

Nouveau Phosphure Ternaire: NiMoP₂, A Chaîne Linéaire Infinie -Mo-Ni-Mo- et Composés Isotypes: NiWP₂, CoMoP₂ et CoWP₂

R. GUÉRIN ET M. SERGENT

*Université de Rennes, Laboratoire de Chimie Minérale B,
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

Received December 8, 1975; in revised form March 29, 1976

Ternary phosphides NiMoP₂, CoMoP₂, NiWP₂, and CoWP₂ have been prepared; they have isotypic hexagonal crystal structures, space group $P6_3/mmc$, and two formula units per unit cell. The X-ray structure of NiMoP₂ has been determined from three-dimensional single-crystal counter data and refined to a final R value of 0.031 for 139 independent reflections. It shows octahedral and trigonal-prismatic phosphorus coordination for Ni and Mo atoms, respectively, and moreover, exhibits infinite linear -Mo-Ni-Mo- chains along the c -axis. Structural relationships with TiP, anti-TiP, and $2s$ -NbS₂ types are discussed. Magnetic and electrical measurements confirm the metallic behavior of these new phosphides.

Introduction

Les systèmes MP -MoP et MP -WP ($M = V, Cr, Mn, Fe$) présentent essentiellement des solutions solides étendues de type MnP (1). Pour $M = Ni$ et Co , quatre nouveaux composés isotypes, de formule NiMoP₂, NiWP₂, CoMoP₂ et CoWP₂, viennent d'être isolés.

Nous donnons ici la préparation, la structure cristalline, les propriétés magnétiques et électriques de ces quatre composés et montrons leurs relations structurales avec les structures type TiP (2), anti-TiP (3) et $2s$ -NbS₂ (4-10).

Etude expérimentale

Préparation

Ces composés sont préparés par synthèse directe à partir des éléments (pureté 99.99%) dans des tubes de silice, scellés sous vide, à des températures de 900°C (NiWP₂) et 1000°C (NiMoP₂, CoMoP₂, CoWP₂); le produit subit des recuits, après broyage et

pastillage, aux mêmes températures: la poudre cristalline obtenue est grise; des monocristaux de NiMoP₂ ont été préparés en effectuant la réaction à 1200°C.

Données cristallographiques

L'étude radiocristallographique a été réalisée sur diffractomètre X à compteur proportionnel, avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les diagrammes de diffraction X montrent que ces quatre composés sont isotypes.

L'étude sur monocristal à l'aide des chambres de Weissenberg, Laüe et Buerger conduit au système cristallin: la maille est hexagonale, le groupe de Laüe $6/mmm$, les groupes spatiaux possibles $P6_3/mmc$, $P\bar{6}2c$, $P6_3mc$, compatibles avec les extinctions systématiques relevées sur $hh2hl$ ($l = 2n + 1$).

L'affinement des paramètres a été effectué sur poudre, en utilisant le silicium comme étalon interne. Les paramètres cristallins, les volumes élémentaires, les densités calculées et observées sont présentés dans le Tableau I; le nombre de motifs par maille est $Z = 2$. Le diagramme de diffraction X de NiMoP₂,

TABLEAU I

PARAMÈTRES,^a VOLUMES ÉLÉMENTAIRES, DENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES POUR NiMoP₂, CoMoP₂, NiWP₂ ET CoWP₂

Composés	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	<i>d</i> _{cal}	<i>d</i> _{obs}
NiMoP ₂	3.329(3)	11.22(1)	107.68	6.69	6.59
CoMoP ₂	3.295(3)	11.25(1)	105.77	6.81	6.72
NiWP ₂	3.326(3)	11.26(1)	107.87	9.37	9.17
CoWP ₂	3.291(3)	11.26(1)	105.61	9.58	9.44

^a Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

avec son indexation, est présenté sur la Fig. 1.

Enregistrement des intensités de NiMoP₂

Un monocristal de NiMoP₂ en forme de plaquette hexagonale, de dimensions 0.13 × 0.065 × 0.013 mm ($\mu R = 0.99$) a été enregistré sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 ($M\alpha K\alpha = 0.711 \text{ \AA}$): 1068 réflexions non nulles ont été mesurées. Après corrections des facteurs de Lorentz et de polarisation, et moyenne des intensités symétriquement équivalentes, 139 réflexions indépendantes ont été conservées.

