

Etude Structurale de Combinaisons Sulfurées et Sélénées du Molybdène

III. Structure Cristalline de NiMo₃S₄

J. GUILLEVIC, MME. O. BARS ET D. GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, U.E.R. "S.P.M.", Avenue du Général Leclerc—35031 Rennes Cedex, France

Received September 27, 1972

The crystals of NiMo₃S₄, are rhombohedral, space group $R\bar{3}$, with two formula units in a cell: $a=6.462 \text{ \AA}$, $\alpha = 94.68^\circ$.

The structure was solved by the heavy atom method and refined by a full-matrix least-squares program to $R = 0.077$ for 1026 independent reflexions. The arrangement of Mo and S atoms in the cell is approximately the same as described before for Mo and Se atoms in Mo₃Se₄ and Ni_{0.33}Mo₃Se₄; the Ni atoms are situated along the channel based on $x = 0, y = 0$. However, in these two compounds the lattice of Se presents a covalent character when the lattice of S in NiMo₃S₄ has an essentially ionic character.

Introduction

Ainsi que nous l'avons noté dans l'article I de cette série (1), Chevrel, Sergent et Prigent (2) ont montré qu'il existait une grande analogie entre les clichés de diffraction de Mo₃Se₄ et des composés MMo_nS_{n+1}. Les précédents articles ayant rendu compte des structures cristallines de Mo₃Se₄ (1) et Ni_{1/3}Mo₃Se₄ (6), nous avons choisi, comme premier composé de la série MMo_nS_{n+1}, NiMo₃S₄ afin de mieux comprendre les liens structuraux éventuels avec Mo₃Se₄ et Ni_{1/3}Mo₃Se₄. Le présent article rend compte de la structure cristalline de ce composé.

Partie Experimentale

Des monocristaux de NiMo₃S₄ nous ont été fournis par Chevrel et Sergent; noirs, de forme cubique, leurs dimensions sont de l'ordre de quelques 1/10 de mm.

1. Données cristallographiques

NiMo₃S₄ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe de Laüe $\bar{3}$).

Les paramètres cristallins obtenus sur chambre de Weissenberg et de Précession ont été affinés selon une méthode de moindres carrés à partir

du diffractogramme X de poudre (λ CuK α = 1.5418 Å).

$$a = 6.462 (1)$$

$$\alpha = 94.68^\circ (2)$$

$$V = 267 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 2$$

$$d_{\text{obsd}} = 5.84 \pm 0.05; d_{\text{calc}} = 5.90.$$

Les extinctions systématiques relevées hkl avec $-h + k + l \neq 3n$ sont compatibles avec les groupes $R3$ et $R\bar{3}$.

Les résultats du test portant sur les facteurs de structure normalisés (3) n'ont pas permis de choisir entre ces deux groupes (Tableau I).

TABLEAU I

	Valeur expérimentale	Valeur théorique	
		Cas centro.	Cas noncentro.
$\langle E \rangle$	0.835	0.798	0.886
$\langle E^2 \rangle$	0.978	1.000	1.000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.854	0.968	0.736
% réflexion avec	%	%	%
$ E > 3$	0	0.3	0.01
$ E > 2$	2.83	5.0	1.8
$ E > 1$	35.19	32.0	36.80

TABLEAU II
PARAMETRES ATOMIQUES^a

Atomes	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo	0.21734(6)	0.40455(6)	0.54305(6)	0.00348(7)	0.00346(7)	0.00364(7)	-0.00008(5)	-0.00004(5)	0.00007(5)
Ni (1)	0.0144(9)	0.3458(9)	0.9404(9)	$B = 1.45(7)$					
Ni (2)	0.0558(11)	0.0797(11)	0.8192(10)	$B = 1.89(8)$					
S (1)	0.37810(21)	0.13302(20)	0.72698(21)	0.00569(23)	0.00423(22)	0.00558(23)	0.00009(15)	0.00084(15)	0.00025(15)
S (2)	0.19990(21)	0.19990(21)	0.19990(21)	0.00647(16)	0.00647(16)	0.00647(16)	-0.00110(16)	-0.00110(16)	-0.00110(16)

^a Les écarts-types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de la forme:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

L'affinement de la structure nous a amené cependant à admettre le groupe $R\bar{3}$ comme groupe le plus probable.

