

## Nouveaux thiochlorures de molybdène(II): $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$ ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ): Structure et propriétés magnétiques et électriques

C. PERRIN ET M. SERGENT

*Université de Rennes, Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Avenue du Général Leclerc—35031 Rennes Cédex, France*

ET

F. LE TRAON ET A. LE TRAON

*Université de Rennes, Laboratoire de Ferroélectricité, Avenue du Général Leclerc—35031 Rennes Cédex, France*

Received September 26, 1977; in revised form January 9, 1978

The thiochlorides  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) have been prepared; they are isostructural with  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ , space group *Pccn*, and have four formula units per unit cell. The X-ray structure of  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  has been determined from three-dimensional single-crystal counter data and refined to a final *R* value of 0.053 for 3350 independent reflections. The most important result concerning this structure is a statistical distribution of the Se atom on the unit  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)$  with  $\text{X}' \simeq \frac{1}{3}\text{Cl} + \frac{2}{3}\text{Se}$ : so the compound  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  must be formulated  $(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Se})\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}$ . The diamagnetic and dielectric behavior of these new thiochlorides is discussed.

### Introduction

Dans une publication précédente (1), nous avons annoncé l'existence de nouveaux thiohalogénures de molybdène  $\text{Mo}_6\text{Br}_{10}\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) et  $\text{Mo}_6\text{I}_{10}\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Les résultats cristallographiques avaient montré l'isotypie de ces phases avec le composé  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  (2). La structure de cet iodure présente des groupements  $(\text{Nb}_6\text{I}_8)$  liés les uns aux autres par six atomes d'iode en pont, deux d'entre eux étant situés en position particulière (4c). Sa formule développée s'écrit:  $(\text{Nb}_6\text{I}_8)\text{I}_{4/2}\text{I}_{2/2}$ .

Les halogénures de molybdène  $\text{MoX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) présentent une structure très proche de cette dernière: des motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)$  sont reliés par quatre ponts halogènes, deux autres

halogènes étant terminaux:  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)\text{X}_{4/2}\text{X}_2$  (3). Nous avons alors émis l'hypothèse que, pour nos phases  $\text{Mo}_6\text{X}_{10}\text{Y}$ , la formule développée serait  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)\text{X}_{4/2}\text{Y}_{2/2}$ , les deux chalcogènes  $\text{Y}$  en pont entre des groupements  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)$  occupant la position particulière (4c) de la structure de  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ . Le passage de la structure de  $\text{Mo}_6\text{X}_{12}$  à la structure de  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  serait alors dû au basculement des motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)$ .

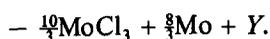
L'étude des propriétés physiques, notamment le caractère diélectrique particulier de ces phases, nous a amené à vérifier notre hypothèse structurale sur monocristal. Dans ce but, les thiochlorures  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), plus particulièrement adaptés à une étude cristallographique, ont été isolés. Nous présen-

tons ici la préparation, l'étude structurale et les propriétés physiques de ces derniers.

## Etude Expérimentale

### Synthèse

Le molybdène et le chalcogène utilisés sont des produits commerciaux de pureté 99.9%. Le chlore est introduit soit sous forme de  $\text{MoCl}_3$  obtenu en tube scellé à  $350^\circ\text{C}$  par action de Mo sur  $\text{MoCl}_5$  (4), soit sous forme de  $\text{MoCl}_2$  obtenu par décomposition de  $\text{MoCl}_3$  vers  $950^\circ\text{C}$  (3). Les synthèses sont effectuées à partir des mélanges:



Ces mélanges sont comprimés, puis chauffés vers  $1000^\circ\text{C}$ , en tube de silice scellé sous vide, pendant environ 24 heures. On obtient alors une poudre microcristalline dont la couleur varie du rouge au brun suivant le chalcogène. Des monocristaux de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  ont été obtenus directement au cours d'une préparation; ils se présentent sous forme d'octaèdres de couleur rouge foncé.

### Méthodes d'étude et d'identification

Les produits broyés sont étudiés par diffraction  $X$ , à l'aide d'un compteur proportionnel ( $\text{CuK}\alpha = 1.541 \text{ \AA}$ ), ce qui permet de déterminer le domaine d'existence de ces phases. La composition  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}Y$  présente un diagramme  $X$  caractéristique d'une nouvelle phase isotype des composés  $\text{Mo}_6\text{Br}_{10}Y$  et  $\text{Mo}_6\text{I}_{10}Y$  précédemment annoncés (1). Tout écart à cette compo-

sition conduit à l'apparition d'impuretés, soit  $\text{MoY}_2$ , soit  $\text{MoCl}_2$ .

