

Étude Structurale de Combinaisons Sulfurées et Sélénées du Molybdène:

I. Structure Cristalline de Mo_3Se_4

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

*Laboratoire de Cristallochimie, Faculté des Sciences,
Avenue du Général Leclerc, 35, Rennes, France*

Received February 24, 1972

The crystals of Mo_3Se_4 , are rhombohedral, space group $R\bar{3}$, with two formula units in a cell: $a = 6.658 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.58^\circ$.

The structure was solved by the heavy atom method and refined by a full-matrix least-squares program to $R = 0.045$ for 537 independent reflexions. The structure consists of selenium chains parallel to the three axes such as those of metallic selenium, with wide channels running in the three directions. A few channels are occupied by " Mo_6 " clusters so that Mo_3Se_4 can be regarded as a metallic compound.

Introduction

Depuis quelques années, les combinaisons sulfurées et sélénées du molybdène ont fait l'objet de nombreuses études et tout particulièrement par Sergent, Chevrel, Guillevic, et Bars (1-7).

Trois types de composés ont été plus spécialement caractérisés: (1) des thiocomposés $\text{M}^{\text{II}}\text{Mo}_2\text{S}_4$ (M = élément de la première série de transition) dérivant formellement du molybdène trivalent; (2) des solutions solides $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ (M = Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cu, Mg, Zn, et Cd), et des thiocomposés définis (AgMo_4S_5 , SnMo_5S_6 , CuMo_3S_6 , SrMo_6S_7 , PbMo_6S_7 , et BaMo_7S_8) dérivant formellement du molybdène bivalent; et (3) des composés $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (M = Fe, Co, Ni) semblant admettre Mo_3Se_4 comme structure d'accueil.

Afin d'en comprendre les propriétés (en particulier magnétiques) et d'établir une éventuelle classification entre tous ces composés, nous en avons entrepris l'étude structurale. Le premier article de cette série rend compte de la structure cristalline du binaire Mo_3Se_4 . Ce choix a été fait pour deux raisons essentielles:

(1) Mo_3Se_4 apparaît comme structure d'accueil pour les composés $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (7).

(2) Chevrel, Sergent et Prigent (6) ont montré une grande analogie des clichés de

diffraction entre Mo_3Se_4 et les composés $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$.

Ainsi, Mo_3Se_4 semble constituer un type structural essentiel dans ces combinaisons sulfurées et sélénées du molybdène.

Expérimentale

Préparation

Mo_3Se_4 a été préparé par synthèse directe des éléments. Les quantités stoechiométriques de molybdène et sélénium sont comprimées sous vide; la pastille obtenue est chauffée à 1100°C sous vide en tube scellé de silice. Les monocristaux obtenus par recuit à 1200°C pendant 5 jours sont noirs, stables à l'air et de forme cubique. Notons, toutefois, que le domaine d'existence de Mo_3Se_4 est compris entre $\text{Mo}_3\text{Se}_{3.81}$ et $\text{Mo}_3\text{Se}_{4.2}$ (8).

Données Cristallographiques

Les paramètres cristallins ont été déterminés approximativement sur chambres de Weissenberg et de précession et affinés à l'aide du diffractogramme X de poudre ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$).

Système rhomboédrique (groupe de Laue $\bar{3}$): $a = 6.658$ (6) \AA , $\alpha = 91.58^\circ$ (8), $V = 298.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.

TABLEAU I

	Valeur expérimentale	Valeur théorique Cas centro.	Valeur théorique Cas non centro.
Moyenne de $ E $	0.803	0.798	0.886
Moyenne de $ E^2 $	0.969	1.000	1.000
Moyenne de $ E^2 - 1 $	0.935	0.968	0.736
Réflexions avec			
$ E > 3$	0.37 (%)	0.30 (%)	0.01 (%)
$ E > 2$	5.03	5.00	1.80
$ E > 1$	28.68	32.00	36.80

La densité mesurée selon la méthode de poussée hydrostatique (9) est $d_0 = 6.71 \pm 0.05$. La densité calculée est $d_c = 6.70$.

Les extinctions systématiques relevées $hkil$ avec $-h + k + l \neq 3n$ sont compatibles avec les groupes $R3$ et $R\bar{3}$. La présence du centre de symétrie a été montrée à l'aide du test portant sur les facteur de structure normalisés (10) (Tableau I).

Remarque. L'indexation du diagramme de poudre par Bakakine et al. (11) conduisait à un système monoclinique, résultats admis par De Jonge et al. (12). Dans une note précédente (13) nous avons indiqué la matrice de passage de ce système monoclinique au système rhomboédrique.

Enregistrement des intensités

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD-3 (λ MoK $\alpha = 0.711$ Å). Le monocristal utilisé était une sphère taillée de 0.63 mm de diamètre ($\mu R = 10.2$).

Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur: graphite; balayage ω ; angle de balayage: $S = 140 + 69 \tan \theta$ (en centième de degrés); ouverture du compteur à scintillations (en centième de mm) $S = 12 + 8 \tan \theta$.

Sur 1740 intensités mesurées, nous en avons conservé 1525 répondant au critère $\sigma(I)/I < 1$ avec:

$$\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{+1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)],$$

où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion (I_M) sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$), ce dernier ayant été mesuré pendant 2 secondes de part et d'autre de la tache.