Etude structurale de NiMoP₂

Résolution et affinement

Les positions atomiques, après exploitation d'une fonction de Patterson tridimensionnelle dans la groupe $P6_3/mmc$, ont été affinées par

la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SFLS-5 (11). Les facteurs de reliabilité *R* et *R_H*:

$$R = \frac{\sum (|F_o| - K|F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$R_H = \left[\frac{\sum \omega(|F_o| - K|F_c|)^2}{\sum \omega|F_o|^2} \right]^{1/2}$$

où *K* est la constante d'échelle, ω le facteur de pondération, sont alors de 0.082 et 0.092 respectivement.

Après affinement des facteurs de température anisotropes, les valeurs finales des facteurs *R* et *R_H* sont 0.031 (*R_H* = 0.038) pour 139 réflexions indépendantes. Les séries différence que nous avons effectuées n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à $0.5 e^-/\text{\AA}^3$. L'affinement dans les groupes non-centrosymétriques $P\bar{6}2c$ et $P6_3mc$ n'a pas apporté de différences notables et la structure est décrite dans le groupe centrosymétrique $P6_3/mmc$.

Les paramètres atomiques, les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau II.

Description structurale

La projection de la structure sur le plan (11 $\bar{2}$ 0) est donnée sur la Fig. 2. Dans cette structure, le phosphore présente un empilement de type *AABB*; le molybdène est au centre d'un prisme de phosphore à base triangulaire équilatérale, le nickel occupe le centre d'un site octaédrique de phosphore; enfin, ce dernier est en site trigonal-prismatique de métal (3 Mo + 3 Ni).

L'enchaînement des prismes (MoP₆) et octaèdres (NiP₆) est donné sur la Fig. 3.

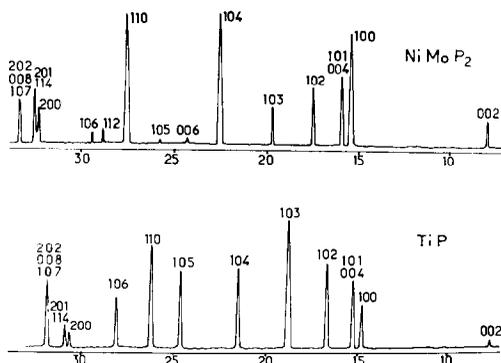


FIG. 1. Diagrammes de diffraction X ($CuK\alpha = 1.541 \text{ \AA}$) de NiMoP₂ et de TiP.

TABLEAU II

PARAMÈTRES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE DE NiMoP₂^a

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	Beq
Ni	2 <i>a</i>	0	0	0	163(7)	163(7)	11.5(7)	82(4)	0.56
Mo	2 <i>b</i>	0	0	0.25	45(6)	45(6)	5.5(5)	23(3)	0.19
P	4 <i>f</i>	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1132(1)	81(8)	81(8)	9.3(7)	41(4)	0.24

^a Les facteurs de température anisotropes sont de la forme: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$. Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients Beq sont les facteurs de température isotropes équivalents (Å²) calculés à partir des β_{ij} . $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$. Tous les facteurs β sont multipliés par 10⁴.

Suivant la direction (001) apparaît une succession de prismes (MoP₆) et d'octaèdres (NiP₆) accolés par une face. Les prismes de l'empilement *AA* (ou *BB*) sont occupés par moitié, et de façon alternée, par le molyb-

dène, de sorte que les prismes (MoP₆) ont une arête commune, les sites prismatiques restants sont inoccupés. Les octaèdres de l'empilement *AB* (ou *BA*) sont tous occupés par les atomes de nickel; les tétraèdres restant vacants.

Les distances interatomiques et les angles de valence sont donnés dans le Tableau III. Les numéros d'atomes pour les angles de valence sont donnés sur la Fig. 4.