L'étude d'un monocristal de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  a permis de déterminer la maille élémentaire à partir des clichés de Weissenberg et de Buerger. Elle appartient au système orthorhombique, groupe de Laüe  $mmm$ , avec le groupe spatial  $Pccn$ , les extinctions systématiques relevées étant:

$$Ok\bar{l}: l = 2n + 1; h0l: l = 2n + 1; hk0: h + k = 2n + 1.$$

L'affinement des paramètres cristallins des trois thiochlorures a été effectué selon la méthode des moindres carrés, à partir des diagrammes de poudre, en utilisant le silicium comme étalon interne.

Notons que lors de nos diverses préparations, nous n'observons aucune variation des paramètres cristallins, ce qui indique l'absence d'une non-stoechiométrie ou d'une éventuelle solution solide pour le composé  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}Y$ .

Les densités ont été mesurées par poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone. Le tableau I regroupe l'ensemble de ces résultats.

### Etude structurale de $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$

#### Enregistrement des intensités de $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$

L'espace indépendant a été exploré jusqu'à une valeur  $\theta = 45^\circ$ , à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4 ( $\text{MoK}\alpha = 0.711 \text{ \AA}$ ) à partir d'un monocristal assimilable à une sphère de rayon 0.06 mm ( $\mu R = 0.5$ ).

TABLEAU I

PARAMÈTRES ATOMIQUES,<sup>a</sup> VOLUMES ÉLÉMENTAIRES, DENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES POUR  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{S}$ ,  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$ ,  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Te}$

Composés	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>Z</i>
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{S}$	9.811(7)	13.768(7)	11.821(9)	1597	4.00	3.94	4
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$	9.899(8)	13.783(11)	11.834(11)	1615	4.15	4.12	4
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Te}$	10.078(9)	13.855(9)	11.837(12)	1653	4.25	4.20	4

<sup>a</sup> Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

TABLEAU II  
PARAMÈTRES ATOMIQUES, TAUX D'OCCUPATION ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE DE Mo<sub>6</sub>Cl<sub>10</sub>Se<sup>a</sup>

x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{eq}$
Mo <sub>1</sub> (8e)	0.10346(4)	0.97448(4)	19.8(4)	10.6(2)	13.6(2)	-2.8(2)	0.1(2)	0.4(2)	0.78
Mo <sub>2</sub> (8e)	0.13949(4)	0.94650(3)	18.7(3)	12.7(2)	13.1(2)	0.4(2)	-1.4(2)	0.6(2)	0.81
Mo <sub>3</sub> (8e)	0.92918(4)	0.05525(3)	19.9(3)	11.8(2)	11.7(2)	-0.5(2)	1.3(2)	-0.9(2)	0.78
X <sub>1</sub> ' (8e)	taux Cl = 0.8666taux Se = 0.134(2)								
	0.1610(1)	0.1781(1)	31.2(11)	19.9(6)	17.9(7)	-2.7(6)	-7.0(6)	-2.8(5)	1.24
X <sub>2</sub> ' (8e)	taux Cl = 0.8544taux Se = 0.146(2)								
	0.0281(1)	0.1035(1)	34.0(11)	19.4(6)	18.0(7)	-2.7(6)	1.7(6)	3.1(5)	1.27
X <sub>3</sub> ' (8e)	taux Cl = 0.8571taux Se = 0.143(2)								
	0.9041(1)	0.2087(1)	32.8(11)	13.3(5)	26.2(6)	5.3(5)	0.2(6)	0.1(5)	1.26
X <sub>4</sub> ' (8e)	taux Cl = 0.8778taux Se = 0.122(2)								
	0.2998(1)	0.9990(1)	23.6(10)	21.7(6)	23.0(7)	-0.4(6)	4.3(6)	1.0(5)	1.29
Cl <sub>5</sub> (8e)	0.8328(1)	0.1290(1)	50.3(14)	21.1(7)	27.3(9)	-11.1(7)	19.3(9)	-9.7(6)	1.70
Cl <sub>6</sub> (4c)	0.25000	0.25000	87.5(27)	25.9(12)	45.4(18)	-34.3(15)	0	0	2.65

<sup>a</sup> Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses; les facteurs  $\beta$  sont multipliés par 10<sup>4</sup>. 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 coefficients  $B_{eq}$  sont les facteurs de température isotropes équivalents ( $\text{Å}^2$ ) calculés à partir de  $\beta_{ij}$ .