Les 537 réflexions indépendantes utilisées ont été obtenues en moyennant les intensités précédentes sachant que:

$$I_{hkl} = I_{klh} = I_{lkh} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{\bar{k}\bar{l}\bar{h}} = I_{\bar{l}\bar{h}\bar{k}}$$

Les corrections d'absorption ont été faites par interpolation de Lagrange de la fonction $A^* = f(\sin \theta)$ (A^* = facteur d'absorption). Les valeurs A^* sont celles données par $\mu R = 10$ dans "International Tables for X-Ray Crystallography" (14).

Résolution et Affinement de la Structure

Les atomes de molybdène et de sélénium à l'intérieur de la maille rhomboédrique ont été localisés à l'aide de la fonction de Patterson. Les facteurs de diffusion ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland, et Pépinsky (15) modifiée par Forsyth et Wells (16),

$$f_{ej} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C.$$

Les constantes A , B , C , a , et b ont été calculées par Moore (17). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées, les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraits de "International Tables for X-Ray Crystallography" (18). Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS 5 (19). La fonction minimisée est $\sum \omega(|F_0| - Z_K |F_c|)^2$ où F_0 et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_K la constante d'échelle définie par $\sum |F_0| / |F_c|$ et ω le facteur de pondération.

Dans un premier temps nous avons affiné les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope, le schéma de pondération étant défini de la façon suivante:

$$F_0 < F_1, \quad \omega = (1/16) \sigma_1 = \sqrt{1}/\omega = 4;$$

$$F_1 < F_0 < F_2, \quad \sigma_2 = \frac{F_1 - F_2}{[F_1 - (F_2/4) - \frac{3}{4}(F_0/Z_K)]}$$

ω croît linéairement de (1/16) à 1:

$$F_2 < F_0 < F_3, \quad \sigma_3 = 1;$$

$$F_3 < F_0 < F_4,$$

$$\sigma_4 = F_3 - F_4/4[(3/Z_K)F_0 + F_3] - F_4.$$

ω décroît linéairement de 1 à 1/16:

$$F_0 > F_4, \quad \sigma_5 = 10.$$

Les bornes F_1 , F_2 , F_3 , et F_4 valent respectivement: 0.5, 5, 50, et 290.

Cet affinement conduit à un facteur

$$R = \sum [|F_c| - Z_K' |F_0|] / \sum Z_K' |F_0|$$

de 0.146.

Dans un deuxième temps nous avons affiné les coordonnées et les facteurs de température anisotrope en utilisant le même schéma de pondération.

Le facteur R est alors de 0.08.

L'affinement a été poursuivi en utilisant le schéma de pondération décrit par Stout et Jensen (20), repris par Grant, R. C. G. Killean, et J. L. Lawrence (21) soit:

$$1/\omega = \sigma^2(F_0) = (K/4L \cdot p) \{[\sigma(I)^2/I] + p^2 I\}.$$

La constante de stabilité $p = 0.07$ a été calculée selon la méthode de R. C. G. Killean et J. L. Lawrence (22). K est une constante de mise à l'échelle.

Les valeurs $\omega \Delta^2$ présentant des variations en domaine de $\sin^2 \theta / \lambda^2$ nous avons été amenés à faire des corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Allen C. Larson (23) soit:

$$F_{\text{corr}} = F_{\text{obsd}}(1 + c\beta I_{\text{obs}})^{1/2},$$

c étant le coefficient d'extinction secondaire et

$$\beta = 2L \cdot p \left(\frac{1 + \cos^4 2\theta}{(1 + \cos^2 2\theta)^2} \right) \left(\frac{dA^*}{d\mu_R} \right) I_{\text{obsd}}.$$

Les valeurs obtenues pour R et

$$R_H = \sqrt{\omega [Z_K' |F_0| - |F_c|] / \sum \omega (|F_0| / Z_K')^2}$$

respectivement de 0.045 et 0.053.

La valeur de R obtenue en incluant les réflexions non observées est de 0.054.

Au cours du dernier cycle d'affinement, les déplacements sur les paramètres étaient inférieurs à 2% de l'écart-type correspondant.

Les paramètres atomiques finaux sont groupés dans le Tableau II. Le tableau donne les facteurs de structure observés et calculés.¹

Description et Discussion de la Structure

L'arrangement tridimensionnel peut être décrit en première approximation à partir d'un empilement de motifs Mo_6Se_8 .

Six atomes de molybdène forment un "cluster" Mo_6 octaédrique déformé de symétrie parfaite D_{3d} , les longueurs de liaison étant de deux types (2.68₄ Å et 2.83₆ Å) et les angles entre arêtes du polyèdre Mo_6 de trois types (60°, 61.7₆°, et 56.4₈°) (Tableau III).

Les huit atomes de sélénium sont disposés selon un cube déformé de symétrie parfaite D_{3d} , les longueurs sélénium-sélénium étant de deux types (3.49₇ et 3.73₈ Å) les angles entre arêtes du polyèdre étant de trois types (94.3₈°, 86.6₈°, et 89.3₄°) (Tableau III).

L'ensemble du motif Mo_6Se_8 peut-être décrit, en première approximation comme un cube déformé de sélénium, les atomes de molybdène occupant sensiblement les milieux des faces du cube (Fig. 1). Il faut noter toutefois que le calcul des plans moyens (Tableau IV) montre que les atomes de sélénium constituant une face déformée du cube ne sont pas situés dans un même plan.

