il considère comme un sulfure double SnS, 6 MoS; le sulfure MoS est, du reste, à ce jour, inconnu.

Nous montrons ici qu'il existe des phases sulfurées, dérivant du Mo(II), de formule  $M(II)Mo_nS_{n+1}$ , pour toute une série d'éléments M: —pour les gros cations ( $M = Ag, Sn, Ca, Sr, Pb, Ba$ ), ces phases sont des thiocomposés définis. —pour les petits cations ( $M = Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cu, Mg, Zn, Cd$ ), ces phases sont des solutions solides qui peuvent atteindre, au maximum, les limites  $n = 2$  à  $n = 6$ . Ces solutions solides sont rhomboédriques aux limites supérieures, sauf pour  $M = Cr$ , et évoluent soit par variation de paramètres, soit par déformation triclinique pour les valeurs inférieures de  $n$ .

Des phases sulfurées de formule  $M_2(I)Mo_nS_{n+1}$  —  $M$  étant un alcalin eront décrites dans un paragraphe distinct.

### Synthèse

Le molybdène est utilisé en poudre, sa pureté est de 99.9%. Les autres éléments employés sont pulvérulents et de pureté "pour analyses." Les sulfures alcalino-terreux sont préparés par l'action de mélanges:  $H_2 + H_2S$  à 750°C pendant 12 heures sur les carbonates. Nous avons préparé les autres

sulfures MS par synthèse. Ils ont été manipulés en boites à gants. Nous effectuons les synthèses à partir des mélanges:

- (a) métal  $M + nMo + (n + 1)S$ ,
- (b) sulfure  $MS + n(Mo + S)$ , avec  $1 \leq n \leq 9$ .

Le mélange (b) est utilisé si le métal  $M$  est volatil ou électropositif. Les mélanges, broyés sous argon, sont comprimés puis chauffés sous vide, vers 1100°C, pendant 24 heures, en tube scellé de silice. Parfois, l'opération doit être répétée, pour conduire à des phases pures. Les produits se présentent sous forme de poudres microcristallines noires, ou de petits cristaux noirs, brillants, suivant l'élément  $M$  considéré.

### Méthode d'Étude et d'Identification

Les phases sont étudiées par diffraction  $X$ , à l'aide d'un compteur proportionnel enregistreur ( $Cu K_\alpha = 1.541 \text{ \AA}$ ). L'étude sur monocristal a conduit au système cristallin: groupe de Laüe, paramètres, groupe d'espace. Les paramètres approximatifs ont été obtenus par enregistrement de l'espace réciproque ( $Mo K_\alpha = 0.711 \text{ \AA}$ ) à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession de Buerger; les paramètres sont alors affinés sur poudre.

#### A. Solutions Solides

Leurs limites supérieures sont déterminées par l'apparition de  $Mo$  et de  $Mo_2S_3$  (7), leurs limites inférieures par celle de  $MoS_2$  et de métal  $M$ , ou de  $MMo_2S_4$ , ou de  $MS$ ; à la précision des mesures de

diffraction  $X$ , elles correspondent à des valeurs entières de  $n$ . Les limites inférieures sont toutefois difficiles à préciser lorsqu'il existe une déformation triclinique importante. Toute faible modification en soufre de la composition idéale  $M(II)Mo_nS_{n+1}$  conduit :

- par excès de S, à l'apparition de  $MoS_2$ , et de  $MMo_2S_4$  lorsqu'il existe,
- par défaut de S, à l'apparition de Mo.

## B. Thiocomposés

Leur composition a été précisée comme pour les solutions solides: elle est toujours définie par une valeur entière de  $n$ .

## Résultats

### A. Solutions Solides

Les résultats sont présentés par groupes de cations, dans l'ordre des rayons ioniques croissants. Les valeurs de  $n$  inférieures et supérieures indiquent les limites: les valeurs intermédiaires de  $n$  correspondent aux phases étudiées dans chaque solution solide.