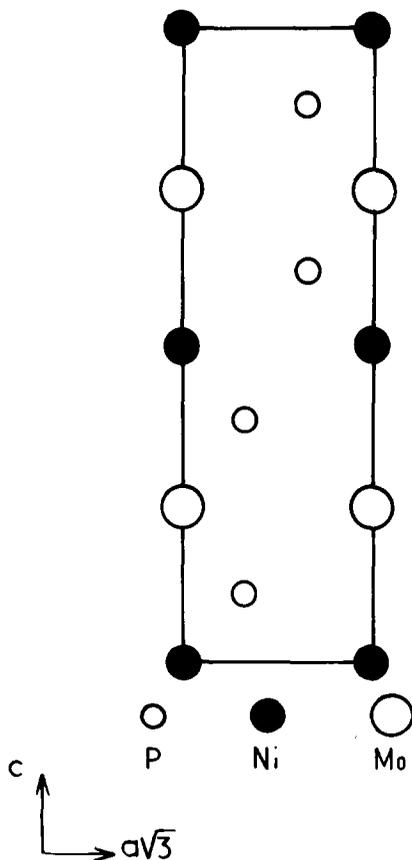
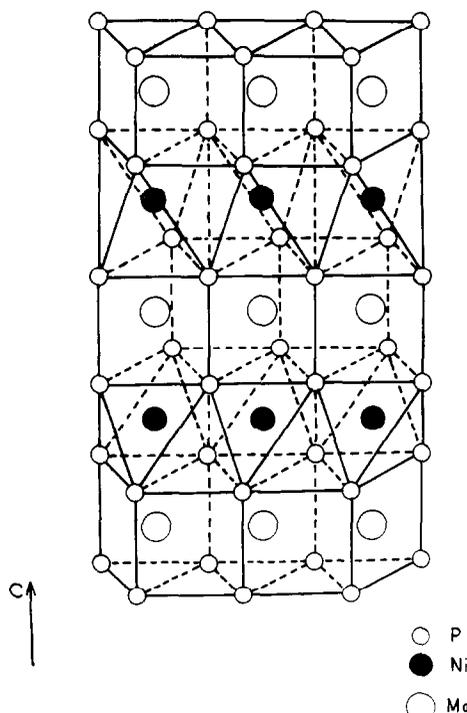
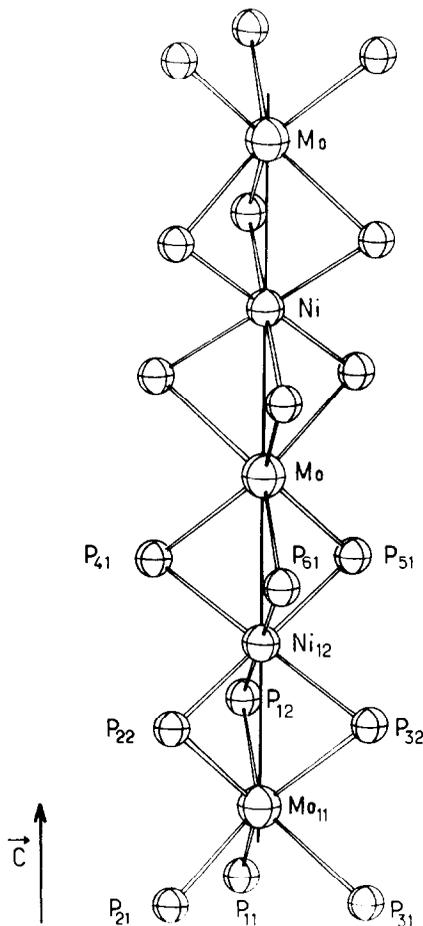
FIG. 2. Projection de la structure sur le plan (11 $\bar{2}$ 0).FIG. 3. Enchaînement des prismes (MoP₆) et des octaèdres (NiP₆) dans NiMoP₂.

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE VALENCE (°) DANS NiMoP₂

Ni-4P = 2.304(1)	P ₃₂ -Mo ₁₁ -Ni ₁₂	51.39(1)
Ni-2P = 2.304(1)	P ₂₁ -Mo ₁₁ -P ₃₁	85.18(1)
Mo-6P = 2.460(1)	P ₂₁ -P ₁₁ -P ₃₁	60
Ni-2Mo = 2.805(1)	P ₂₂ -Ni ₁₂ -P ₅₁	180
Mo-6Mo = 3.329	P ₃₂ -Ni ₁₂ -P ₄₁	180
Ni-6Ni = 3.329	P ₁₂ -Ni ₁₂ -P ₆₁	180
P-P = 3.070	P ₁₂ -Ni ₁₂ -P ₃₂	92.53(1)
P-3P = 3.188	P ₁₂ -Ni ₁₂ -P ₅₁	87.47(1)
P-6P = 3.329	P ₆₁ -Ni ₁₂ -P ₃₂	87.47(1)
P-3Ni = 2.304(1)	P ₆₁ -Ni ₁₂ -P ₅₁	92.53(1)
P-3Mo = 2.460(1)	P ₃₂ -Ni ₁₂ -P ₅₁	87.47(1)
	P ₃₂ -Ni ₁₂ -P ₂₂	92.53(1)

FIG. 4. Représentation des prismes et des octaèdres le long de l'axe \vec{c} .