Les distances molybdène-sélénium sont de 2.54₇, 2.58₇, 2.57₂ et 2.54₅ Å. Bien qu'un test

¹ A table of structure factors has been deposited as Document No. NAPS-01839 with the ASIS National Auxiliary Publications Service, c/o CCM Information Corp., 909 Third Avenue, New York, N.Y. 10022. A copy may be secured by citing the document number and by remitting \$5.00 for photocopies or \$2.00 for microfiche. Advance payment is required. Make check or money order payable to ASIS-NAPS.

TABLEAU II
PARAMÈTRES ATOMIQUES^a

	X	Y	Z	BEQ		
Mo (1)	0.22304 (10)	0.41298 (10)	0.54608 (10)	0.625		
Se (1)	0.37917 (13)	0.12741 (13)	0.74470 (13)	0.715		
Se (2)	0.21373 (13)	0.21373 (13)	0.21373 (13)	0.823		
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo (1)	0.00375 (18)	0.00365 (17)	0.00345 (18)	-0.00008 (9)	-0.00017 (9)	-0.00039 (9)
Se (1)	0.00535 (21)	0.00319 (21)	0.00421 (20)	-0.00013 (12)	0.00030 (12)	0.00010 (11)
Se (2)	0.00473 (15)	0.00473 (15)	0.00473 (15)	-0.00087 (11)	-0.00087 (11)	-0.00087 (11)

^a Les écarts-types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les coefficients BEQ sont les facteurs de température isotrope équivalents (Å²), calculés à partir des β_{ij} .

TABLEAU III
DISTANCES ET ANGLES

Distances (Å)		Angles	
Mo ₁ -Mo ₂	2.68 ₄	Mo ₁ -Mo ₂ -Mo ₃	60°
Mo ₁ -Mo ₆	2.83 ₆	Mo ₁ -Mo ₂ -Mo ₆	61°7 ₆ '
Mo ₁ -Mo ₃	2.68 ₄	Mo ₄ -Mo ₂ -Mo ₆	56°4 ₈ '
Mo ₁ -Mo ₅	2.83 ₆	Se ₁₁ -Se ₇ -Se ₁₂	94°3 ₈ '
Mo ₁ -Mo ₄	3.26 ₆	Se ₁₃ -Se ₇ -Se ₁₂	89°3 ₄ '
Mo ₄ -Mo ₁	3.26 ₆	Se ₇ -Se ₁₃ -Se ₈	86°6 ₈ '
Mo ₆ -Mo ₃	3.26 ₆	Se ₁₃ -Se ₉ -Se ₁₃	138°5 ₄ '
Mo ₃ -Mo ₆	3.26 ₆	Se ₉ -Se ₁₃ -Se ₉	138°5 ₄ '
Se ₇ -Se ₁₁	3.49 ₇	Se ₈ -Se ₁₀ -Se ₈	140°3 ₀ '
Se ₇ -Se ₁₃	3.73 ₈	Se ₁₀ -Se ₈ -Se ₁₀	140°3 ₀ '
Se ₇ -Se ₁₂	3.49 ₇	Se ₁₂ -Se ₁₄ -Se ₁₂	138°5 ₄ '
Se ₁₁ -Se ₇	3.58 ₁	Se ₁₄ -Se ₁₂ -Se ₁₄	138°5 ₄ '
Se ₇ -Se ₁₁	3.49 ₇	Se ₇ -Se ₁₁ -Se ₇	140°3 ₀ '
Se ₁₃ -Se ₉	3.73 ₈	Se ₁₁ -Se ₇ -Se ₁₁	140°3 ₀ '
Se ₉ -Se ₁₃	3.38 ₀		
Se ₉ -Se ₁₁	3.49 ₇		
Se ₁₂ -Se ₁₄	3.73 ₈		
Se ₁₄ -Se ₁₂	3.38 ₀		
Se ₈ -Se ₁₀	3.49 ₇		
Se ₁₀ -Se ₈	3.58 ₁		
Mo ₁ -Se ₁₅	2.59 ₈		
Mo ₄ -Se ₁₀	2.59 ₈		
Mo ₃ -Se ₁₆	2.59 ₈		
Mo ₆ -Se ₁₂	2.59 ₈		
Mo ₄ -Se ₁₇	2.59 ₈		
Mo ₁ -Se ₇	2.59 ₈		
Mo ₆ -Se ₁₈	2.59 ₈		
Mo ₃ -Se ₉	2.59 ₈		
Mo ₁ -Se ₈	2.54 ₅		
Mo ₁ -Se ₁₀	2.58 ₇		
Mo ₁ -Se ₁₂	2.57 ₂		
Mo ₁ -Se ₁₄	2.54 ₇		

d'équivalence de Student-Fischer ne soit pas strictement positif, nous pouvons valablement considérer pour la longueur de liaison molybdène-sélénium, une valeur moyenne de 2.56₂ Å.