2. Enregistrement des Intensités

L'enregistrement de 3150 intensités diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-3 à l'aide d'un cristal de forme cubique, assimilé en première approximation à une sphère de Rayon 0.05 mm ($\mu R = 1.14$).

Les caractéristiques de l'enregistrement sont :

Radiation $\text{MoK}\bar{\alpha}$: $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ (filtre de Zr)

Balayage ω

Angle de balayage: $S = 80 + 10 \tan \theta$ (en centième de degré)

Ouverture du compteur à scintillation:

$S = 3 + 20 \tan \theta$ (en centième de mm)

Après rejet des taches telles que $\sigma(I)/I > 1$ (I) nous avons effectué les moyennes des intensités symétriquement équivalentes pour le groupe $R\bar{3}$ (ou $R3$).

Finalement nous avons conservé 1026 réflexions indépendantes corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Nous n'avons pas effectué les corrections d'absorption, les valeurs de A^* (facteur d'absorption) variant de 4.75 pour $\theta = 0^\circ$ à 3.87 pour $\theta = 45^\circ$ (4).

Resolution et Affinement

Les atomes de molybdène ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle et les coordonnées des atomes de soufre par interprétation de la fonction densité électronique résultante.

Les coordonnées des atomes de molybdène et de soufre ont alors été affinées selon une méthode de moindres carrés, à l'aide du programme SFLS5 (5) jusqu'à une valeur de $R = 0.177$. (Les conditions d'affinement utilisées sont celles décrites dans l'article I de cette série (1), les bornes de pondération du schéma de Hughes étant $F_1 = 0$, $F_2 = 4$, $F_3 = 17$, $F_4 = 60$).

A ce stade, le calcul d'une série différence tridimensionnelle a mis en évidence, de façon très nette, la répartition des deux atomes de nickel sur deux sites cristallographiques de type 6f.

L'affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques (avec, pour les atomes de nickel,

TABLEAU III
DISTANCES ET ANGLES

Distances \AA		Angles	
$\text{Mo}_1\text{-Mo}_2$	2.69 ₁	$\text{Mo}_1\text{-Mo}_2\text{-Mo}_3$	60°
$\text{Mo}_1\text{-Mo}_6$	2.76 ₅	$\text{Mo}_1\text{-Mo}_2\text{-Mo}_6$	60° ₈
$\text{Mo}_1\text{-Mo}_3$	2.69 ₁	$\text{Mo}_4\text{-Mo}_2\text{-Mo}_6$	58° ₂
$\text{Mo}_1\text{-Mo}_5$	2.76 ₅	$\text{S}_{11}\text{-S}_7\text{-S}_{12}$	94° ₂
$\text{Mo}_1\text{-Mo}_{41}$	3.18 ₅	$\text{S}_{13}\text{-S}_7\text{-S}_{12}$	89° ₃
$\text{Mo}_4\text{-Mo}_{11}$	3.18 ₅	$\text{S}_7\text{-S}_{13}\text{-S}_8$	86° ₇
$\text{Mo}_6\text{-Mo}_{31}$	3.18 ₅	$\text{S}_{13}\text{-S}_7\text{-S}_{131}$	137° ₃
$\text{Mo}_3\text{-Mo}_{61}$	3.18 ₅	$\text{S}_7\text{-S}_{13}\text{-S}_{71}$	137° ₃
$\text{S}_7\text{-S}_{11}$	3.35 ₃	$\text{S}_9\text{-S}_{11}\text{-S}_{91}$	140° ₀
$\text{S}_7\text{-S}_{13}$	3.57 ₇	$\text{S}_{11}\text{-S}_9\text{-S}_{111}$	140° ₀
$\text{S}_7\text{-S}_{12}$	3.35 ₃	$\text{S}_{10}\text{-S}_{14}\text{-S}_{101}$	137° ₃
$\text{S}_7\text{-S}_{131}$	3.36 ₀	$\text{S}_{14}\text{-S}_{10}\text{-S}_{141}$	137° ₃
$\text{S}_9\text{-S}_{13}$	3.57 ₇	$\text{S}_8\text{-S}_{12}\text{-S}_{81}$	140° ₀
$\text{S}_9\text{-S}_{11}$	3.35 ₃	$\text{S}_{12}\text{-S}_8\text{-S}_{121}$	140° ₀
$\text{S}_{11}\text{-S}_{91}$	3.52 ₃		
$\text{S}_{12}\text{-S}_{14}$	3.57 ₇		
$\text{S}_{12}\text{-S}_8$	3.35 ₃		
$\text{S}_{12}\text{-S}_{81}$	3.52 ₃		
$\text{S}_{10}\text{-S}_8$	3.35 ₃		
$\text{S}_{10}\text{-S}_{14}$	3.57 ₇		
$\text{S}_{14}\text{-S}_{101}$	3.36 ₀		
$\text{Mo}_1\text{-S}_{15}$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_4\text{-S}_{10}$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_3\text{-S}_{91}$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_{61}\text{-S}_{12}$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_4\text{-S}_{16}$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_{11}\text{-S}_7$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_6\text{-S}_{121}$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_{31}\text{-S}_9$	2.46 ₀		
$\text{Mo}_1\text{-S}_8$	2.40 ₈		
$\text{Mo}_1\text{-S}_{10}$	2.49 ₆		
$\text{Mo}_1\text{-S}_{12}$	2.45 ₁		
$\text{Mo}_1\text{-S}_{14}$	2.47 ₇		