Les distances interatomiques Ni-P et Mo-P sont de même grandeur que celles observées dans NiP (Ni en site octaédrique déformé) où Ni-P = 2.289 Å (12) et dans MoP (Mo en site trigonal-prismatique): Mo-P = 2.451 Å (13).

Les distances P-P de 3.070 Å dans NiMoP₂ sont incompatibles avec l'existence de paires phosphore-phosphore dont les longueurs sont de 2.17 Å dans MoP₂ (13) et de 2.24 Å dans FeP₂ (14).

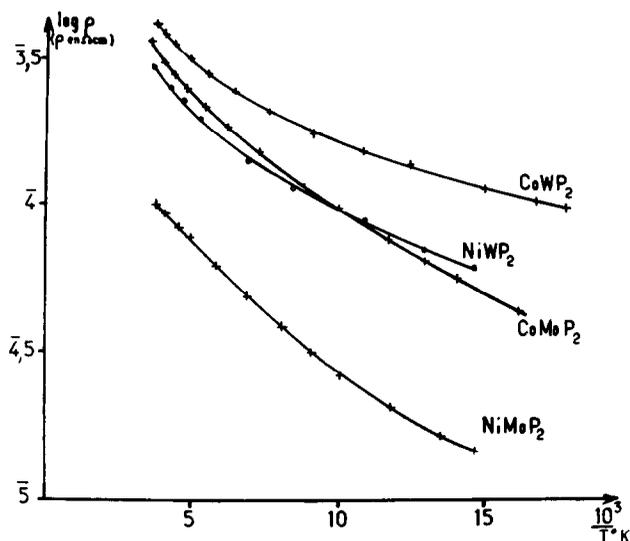
Mesures magnétiques et électriques

Les mesures de susceptibilités magnétiques réalisées selon la méthode de Faraday, entre 100 et 700°K, mettent en évidence un paramagnétisme indépendant de la température, après corrections du diamagnétisme des éléments: NiMoP₂ ($\chi_g = 0.38 \times 10^{-6}$ u. e. m. C.G.S.), NiWP₂ ($\chi_g = 0.34 \times 10^{-6}$), CoMoP₂ ($\chi_g = 1.08 \times 10^{-6}$) et CoWP₂ ($\chi_g = 0.69 \times 10^{-6}$).

Les mesures de résistivités électriques, réalisées sur poudre selon la méthode des quatre points entre 70 et 275°K, montrent que ces quatre composés présentent une conduction de type métallique (Fig. 5).

Discussion

La longueur de la liaison Ni-P = 2.304 Å dans NiMoP₂ correspond à la somme des rayons du nickel et du phosphore: $r_{\text{Ni}} + r_{\text{P}} =$

FIG. 5. Courbes de résistivités électriques $\log \rho = f(1/T)$.

1.22 + 1.10 = 2.32 Å (r_{Ni} = rayon métallique du nickel en coordinence 8 (15), r_P = rayon de covalence du phosphore (16)); il en est de même pour la longueur de la liaison Mo–P = 2.46 Å et la somme des rayons du molybdène et du phosphore: $r_{Mo} + r_P = 1.37 + 1.10 = 2.47$ Å (r_{Mo} = rayon métallique du molybdène en coordinence 8 (15)).

Le calcul du caractère ionique partiel (9, 10) des liaisons Mo–P dans NiMoP₂, CoMoP₂ et W–P dans NiWP₂, CoWP₂ conduit aux valeurs $f_i = 0.02$ et 0.04 respectivement, ce qui confirme le caractère métallique de ces phosphures.

Les composés $MMoP_2$ et MWP_2 ($M = Ni, Co$) présentent des chaînes linéaires métal–métal telle: –Mo–Ni–Mo– qui se développent à l’infini parallèlement à l’axe c ; dans NiMoP₂, la longueur de la liaison Ni–Mo est de 2.805 Å (Fig. 2 et 4). Des motifs linéaires

Mo–Ni–Mo et W–Ni–W existent dans les composés métalliques NiMo₂As₃ et NiW₂P₃ (17); ainsi, dans NiMo₂As₃, nous trouvons Ni_{II}–Mo_I = 2.766 Å et Ni_I–Mo_{II} = 2.815 Å pour les deux motifs Mo_I–Ni_{II}–Mo_I et Mo_{II}–Ni_I–Mo_{II}. Les longueurs des liaisons Ni–Mo sont donc de même grandeur dans les deux séries de composés.