L'assemblage des motifs Mo₆Se₈ est assuré à l'aide de liaison molybdène-sélénium de deux types: liaison entre un molybdène du premier motif et un sélénium du second, et entre un sélénium du premier et un molybdène du second (Fig. 2). Ces liaisons, égales entre elles, sont de 2.59₈ Å. Ainsi en tenant compte des liaisons intra motifs et inter motifs, chaque atome de molybdène est entouré de cinq sélénium, le polyèdre d'ensemble étant une pyramide tétragonale déformée, la valeur moyenne de la liaison étant de 2.56₉ Å. Au niveau des atomes de sélénium, il convient de distinguer deux cas: les atomes de sélénium en

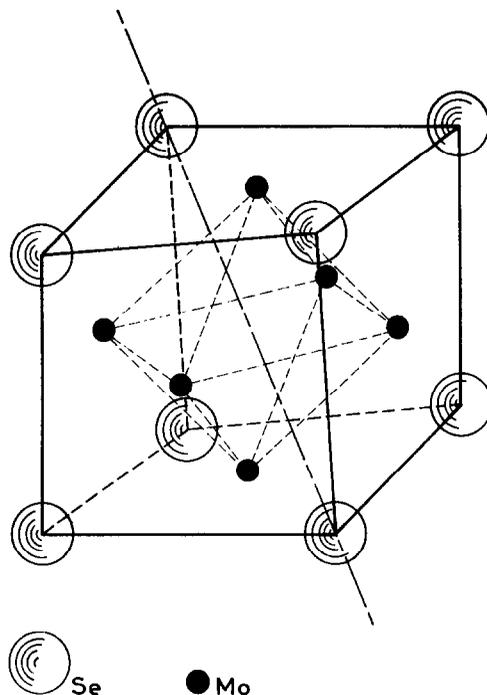


FIG. 1. Motif Mo₆Se₈.

position générale (6f) sont reliés, suivant un tétraèdre très déformé à quatre atomes de molybdène, la longueur de liaison moyenne étant de 2.57₅ Å (2.54₅, 2.57₂, 2.58₇, et 2.59₈ Å). Par contre, les atomes de sélénium situés en position particulière (2c) ne sont liés qu'à trois atomes de molybdène, la longueur de liaison moyenne étant de 2.54₇ Å (2.54₇, 2.54₇ et 2.54₇ Å).

Décrite de cette manière, la structure de Mo₃Se₄ peut être comparée à celle de MoCl₂ déterminée par Von H. Schafer et al. (24). En effet lors de cette étude, ces auteurs ont mis en évidence dans MoCl₂ des groupements "Mo₆Cl₈". Dans ce cas toutefois, le cluster Mo₆ est un octaèdre parfait (symétrie O_h), les distances molybdène-molybdène étant de 2.61₃ Å, donc comparables aux valeurs de 2.68₄ et 2.83₆ Å déterminées dans Mo₃Se₄. L'arrangement tridimensionnel des motifs Mo₆Cl₈ est cependant différent de celui que nous avons vu pour Mo₃Se₄. Les groupements Mo₆Cl₈ sont en effet reliés entre eux par l'intermédiaire d'un chlore (noté Cl_{a-a}, Fig. 3). Il s'ensuit que chaque atome de molybdène est lié à cinq atomes de chlore formant une pyramide tétragonale plate. L'environnement du molybdène est donc le même dans les deux cas.

TABLEAU IV

Atomes constituant le plan	Equation du plan	Distances des atomes au plan (en Å)	
Se ₈ Se ₁₀ Se ₁₂ Se ₁₄	$0.651 X + 0.172 Y - 0.151 Z = 1$	Se ₈	-0.065
		Se ₁₀	0.061
		Se ₁₂	0.061
		Se ₁₄	-0.057
Se ₇ Se ₁₁ Se ₁₂ Se ₁₄	$-0.137 X + 0.645 Y + 0.176 Z = 1$	Se ₇	0.065
		Se ₁₁	-0.061
		Se ₁₂	-0.061
		Se ₁₄	0.057
Se ₇ Se ₉ Se ₁₁ Se ₁₃	$0.189 X + 0.051 Y - 0.043 Z = 1$	Se ₇	-0.061
		Se ₉	-0.061
		Se ₁₁	0.065
		Se ₁₃	0.057
Se ₈ Se ₉ Se ₁₀ Se ₁₃	$-0.039 X + 0.185 Y - 0.257 Z = 1$	Se ₈	0.061
		Se ₉	0.061
		Se ₁₀	-0.065
		Se ₁₃	-0.057
Se ₇ Se ₈ Se ₁₂ Se ₁₃	$0.044 X - 0.048 Y + 0.186 Z = 1$	Se ₇	-0.061
		Se ₈	-0.061
		Se ₁₂	0.065
		Se ₁₃	0.057
Se ₉ Se ₁₀ Se ₁₁ Se ₁₄	$+0.153 X - 0.168 Y + 0.650 Z = 1$	Se ₉	-0.065
		Se ₁₀	0.061
		Se ₁₁	0.061
		Se ₁₄	-0.057
Mo ₄ Mo ₅ Mo ₆ Se ₇ Se ₈ Se ₉	$0.084 X + 0.082 Y + 0.084 Z = 1$	Mo ₄	0.129
		Mo ₅	0.129
		Mo ₆	0.129
		Se ₇	-0.129
		Se ₈	-0.129
		Se ₉	-0.129

Cette description de la structure Mo₃Se₄ à l'aide des motifs Mo₆Se₈ n'est toutefois pas satisfaisante. Elle est en effet axée essentiellement sur les atomes de molybdène, les atomes de sélénium n'y jouant qu'un rôle secondaire. En fait l'étude des structures de Ni_{0,33}Mo₃Se₄ (25) et NiMo₃S₄ (26) montrent que le réseau des atomes de sélénium joue un rôle primordial.