#### 1. M = Ni, Co, Fe, Mn.

$NiMo_nS_{n+1}$	$n = -3, 4, 5,$
$CoMo_nS_{n+1}$	$n = -3, 4, 5,$
$FeMo_nS_{n+1}$	$n = 2, 3, 4, 5,$
$MnMo_nS_{n+1}$	$n = 2, 3, 4, 5, 6.$

L'étude sur monocristal des phases:  $NiMo_3S_4$  et  $CoMo_3S_4$  (8) conduit à une symétrie rhomboédrique (groupe de Laüe  $\bar{3}$ ). Les extinctions systématiques relevées sur  $hkil$  avec  $-h + k + l \neq 3n$  sont compatibles avec les groupes d'espace  $R\bar{3}$  ou  $R\bar{3}$ ; les caractéristiques cristallographiques sont :

Maille hexagonale	
$NiMo_3S_4$	$a = 9.508 \text{ \AA}, c = 10.235 \text{ \AA},$
$CoMo_3S_4$	$a = 9.581 \text{ \AA}, c = 10.148 \text{ \AA},$
Maille rhomboédrique	
$NiMo_3S_4$	$a = 6.463 \text{ \AA}, \alpha = 94^\circ 42',$
$CoMo_3S_4$	$a = 6.483 \text{ \AA}, \alpha = 95^\circ 16'.$

Les deux solutions solides correspondantes restent rhomboédriques dans toute leur étendue, avec une faible variation des paramètres.

$NiMo_nS_{n+1}$	Maille rhomboédrique
$n = 4,$	$a = 6.454 \text{ \AA}, \alpha = 94^\circ 42',$
$n = 5,$	$a = 6.444 \text{ \AA}, \alpha = 94^\circ 42',$

$CoMo_nS_{n+1}$	Maille rhomboédrique
$n = 4,$	$a = 6.478 \text{ \AA}, \alpha = 95^\circ 06',$
$n = 5,$	$a = 6.470 \text{ \AA}, \alpha = 95^\circ.$

Par isotypie avec les phases cristallines précédentes, nous avons pu indexer sur poudre les phases limites:  $FeMo_5S_6$  et  $MnMo_6S_7$ .

Maille hexagonale	
$FeMo_5S_6$	$a = 9.564 \text{ \AA}, c = 10.273 \text{ \AA}$
$MnMo_6S_7$	$a = 9.480 \text{ \AA}, c = 10.522 \text{ \AA}$
Maille rhomboédrique	
$FeMo_5S_6$	$a = 6.497 \text{ \AA}, \alpha = 94^\circ 47'$
$MnMo_6S_7$	$a = 6.500 \text{ \AA}, \alpha = 93^\circ 38'.$

Les autres termes des deux solutions solides correspondantes présentent une déformation triclinique: la Fig. 1 donne les enregistrements de  $MnMo_6S_7$  et  $MnMo_2S_3$ .

2. M = Cr. La solution solide:  $CrMo_nS_{n+1}$  ( $n = 2, 3$ ) présente une maille triclinique pseudo-rhomboédrique; cette particularité est sans doute liée, dans cette phase, à la configuration  $d^4$  du Cr(II), de haut spin (5). Une étude sur monocristal a conduit aux paramètres suivants :

$$a = 6.577 \text{ \AA}, \quad b = 6.527 \text{ \AA}, \quad c = 6.475 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 94^\circ 38', \quad \beta = 90^\circ 37', \quad \gamma = 98^\circ.$$

3. M = Cu. Les phases sulfurées relatives au cuivre présentent un caractère tout à fait particulier dans l'ensemble des solutions solides  $M(II)Mo_nS_{n+1}$ . Elles s'écrivent en effet :

$$Cu_xMo_nS_{n+1} \quad 1 \leq x \leq 2 \quad 3 \leq n \leq 4$$

c'est-à-dire présentent une double nonstoechiométrie. Elles sont toutes hexagonales rhomboédriques, les variations des paramètres hexagonaux en fonction de  $n$  et de  $x$  sont données sur la Fig. 2. Les limites pour  $x = 1$  et 2 correspondent formellement au Cu(II) et au Cu(I). Toutefois, ces deux phases présentent une susceptibilité paramagnétique faible indépendante de la température; on ne peut donc conclure, ici, sur le degré d'oxydation des éléments Cu et Mo.