un taux d'occupation de 0.166 sur chacun des deux sites), des facteurs de température isotropes pour le nickel et anisotropes pour le molybdène et le soufre, conduit pour les 1026 réflexions indépendantes aux valeurs de $R = 0.077$ et $R_H = 0.088$ (valeur de R incluant les réflexions non observées = 0.09).

Les coordonnées relatives ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont indiqués dans le Tableau II. Le Tableau III donne les distances et les angles.¹

Remarque. Des essais d'affinement ont été conduits dans le groupe $R\bar{3}$. Toutefois ils ne sont pas avérés significativement différents de

¹ Le tableau des facteurs de structure observés et calculés peut être fourni sur demande par les auteurs.

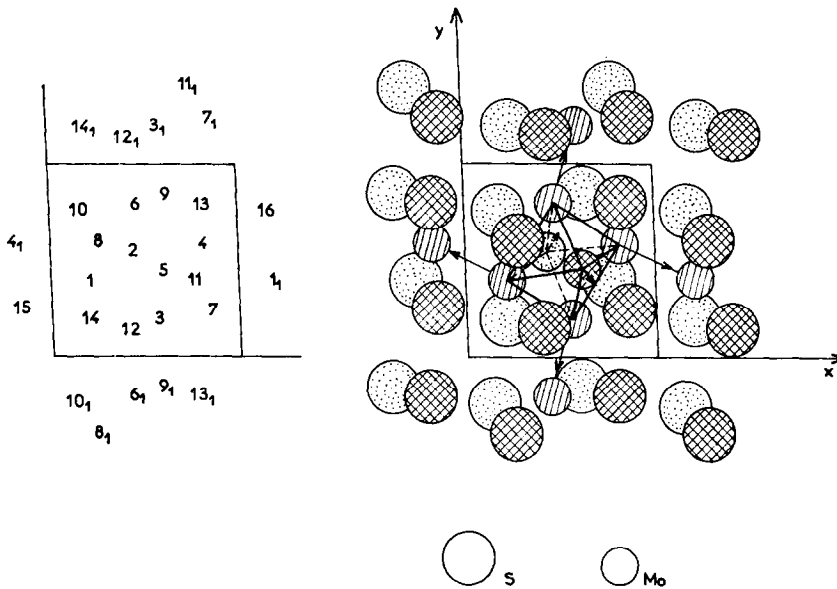


FIG. 1. NiMo_3S_4 : réseau de soufre et cluster de molybdène (plan xy). Les numéros des atomes reportés à gauche correspondent à ceux utilisés dans le tableau des distances.

ceux réalisés dans le groupe $R\bar{3}$. Aussi avons-nous considéré ce groupe comme le plus probable.