La disposition des atomes de sélénium représentés en projection suivant [001] Fig. 4, se décrit aisément par comparaison avec la structure du sélénium métallique hexagonal.

Le sélénium métallique hexagonal cristallise dans le groupe C_{3i}21 et la structure est représentée en projection Fig. 5a. Les atomes de sélénium forment des chaînes hélicoïdales autour

de l'axe c, les distances Se-Se intrachânes et interchânes étant respectivement de 2.32 et 3.46 Å. En ne considérant que deux atomes de sélénium sur trois dans la maille élémentaire (Fig. 5b) on substitue aux chaînes hélicoïdales des chaînes en zigzag, les axes des chaînes étant les directions [100], [010], et [001].

Cette existence de chaînes en zigzag se développant parallèlement aux trois axes cristallographiques a, b et c, se retrouve dans Mo₃Se₄ (Fig. 6). Il y a eu bien sûr un réarrangement des atomes, si bien que les distances sélénium-sélénium, (intra chaînes ou inter chaînes) sont de 3.38, 3.49, 3.58, et 3.73 Å. L'arrangement de ces chaînes provoque la création de tunnels parallèles à l'axe z et centrés approximativement sur les

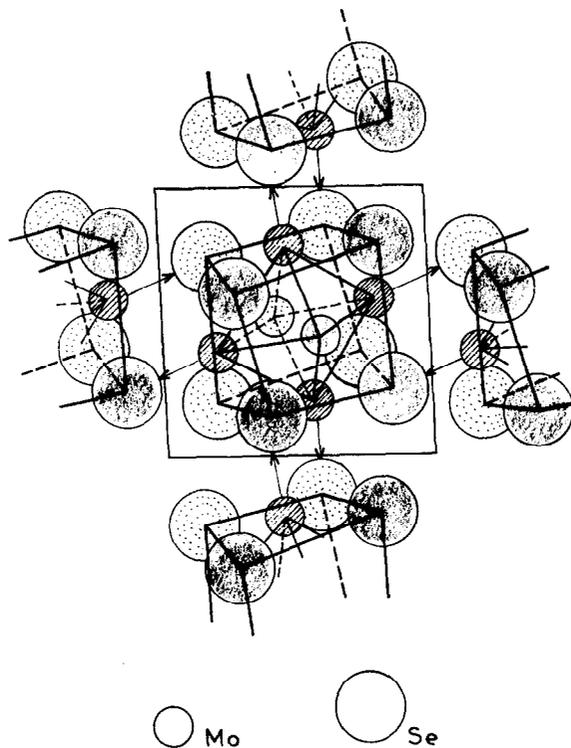
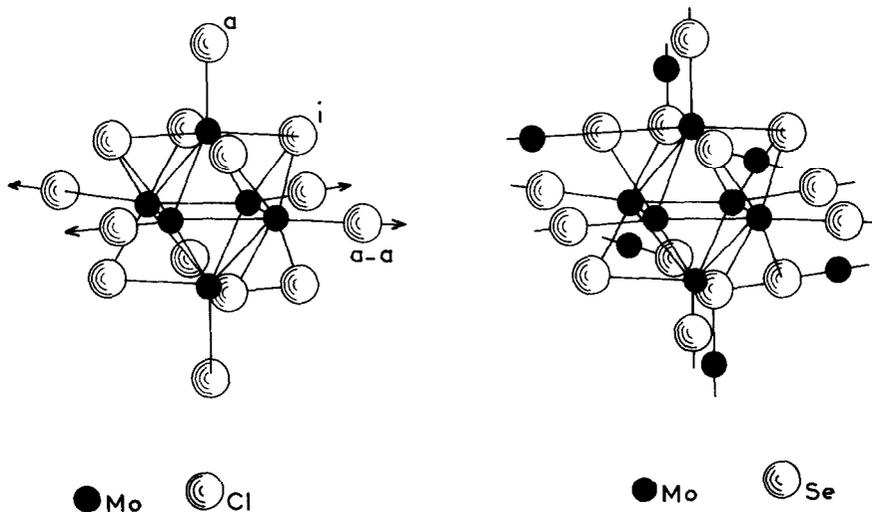


FIG. 2. Liaisons Mo-Se intermotifs.

positions $x = 1/2, y = 1/2$; $x = 0, y = 0$; $x = 0, y = 1/2$; et $x = 1/2, y = 0$ (Fig. 4) leur section étant plus ou moins grande. Ces tunnels correspondent en fait à l'association suivant z des cubes déformés Se_3 décrits précédemment. Le tunnel de plus grande section est celui centré sur $x = 1/2, y = 1/2$ (Fig. 7). Les atomes de

molybdène s'y disposent à l'intérieur, en première approximation sous forme de clusters Mo_6 . Toutefois ces groupements Mo_6 ne sont pas isolés puisque dans les trois directions cristallographiques les liaisons molybdène-molybdène intermotifs sont de 3.26 Å (Fig. 8). Ainsi chaque atome de molybdène d'un groupement Mo_6 est

FIG. 3. $\text{MoCl}_2\text{-Mo}_3\text{Se}_4$.