Comme le montre la Fig. 1, le diagramme de diffraction X de NiMoP₂ est analogue à celui du phosphure TiP dont la structure réalisée par Snell (2) présente les caractéristiques suivantes (Tableau IV). On pouvait donc penser, a priori, que NiMoP₂ était isostructural de TiP, mais les positions atomiques de NiMoP₂, dans une disposition de type TiP, n’ont pu être affinées au-delà d’une valeur $R = 0.55$.

Sur la Fig. 6, est représentée la filiation structurale existant entre TiP (6a) et NiMoP₂

TABLEAU IV
DONNÉES STRUCTURALES DE TiP

Maille hexagonale	$a = 3.499$ Å	$c = 11.700$ Å
	$V = 124.05$ Å ³	$Z = 4$
Groupe spatial: $P6_3/mmc$		
Ti	4f	$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0.1170 (site octaédrique 3P _I + 3P _{II})
P _I	2a	0 0 0 (site octaédrique de 6 Ti)
P _{II}	2d	$\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ (site prismatique de 6 Ti)

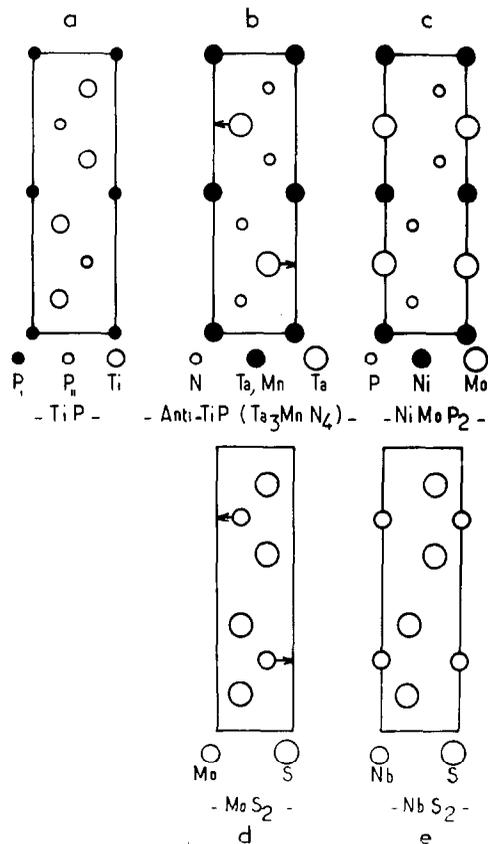


FIG. 6. Projections sur le plan (1120) des structures TiP (a), anti-TiP (Ta_3MnN_4) (b), NiMoP_2 (c), $2s\text{-MoS}_2$ (d) et $2s\text{-NbS}_2$ (e).

(6c); le passage d'une structure à l'autre ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'une structure anti-TiP (Fig. 6b), par exemple Ta_3MnN_4 (3). Dans NiMoP_2 , les atomes de phosphore occupent les positions de l'azote dans Ta_3MnN_4 , les atomes de nickel remplacent les atomes (Ta, Mn), alors que les atomes de molybdène sont translétés des positions atomiques du tantale, comme le montre la direction des flèches sur la Fig. 6b. Ce déplacement ne modifie pas la coordinence du molybdène qui reste prismatique, mais modifie celle du phosphore puisque: Ti(coordinence octaédrique dans TiP) \rightarrow N(octaédrique dans anti-TiP) \rightarrow P(prismatique dans NiMoP_2).

Le passage de la structure anti-TiP à la structure NiMoP_2 se retrouve pour les

structures $2s\text{-MoS}_2$ et $2s\text{-NbS}_2$, comme le montrent les Fig. 6d et 6e.

Dans les chalcogénures $M_p\text{Nb}(\text{Ta})X_2$ ($M = \text{élément } 3d; X = \text{S, Se}$) (18-23), l'élément M occupe une partie des sites octaédriques avec surstructures pour $p = 0.25, 0.33$ et 0.5 . Dans ces phases, l'élément M est sous forme ionique et le caractère métallique de $\text{Nb}(\text{Ta})X_2$ est conservé.