Description et Discussion de la Structure

Nous retrouvons dans NiMo_3S_4 , au niveau des atomes de soufre et de molybdène, un squelette analogue à celui décrit pour Mo_3Se_4 (Fig. 1).

En effet, les atomes de soufre se disposent selon des chaînes en zigzag, se développant parallèlement aux trois axes cristallographiques, les distances soufre-soufre (intra et inter-chaînes) étant de 3.35, 3.52 et 3.57 Å. Cet arrangement provoque toujours la création de tunnels, celui de plus grande section (centré sur $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$) étant occupé par les atomes de molybdène sous forme, en première approximation, de clusters Mo_6 . Ces clusters, de symétrie $D3d$ avec des longueurs de liaison molybdène-molybdène de 2.69 et 2.76 Å, reliés entre eux suivant les trois axes cristallographiques par des liaisons molybdène-molybdène de 3.18 Å sont strictement comparables à ceux existant dans Mo_3Se_4 (symétrie $D3d$, longueurs de liaison 2.68 et 2.83 Å).

Si les distances molybdène-soufre (2.40, 2.45, 2.47 et 2.49 Å) sont un peu inférieures aux distances molybdène-sélénium dans Mo_3Se_4 (2.54 et 2.58 Å) et $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (variant entre

2.49 et 2.64 Å), les distances soufre-soufre (3.35, 3.52 et 3.57 Å) sont tout à fait comparables aux distances sélénium-sélénium (3.38, 3.49, 3.58 et 3.73 Å dans Mo_3Se_4 , de 3.49 à 3.78 Å dans $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$). Cette quasi équivalence des longueurs de liaison impose donc un caractère beaucoup plus ionique des atomes de soufre, ceci en opposition au caractère beaucoup plus

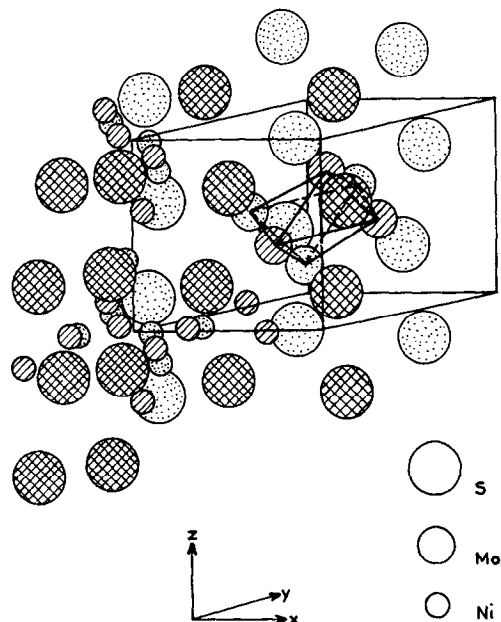


FIG. 2. NiMo_3S_4 : représentation complète.