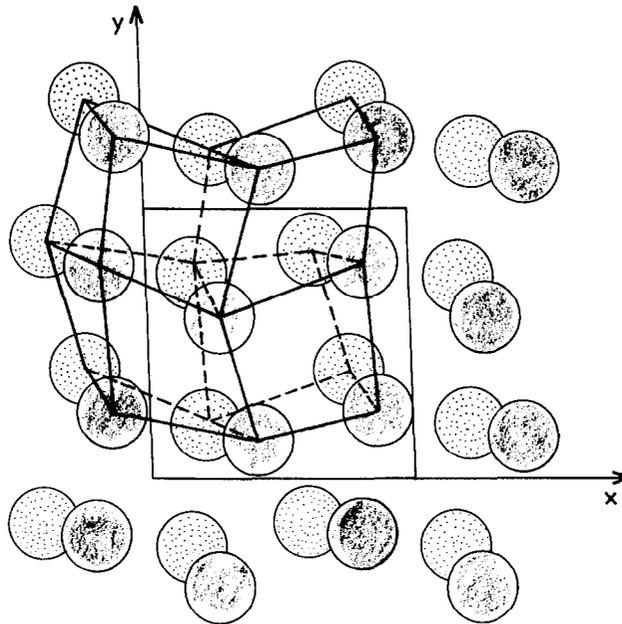
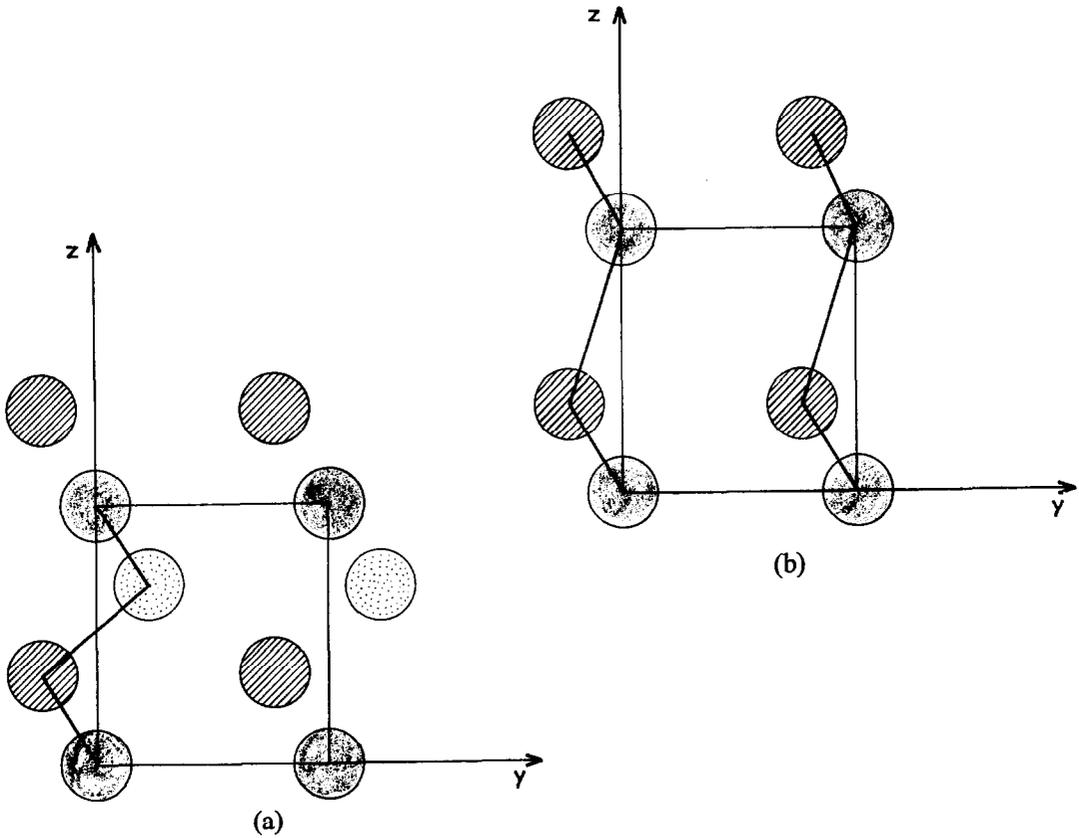
FIG. 4. Mo_3Se_4 . Réseau de sélénium.

FIG. 5. Structure du sélénium métallique: (a) complète; (b) un atome sur trois ayant été enlevé.