#### 4. M = Mg, Zn, Cd.

$MgMo_nS_{n+1}$	$n = 2, 3, 4, 5, 6,$
$ZnMo_nS_{n+1}$	$n = -3, 4, 5, 6,$
$CdMo_nS_{n+1}$	$n = -3, 4, 5.$

Les diagrammes de poudre de ces solutions solides, pour les limites supérieures, peuvent s'indexer dans une maille hexagonale rhomboédrique.

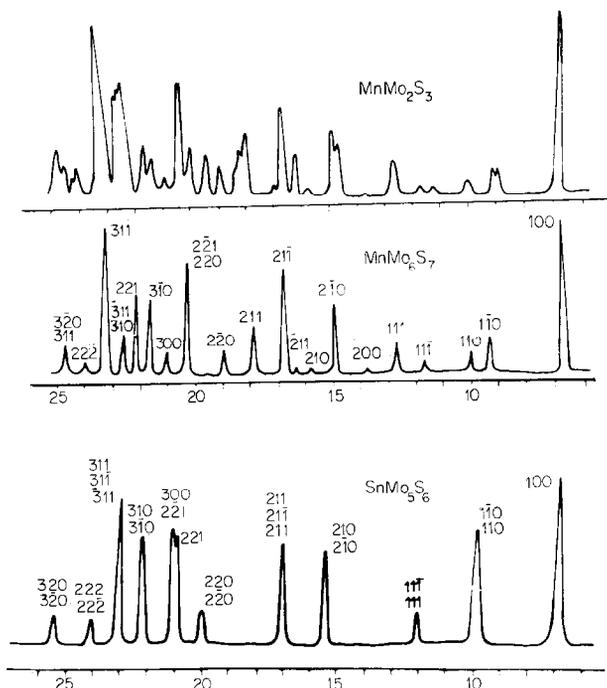


FIG. 1. Diagrammes de diffraction X (Cu  $K_{\alpha}$  = 1.541 Å) de  $\text{SnMo}_5\text{S}_6$  rhomboédrique et de  $\text{MnMo}_6\text{S}_7$  rhomboédrique avec sa déformation triclinique.

Maille hexagonale

$\text{MgMo}_6\text{S}_7$	$a = 9.490 \text{ \AA}, c = 10.550 \text{ \AA},$
$\text{ZnMo}_6\text{S}_7$	$a = 9.545 \text{ \AA}, c = 10.282 \text{ \AA},$
$\text{CdMo}_5\text{S}_6$	$a = 9.440 \text{ \AA}, c = 10.720 \text{ \AA},$

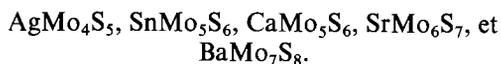
Maille rhomboédrique

$\text{MgMo}_6\text{S}_7$	$a = 6.510 \text{ \AA}, \alpha = 93^{\circ}35',$
$\text{ZnMo}_6\text{S}_7$	$a = 6.489 \text{ \AA}, \alpha = 94^{\circ}41',$
$\text{CdMo}_5\text{S}_6$	$a = 6.517 \text{ \AA}, \alpha = 92^{\circ}49',$

Ces solutions solides, pour les compositions inférieures, présentent la déformation triclinique, particulièrement importante pour  $\text{MgMo}_n\text{S}_{n+1}$  ( $n < 6$ ).