Les 3350 réflexions non nulles ont toutes été conservées pour l'affinement. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation, mais l'absorption a été négligée.

### Résolution et affinement

Après exploitation d'une fonction de Patterson tridimensionnelle, un premier essai d'affinement par moindres carrés a été réalisé à l'aide du programme SFLS-5 (5), en introduisant trois atomes de molybdène et cinq atomes de chlore en position générale (8e), et un atome de sélénium en position particulière (4c), conformément à l'hypothèse que nous avons formulée auparavant (1). Les résultats obtenus montrent que l'affinement diverge avec, pour le sélénium, un facteur d'agitation thermique anormal tout au long du calcul.

Un deuxième essai d'affinement a été conduit en introduisant trois atomes de molybdène et cinq atomes de chlore en position générale (8e) et un sixième atome de chlore en position particulière (4c). L'affinement converge avec des facteurs de reliabilité finaux:  $R = 0.067$ ,  $R_H = 0.065$ , avec:

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

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

où  $K$  est la constante d'échelle et  $\omega$  le facteur de pondération.

A ce stade, une série de Fourier tridimensionnelle présente des pics plus importants pour les quatre atomes de chlore correspondant aux motifs ( $Mo_6Cl_8$ ) que pour les atomes de chlore extérieurs à ces motifs.

Un troisième affinement a donc été réalisé en imposant un taux d'occupation chlore-sélénium sur les quatre positions générales  $X'$  correspondant au motif ( $Mo_6X'_8$ ), et en introduisant des atomes de chlore en position générale (8e) extérieure au motif et en (4c). L'affinement converge alors rapidement vers des valeurs de  $R = 0.053$  ( $R_H = 0.043$ ). A ce stade, une série de Fourier différence tridimensionnelle ne fait apparaître aucun pic significatif. Les paramètres atomiques, les taux

TABLEAU III

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE VALENCE (°) DANS  $Mo_6Cl_{10}Se$

$Mo_1-Mo_2$	2.614(1)	$Mo_1-X'_1$	2.476(1)
$Mo_1-Mo'_2$	2.618(1)	$Mo_1-X'_2$	2.510(1)
$Mo_1-Mo_3$	2.626(1)	$Mo_1-X'_3$	2.468(1)
$Mo_1-Mo'_3$	2.598(1)	$Mo_1-X'_4$	2.509(1)
$Mo_2-Mo'_3$	2.620(1)	$Mo_2-X'_1$	2.516(1)
$Mo'_2-Mo'_3$	2.621(1)	$Mo_2-X_2$	2.474(1)
		$Mo_2-X_3$	2.516(1)
$Mo_1-Mo'_1$	3.687(1)	$Mo_2-X'_4$	2.483(1)
		$Mo_3-X'_1$	2.481(1)
$Mo_1-Cl'_6$	2.494(1)	$Mo_3-X_2$	2.514(1)
$Mo_2-Cl'_5$	2.534(1)	$Mo_3-X_3$	2.485(1)
$Mo'_3-Cl_5$	2.513(1)	$Mo_3-X_4$	2.507(1)
$Mo_1-Mo_2-Mo_3$	60.21(2)	$X_4-Mo_3-X_2$	91.91(4)
$Mo_1-Mo_2-Mo'_3$	59.50(2)	$X_4-Mo_3-X'_3$	90.39(4)
$Mo_1-Mo_3-Mo_2$	59.78(2)	$X'_1-Mo_2-X_2$	90.14(4)
$Mo_1-Mo_3-Mo'_2$	59.87(2)	$X'_1-Mo_2-X'_4$	89.96(4)
$Mo_1-Mo'_2-Mo_3$	60.17(2)	$X_3-Mo_2-X_2$	89.41(4)
$Mo_1-Mo'_2-Mo'_3$	59.46(2)	$X_3-Mo_2-X'_4$	90.22(4)
$Mo_1-Mo'_3-Mo_2$	60.13(2)		
$Mo_1-Mo'_3-Mo'_2$	60.22(2)	$X_2-Mo'_1-Cl_6$	88.41(3)
$Mo_2-Mo_1-Mo_3$	60.02(2)	$X_1-Mo'_1-Cl_6$	95.31(3)
$Mo_2-Mo_1-Mo'_3$	60.36(2)	$X_3-Mo'_1-Cl_6$	94.83(3)
$Mo'_2-Mo_1-Mo_3$	59.96(2)	$X_4-Mo'_1-Cl_6$	88.65(3)
$Mo'_2-Mo_1-Mo'_3$	60.32(2)	$X'_1-Mo_2-Cl'_5$	94.45(4)
		$X_2-Mo_2-Cl'_5$	92.36(5)
$X'_1-Mo_1-X'_4$	90.29(4)	$X_3-Mo_2-Cl'_5$	91.97(5)
$X'_1-Mo_1-X'_3$	87.88(4)	$X'_1-Mo_2-Cl'_5$	90.02(5)
$X'_2-Mo_1-X'_4$	91.94(4)	$X_1-Mo'_3-Cl_5$	92.08(5)
$X'_2-Mo_1-X'_3$	89.67(4)	$X'_2-Mo'_3-Cl_5$	91.73(5)
$X'_1-Mo_3-X'_3$	87.38(4)	$X_3-Mo'_3-Cl_5$	92.67(4)
$X'_1-Mo_3-X_2$	90.02(4)	$X'_4-Mo'_3-Cl_5$	91.78(5)