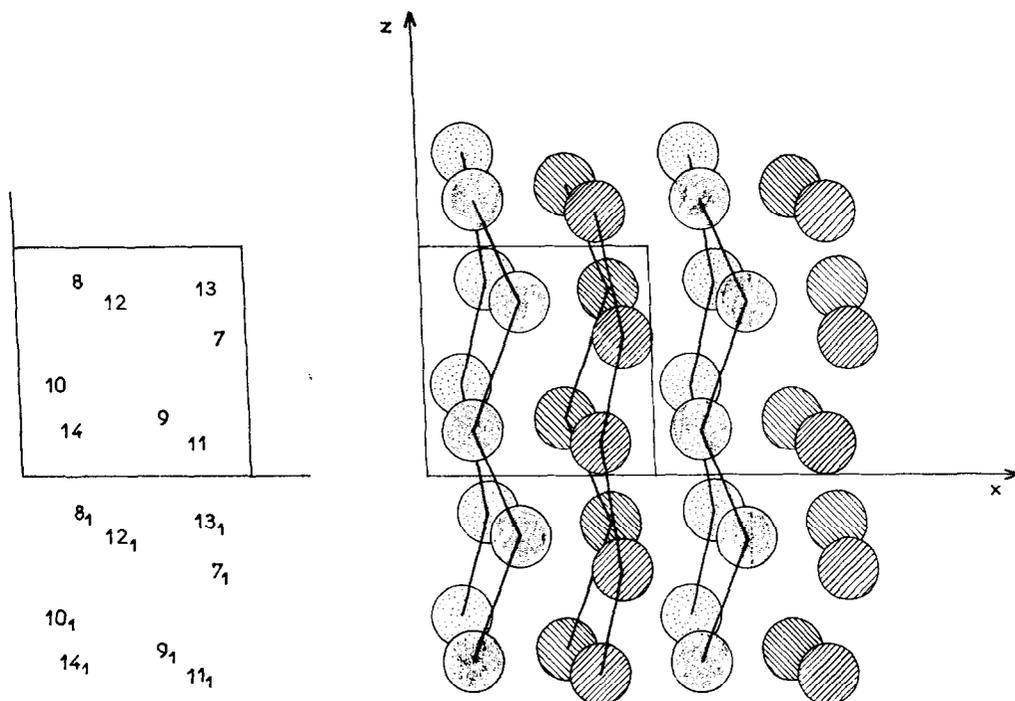


FIG. 6. Mo_3Se_4 . Réseau de sélénium (plan XZ). Les numéros des atomes sont reportés à gauche de la figure et correspondent à ceux utilisés dans le tableau des distances.

relié à un autre groupement Mo_6 . De ce fait, seul le tunnel parallèle à z et centré sur $x = 0$ et $y = 0$ est totalement inoccupé.

Ainsi Mo_3Se_4 présente un caractère essentiellement métallique, tant au niveau du réseau de molybdène qu'au niveau du réseau de sélénium.

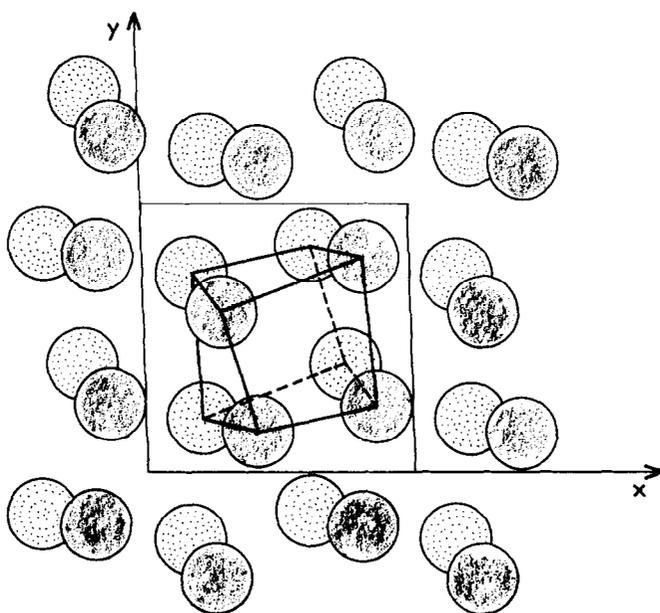


FIG. 7. Mo_3Se_4 . Réseau de sélénium (plan XY).