B. Thiocomposés

Contrairement aux systèmes décrits en A, il n'existe pour  $M = \text{Ag}, \text{Sn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$ , que des thiocomposés définis :



Des monocristaux de thiocomposés de l'étain et du plomb ont été préparés en utilisant  $\text{SnS}$  ou  $\text{PbS}$  en excès, comme fondant. Les composés  $\text{SnMo}_5\text{S}_6$  et  $\text{PbMo}_6\text{S}_7$  cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe de Laüe  $\bar{3}$ ). Les extinctions systé-

matiques relevées sur  $hkil$  avec  $-h + k + l \neq 3n$  sont compatibles avec les groupes d'espace  $R\bar{3}$  ou  $R\bar{3}$ . Les Tableaux I et II indiquent, pour ces composés, les distances interréticulaires ainsi que les indexations rhomboédriques et hexagonales de leur diffractogramme qui s'apparente à celui des

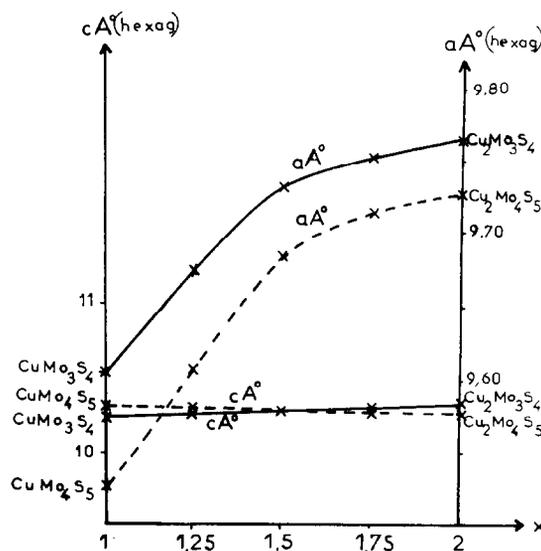


FIG. 2. Domaine de double nonstoechiométrie de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_n\text{S}_{n+1}$ .

TABLEAU I  
DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE  $\text{SnMo}_5\text{S}_6$

$hkl$ (rhomb.)	$hkl$ (hexag.)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$I/I_0$
100	101	6.529	6.515	100
110	012		4.617	
10 $\bar{1}$	110	4.617	4.596	84
111	003		3.779	
11 $\bar{1}$	021	3.766	3.755	36
210	113		2.919	
20 $\bar{1}$	211	2.905	2.908	88
211	104		2.670	
21 $\bar{1}$	122	2.653	2.657	82
2 $\bar{1}$ 1	300		2.653	
220	024		2.308	
2 $\bar{2}$ 0	220	2.299	2.298	12
221	015	2.180	2.180	64
22 $\bar{1}$ (300)	303		2.171	
2 $\bar{2}$ 1	131	2.166	2.167	83
310	214		2.063	
30 $\bar{1}$	312	2.058	2.057	83
311	205		1.970	
31 $\bar{1}$	223	1.963	1.963	99
3 $\bar{1}$ 1	401		1.960	
222	006		1.889	
2 $\bar{2}$ 2	042	1.888	1.877	16
320	125		1.810	
302	321	1.800	1.803	17
321	116		1.747	
32 $\bar{1}$	134		1.741	
31 $\bar{2}$	232	1.735	1.738	38
3 $\bar{1}$ 2	410		1.737	
400	404	1.626	1.628	2
322	107		1.587	
410	315	1.585	1.582	12
32 $\bar{2}$	143		1.578	
223	051	1.575	1.576	6
330	036		1.539	
41 $\bar{1}$	324		1.535	
411	502	1.533	1.532	26
303	330		1.532	
331	027		1.500	
33 $\bar{1}$	045	1.492	1.495	1
3 $\bar{3}$ 1	621		1.491	
420	226		1.459	
024	262	1.458	1.454	25

solutions solides, comme le montre la Fig. 1. La superposition des plans réticulaires conduisant à des raies de diffraction X larges ne nous permet pas de donner les paramètres de ces thio-composés avec plus de deux chiffres significatifs.

## Maille hexagonale

$\text{SnMo}_5\text{S}_6$   $a = 9.19$  Å,  $c = 11.34$  Å,  
 $\text{PbMo}_6\text{S}_7$   $a = 9.20$  Å,  $c = 11.43$  Å,

## Maille rhomboédrique

$\text{SnMo}_5\text{S}_6$   $a = 6.52$  Å,  $\alpha = 89^\circ 44'$ ,  
 $\text{PbMo}_6\text{S}_7$   $a = 6.54$  Å,  $\alpha = 89^\circ 28'$ .