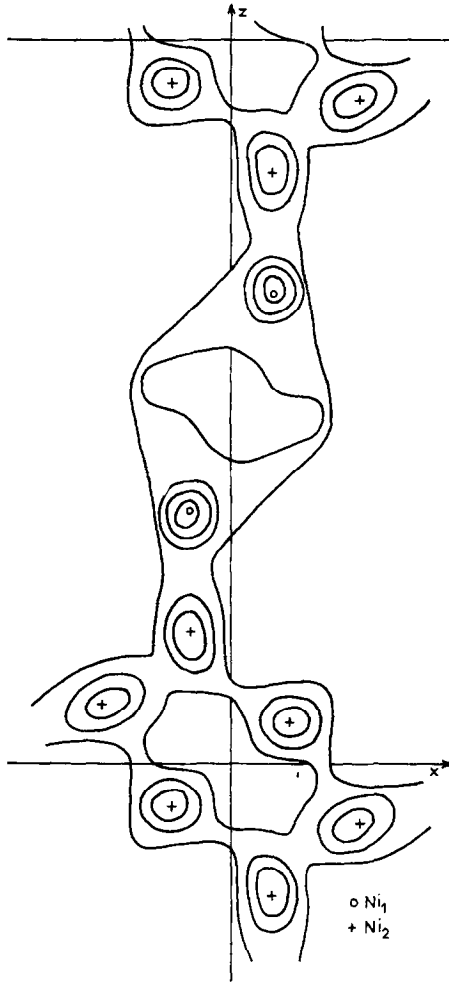


FIG. 3. Projection sur le plan (010) de la densité électronique du nickel occupant le tunnel centré sur $x = 0$, $y = 0$.

covalent du réseau de sélénium dans Mo_3Se_4 et $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$. Les clusters Mo_6 étant strictement comparables dans les différentes structures il est logique de penser que les électrons provenant de l'ionisation des atomes de nickel sont localisés, préférentiellement, sur le réseau de soufre.

Ces atomes de nickel, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, se répartissent de façon statistique sur deux sites cristallographiques de type 6f (donc fortement délocalisés). Il faut toutefois noter que ces positions, dont le taux d'occupation est de $\frac{1}{2}$, représentent plus des positions d'équilibre que des positions privilégiées (au contraire de ce qui est rencontré dans $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$). En fait, la distribution des atomes de nickel est pratiquement continue le long des tunnels centrés sur $x = 0$, $y = 0$ (Figs. 2 et 3).

Une "ceinture" d'ions nickel (dont la charge formelle au niveau de cette étude radiocristallographique ne peut être précisée), entoure ainsi les motifs S_8 analogues aux motifs Se_8 décrits dans Mo_3Se_4 (1).

La comparaison structurale de Mo_3Se_4 , $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ et NiMo_3S_4 peut se résumer ainsi:

1. Dans les trois composés, le molybdène sous forme de clusters Mo_6 garde un caractère essentiellement métallique.

2. Pour les composés Mo_3Se_4 et $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, le réseau des atomes de sélénium a un caractère essentiellement covalent, alors que dans NiMo_3S_4 , le réseau de soufre a un caractère essentiellement ionique.

3. Dans $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, l'atome de nickel inséré garde un caractère métallique, alors que dans NiMo_3S_4 , il s'ionise et fournit des électrons au réseau de soufre.

Il est possible également, en regard de ces différentes structures, d'expliquer la non existence d'un composé Mo_3S_4 isostructural du composé Mo_3Se_4 . L'existence de clusters Mo_6 à caractère essentiellement métallique imposerait en effet un squelette d'atomes de soufre identique à celui de sélénium rencontré dans Mo_3Se_4 . Or: (a) il n'existe pas de variété hexagonale de soufre analogue à celle du sélénium; (b) si toutefois elle existait, il est probable que les sites disponibles dans la structure ne seraient pas assez volumineux pour accueillir les clusters Mo_6 .

Par contre, la dilatation du sous-réseau de soufre peut se produire si chaque atome prend des charges négatives en recevant des électrons amenés par un métal de transition. Ainsi, l'insertion du nickel provoque une stabilisation du squelette Mo_6S_8 .

References

1. MME O. BARS, J. GUILLEVIC, D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, 48 (1973).
2. R. CHEVREL, M. SERGENT, J. PRIGENT, *J. Solid State Chem.* **3**, 8807 (1971).
3. J. KARLE, I. L. KARLE, *Acta Crystallogr. Ser. B* **21**, 849 (1966).
4. "International Tables for X-Ray Crystallography," Mathematical Tables, Vol. 2, p. 302, Kynoch, Birmingham, England (1967).
5. C. T. PREWITT, "Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program," SFLS-5 (1966).
6. MME O. BARS, J. GUILLEVIC, D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, 335 (1973).