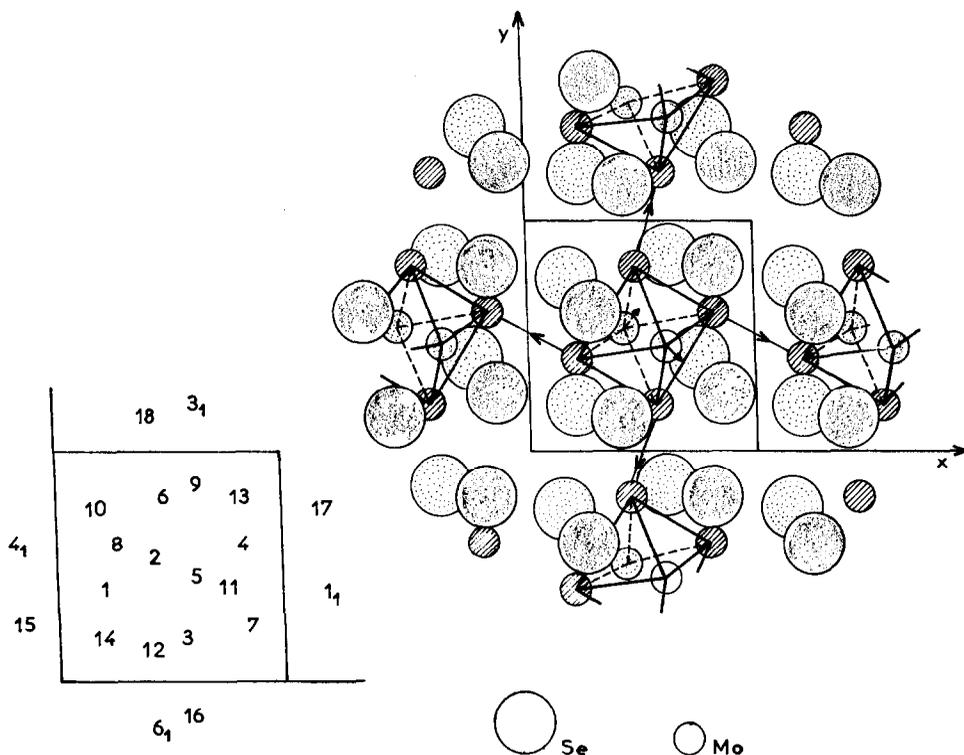


FIG. 8. Mo_3Se_4 . Projection complète. Les numéros des atomes sont reportés à gauche de la figure et correspondent à ceux utilisés dans le tableau des distances.

Cette description de la structure permet de comprendre la non stoechiométrie de Mo_3Se_4 que nous avons signalée dans l'introduction. L'existence des composés $\text{Mo}_3\text{Se}_{4+x}$ serait due à notre avis à la subsistance de chaînes hélicoïdales de sélénium (comme dans le sélénium métallique hexagonal) localisées vraisemblablement au niveau des tunnels parallèles à c centrés sur $x = 0, y = 0$; de même l'existence de composés $\text{Mo}_3\text{Se}_{4-x}$ s'écrivant en fait $\text{Mo}_{3+x}\text{Se}_4$ proviendrait de l'introduction de molybdène métallique dans les mêmes tunnels, assurant ainsi le lien, par liaisons molybdène-molybdène, entre les cavités centrées sur $x = 0, y = 0$, et $x = 1/2, y = 1/2$. C'est d'ailleurs la position adoptée par les atomes de nickel dans $\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (25).

Nous pouvons dire en conclusion que la structure Mo_3Se_4 est caractérisée par un réseau d'atomes de sélénium à caractère essentiellement métallique, les distances sélénium-sélénium de 3.38, 3.49, 3.58, et 3.73 Å étant tout à fait comparables aux distances de 3.46 Å existant dans le sélénium métallique; il faut noter à cet égard que les distances de 2.32 Å déterminées dans la variété hexagonale, ou 2.37 Å dans la

variété monoclinique, sont beaucoup plus caractéristiques de groupements polyséléniures. Par suite de la formation de canaux, ce réseau constitue un réseau d'accueil conduisant dans ce cas au composé Mo_3Se_4 . Mais, ainsi que nous l'avons vu, Mo_3Se_4 constitue encore une structure d'accueil puisque certains canaux du réseau de sélénium restent inoccupés.

Remerciements

Nous remercions le Professeur J. Prigent et Dr. M. Sergent, pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux au cours de ce travail.

Bibliographie

1. M. SERGENT ET J. PRIGENT, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **261**, 5135 (1965).
2. M. SERGENT, Thèse, Rennes, 1969.
3. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **267**, 1135 (1968).
4. J. GUILLEVIC, R. CHEVREL, M. SERGENT, ET D. GRANDJEAN, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 495 (1970).

5. R. CHEVREL, J. GUILLEVIC, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **271**, 1240 (1970).
6. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *J. Solid State Chem.* **3**, 8807 (1971).
7. O. BARS, M. SARGENT, ET D. GRANDJEAN, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **270**, 1233 (1970).
8. A. A. OPALOWSKI ET V. E. FEDOROV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **2**, 443 (1966).
9. P. HAGENMULLER, M. POUCHARD, ET L. RABARDEL, *Brevet C.N.R.S.* (1965).
10. L. KARLE ET I. L. KARLE, *Acta Crystallogr. Ser. B* **21**, 849 (1966).
11. V. V. BAKAKINE, Y. I. MIRONOV, A. A. OPALOWSKI, ET V. E. FEDOROV, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim. Nauk* **3**, 98 (1966).
12. R. DE JONGE, T. J. A. POPMA, C. A. WIEGERS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **2**, 188 (1970).
13. O. BARS, D. GRANDJEAN, A. MEERSCHANT, ET M. SPIESSER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 498 (1970).
14. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. II, p. 302. Kynoch Press, Birmingham, England, 1967.
15. V. VAND, P. F. EILAND, ET R. PEPINSKY, *Acta Crystallogr.* **10**, 303 (1957).
16. J. B. FORSYTH ET M. WELLS, *Acta Crystallogr.* **12**, 412 (1959).
17. F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1169 (1963).
18. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. III, p. 215. Kynoch Press, Birmingham, England, 1967.
19. C. T. PREWITT, "Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program," SFLS-5 (1966).
20. G. H. STOUT ET L. H. JENSEN, "X-Ray Structure Determination," p. 456. Macmillan Company, New York, 1968.
21. D. F. GRANT, R. C. G. KILLEAN, ET J. L. LAWRENCE, *Acta Crystallogr.* **25**, 374 (1969).
22. R. C. G. KILLEAN ET J. L. LAWRENCE, *Acta Crystallogr.* **25**, 1750 (1969).
23. A. C. LARSON, *Acta Crystallogr.* **23**, 664 (1967).
24. V. H. SCHÄFER, H. G. V. SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, H. WÖHRLE, ET H. BAUMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 305 (1967).
25. O. BARS, A paraître.
26. J. GUILLEVIC, A paraître.