Espelund (6) indexait le spectre Debye-Scherrer de "SnMo<sub>6</sub>S<sub>7</sub>" dans une maille cubique, avec  $a = 6.53$  Å, à l'exception de quelques raies, : elles sont dues à la présence de traces de Mo et de Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Les diagrammes X de AgMo<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, CaMo<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, SrMo<sub>6</sub>S<sub>7</sub> et BaMo<sub>7</sub>S<sub>8</sub> peuvent s'indexer sur poudre,

TABLEAU II  
DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE  $\text{PbMo}_6\text{S}_7$

$hkl$ (rhomb.)	$hkl$ (hexag.)	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$I/I_0$
100	101	6.549	6.536	47
110	012		4.643	
10 $\bar{1}$	110	4.622	4.601	100
111	003		3.805	
11 $\bar{1}$	021	3.769	3.762	34
200	202	3.268	3.268	5
210	113		2.931	
20 $\bar{1}$	211	2.917	2.913	95
211	104		2.690	
21 $\bar{1}$	122		2.664	
2 $\bar{1}$ 1	300	2.664	2.656	68
220	024		2.321	
2 $\bar{2}$ 0	220	2.298	2.300	3
221	015	2.196	2.196	63
22 $\bar{1}$ (300)	303		2.178	
2 $\bar{2}$ 1	131	2.170	2.170	73
310	214		2.072	
30 $\bar{1}$	312	2.068	2.061	71
311	205		1.982	
31 $\bar{1}$	223	1.982	1.982	7
3 $\bar{1}$ 1	401	1.968	1.969	89
222	006		1.906	
302	321	1.906	1.904	17
321	116		1.804	
32 $\bar{1}$	134	1.804	1.805	28
31 $\bar{2}$	232	1.759	1.759	4
3 $\bar{1}$ 2	410	1.749	1.748	13
400	404	1.742	1.741	27
322	107		1.739	
410	315	1.739	1.739	30
32 $\bar{2}$	143		1.634	
223	051	1.634	1.634	4
41 $\bar{1}$	324		1.599	
411	502	1.599	1.599	6
303	330		1.589	
331	027		1.589	
33 $\bar{1}$	045	1.589	1.589	2
3 $\bar{3}$ 1	621		1.581	
420	226		1.578	
024	262	1.580	1.578	11
322	143		1.539	
223	051		1.535	
41 $\bar{1}$	324		1.533	
411	502	1.538	1.535	35
303	330		1.533	
331	027		1.510	
33 $\bar{1}$	045	1.501	1.501	2
3 $\bar{3}$ 1	621		1.495	
420	226	1.495	1.493	2
		1.467	1.467	23

par isotypie avec les phases précédentes, dans une maille hexagonale rhomboédrique.

Maille hexagonale

AgMo <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	$a = 9.32 \text{ \AA}, c = 10.83 \text{ \AA},$
CaMo <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	$a = 9.19 \text{ \AA}, c = 11.29 \text{ \AA},$
SrMo <sub>6</sub> S <sub>7</sub>	$a = 9.23 \text{ \AA}, c = 11.47 \text{ \AA},$
BaMo <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	$a = 9.31 \text{ \AA}, c = 11.70 \text{ \AA},$

Maille rhomboédrique

AgMo <sub>4</sub> S <sub>5</sub>	$a = 6.48 \text{ \AA}, \alpha = 91^\circ 57',$
CaMo <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	$a = 6.51 \text{ \AA}, \alpha = 89^\circ 53',$
SrMo <sub>6</sub> S <sub>7</sub>	$a = 6.56 \text{ \AA}, \alpha = 89^\circ 26',$
BaMo <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	$a = 6.64 \text{ \AA}, \alpha = 89^\circ.$