Conclusion

Les phases NiMoP_2 , CoMoP_2 , NiWP_2 et CoWP_2 , dont la structure s'apparente à celle de $2s\text{-NbS}_2$, présentent un taux d'occupation des sites octaédriques égal à 1: ce sont donc, non pas des intercalaires, mais des composés définis. En outre, il n'existe pas de filiation structurale entre MoP_2 et NiMoP_2 .

Dans la chimie des bas états d'oxydation du molybdène et du tungstène, ces composés originaux présentent des chaînes infinies, linéaires, telle $-\text{Mo}-\text{Ni}-\text{Mo}-$, liées à la succession de prismes (MoP_6) et d'octaèdres (NiP_6) accolés par une face, alors que dans NiMo_2As_3 , par exemple, les motifs linéaires $\text{Mo}-\text{Ni}-\text{Mo}$ sont créés par la succession d'octaèdres (MoAs_6) et (NiAs_6) à faces communes.

La coordinence trigonale-prismatique du molybdène ou du tungstène, avec la configuration formelle d^2 (7), explique l'absence de liaisons Mo-Mo (ou W-W) dans ces nouveaux phosphures, ces liaisons n'apparaissant que pour une coordinence octaédrique ou pyramidale de ces éléments (17, 24-27).

Remerciements

Nous remercions Messieurs M. Decroux et Ø. Fischer du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université de Genève qui ont effectué les mesures de résistivités électriques.

Bibliographie

1. R. GUERIN ET M. SERGENT, *C. R. Acad. Sci.* **281C**, 777 (1975).
2. P. O. SNELL, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1773 (1967).
3. N. SCHÖNBERG, *Acta Chem. Scand.* **8**, 213 (1954).
4. F. KADIJK ET F. JELLINEK, *J. Less Common Metals* **19**, 421 (1969).

5. E. REVOLINSKY, B. E. BROWN, D. J. BEERNTSEN, ET H. ARMITAGE, *J. Less Common Metals* **8**, 63 (1965).
6. B. E. BROWN ET D. J. BEERNTSEN, *Acta Crystallogr.* **18**, 31 (1965).
7. R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1971).
8. R. M. WHITE ET G. LUCOVSKY, *Solid State Comm.* **11**, 1369 (1972).
9. F. R. GAMBLE, *J. Solid State Chem.* **9**, 358 (1974).
10. A. MADHUKAR, *Solid State Comm.* **16**, 383 (1975).
11. C. T. PREWITT, "Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program," SFLS-5 (1966).
12. E. LARSSON, *Arkiv Kemi* **23**, 335 (1965).
13. S. RUNDQUIST ET T. LUNDSTRÖM, *Acta Chem. Scand.* **17**, 37 (1963).
14. E. DAHL, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2677 (1969).
15. F. LAVES, "Theory of Alloy Phases," Amer. Soc. Metals, Cleveland, Ohio (1956).
16. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca (1960).
17. R. GUERIN, M. POTEL, ET M. SERGENT, *Rev. Chim. Minérale* **12**, 335 (1975).
18. J. M. VAN DEN BERG ET P. COSSEE, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 143 (1968).
19. A. MEERSCHAUT, M. SPIESSER, ET J. ROUXEL, *C. R. Acad. Sci.* **270C**, 45 (1970).
20. J. M. VOORHOEVE-VAN DEN BERG ET M. ROBBINS, *J. Solid State Chem.* **1**, 134 (1970).
21. K. ANZENHOFER, J. M. VAN DEN BERG, P. COSSEE, ET J. N. HELLE, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1057 (1970).
22. J. M. VOORHOEVE-VAN DEN BERG ET R. C. SHERWOOD, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 167 (1971).
23. B. VAN LAAR, H. M. RIETVELD, ET D. J. W. IJDO, *J. Solid State Chem.* **3**, 154 (1971).
24. R. GUERIN, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *Mat. Ret. Bull.* **10**, 957 (1975).
25. R. CHEVREL, M. SERGENT, J. L. MEURY, DANG TRAN QUAN, ET Y. COLIN, *J. Solid State Chem.* **10**, 260 (1974).
26. R. CHEVREL, Thèse Rennes (1974).
27. V. H. SCHÄFER, H. G. VON SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, H. WÖHRLE, H. BAUMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 281 (1967).