### Thiocomposés Alcalins

Ils ont été préparés par réduction par l'hydrogène U, vers 950°C, pendant 24 heures, des composés M(I)MoS<sub>2</sub> (2); pour M = Li, Na, la réduction conduit à M<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, et pour M = K, Rb, Cs, à M<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, avec départ de combinaisons alcalines sulfurées. Notre méthode ne permet pas l'étude d'éventuelles solutions solides autour de ces compositions. Tous ces composés se présentent sous forme de poudres noires, microcristallines. Leurs spectres de poudre s'indexent pour M<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en maille hexagonale rhomboédrique, comme diverses phases précédentes, et pour M<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>S<sub>6</sub> en maille quadratique.

Maille hexagonale

Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$a = 9.728 \text{ \AA}, c = 10.525 \text{ \AA},$
Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$a = 9.22 \text{ \AA}, c = 11.34 \text{ \AA},$

Maille rhomboédrique

Li <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$a = 6.622 \text{ \AA}, \alpha = 94^\circ 32',$
Na <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$a = 6.53 \text{ \AA}, \alpha = 89^\circ 50'.$

Maille quadratique

K <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	$a = 7.56 \text{ \AA}, c = 8.76 \text{ \AA},$
Rb <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	$a = 7.62 \text{ \AA}, c = 8.87 \text{ \AA},$
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	$a = 7.72 \text{ \AA}, c = 8.98 \text{ \AA}.$

### Conclusion

Dans les phases sulfurées du molybdène et d'éléments divalents ou monovalents, décrites dans ce mémoire, prédomine une structure rhombo-

édrique, avec souvent une déformation triclinique: les thiocomposés relatifs aux gros cations présentent un angle  $\alpha$  légèrement inférieur à celui des solutions solides relatives aux petits cations. Le paramètre  $a$  est voisin de 6.5 Å et croît légèrement avec le rayon ionique.

Le degré d'oxydation II affecté à l'élément M dans M(II)Mo<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub> est justifié:

—par des mesures de susceptibilité magnétique: en effet, CrMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> et MnMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub> suivent la loi de Curie-Weiss; leurs constantes de Curie sont compatibles avec la présence du Cr<sup>2+</sup> et du Mn<sup>2+</sup>; —par le fait que l'élément M ne peut être que divalent dans les phases MMo<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub> (M = Mg, Ca, Sr et Ba). Celles-ci présentent un paramagnétisme très faible indépendant de la température; il en est de même pour les phases M<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub> où l'élément M est un alcalin.

Le molybdène possède donc la valence formelle II et, de plus, ne joue qu'un faible rôle magnétique dans toutes ces phases: cette propriété, comme dans la plupart des composés de basse valence de cet élément serait due à l'existence de liaisons Mo-Mo, par exemple sous forme de "clusters", comme dans MoCl<sub>2</sub> (9), ou de chaînes, comme dans Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (10), mais seule l'étude structurale complète, du reste en cours, permettra de donner une systématique structurale à cette nouvelle famille.

### Bibliographie

1. M. SERGENT ET J. PRIGENT, *C.R. Acad. Sci. C* **261**, 5135 (1965).
2. M. SERGENT, Thèse de Doctorat d'Etat, Rennes, 1969.
3. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *C.R. Acad. Sci. C* **267**, 1135 (1968).
4. J. GUILLEVIC, R. CHEVREL, M. SERGENT, ET D. GRANDJEAN, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 495-497 (1970).
5. R. CHEVREL, J. GUILLEVIC, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. C* **271**, 1240-1242 (1970).
6. A. ESPELUND, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) No. 3.
7. M. SEMCHYSHEN, Climax Molybdenum Co. (1960). *Amer. Soc. Testing Mat.*
8. R. CHEVREL, J. GUILLEVIC, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci.*, à paraître.
9. C. BROSSET, *Ark. Kemi Mineral. Geol. A* **20**, No. 7 (1945); *ibid.* **22**, No. 11 (1945).
10. R. DE JONGE, T. J. A. POPMA, G. A. WIEGERS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **2**, 188-192 (1970).