Angles (°) des ponts chlore entre les motifs  $Mo_6X'_8$

$Mo_1-Cl_6-Mo_1$	152.88	$Mo_3-Cl_5-Mo_2$	122.79
------------------	--------	------------------	--------

d'occupation et les facteurs d'agitation thermiques sont regroupés dans le tableau II. Les distances interatomiques sont données dans le tableau III.

Nous avons vérifié, dans un dernier test effectué sur les six positions  $X'$  et Cl, que les taux d'occupation du sélénium obtenus pour les positions  $Cl_5$  et  $Cl_6$  ne sont pas significativement différents de zéro.

La liste des facteurs de structure sera communiquée aux personnes intéressées.

*Description structurale*

La formule développée de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  doit donc s'écrire:  $(\text{Mo}_6\text{Cl}_7\text{Se})\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}$ . En effet, sa structure est constituée de motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)$  avec  $\text{X}' \simeq \frac{7}{8}\text{Cl} + \frac{1}{8}\text{Se}$ , reliés par des ponts chlore notés  $\text{Cl}'_5$  et  $\text{Cl}'_6$  (Figs. 1 et 2).

(a) *Les clusters  $\text{Mo}_6$ .* Dans  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$ , le cluster  $\text{Mo}_6$  présente la symétrie  $C_i$ , symétrie la plus basse observée jusqu'ici pour ce cluster. Le tableau IV montre que les distances Mo-Mo sont sensiblement égales à celles que l'on trouve dans  $\text{MoCl}_2$  et les dérivés du molybdène (II), mais plus courtes que les distances moyennes dans  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  et  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ . Dans  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$ , le sélénium est donc à l'état  $\text{Se}^{2-}$  alors que dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  il présente un caractère partiellement covalent (12).

Chaque molybdène se trouve dans un site anionique pyramidal, à une distance d'environ 0.09 Å au-dessus du plan moyen déterminé par les quatre atomes  $\text{X}' = \frac{7}{8}\text{Cl} + \frac{1}{8}\text{Se}$  déterminant chaque face du cube  $(\text{X}')_8$ . Cet écart par rapport au plan  $(\text{X}')_4$  est sensiblement le même que celui observé pour  $\text{MoCl}_2$  (0.11 Å), mais plus faible que dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  ( $\simeq 0.15$  Å) et  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  ( $\simeq 0.25$  Å).

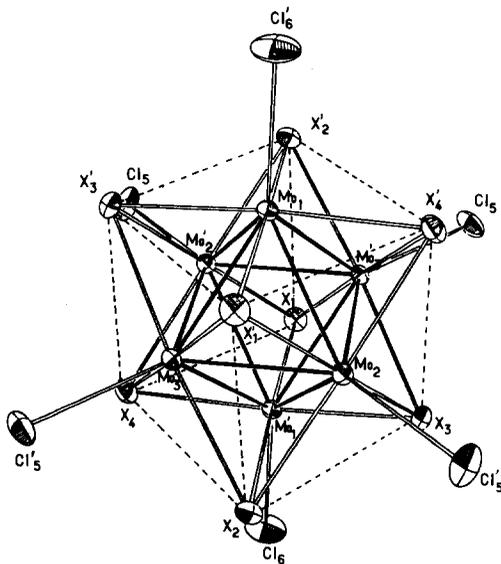


FIG. 1. Le groupement  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_{2/2}$ .

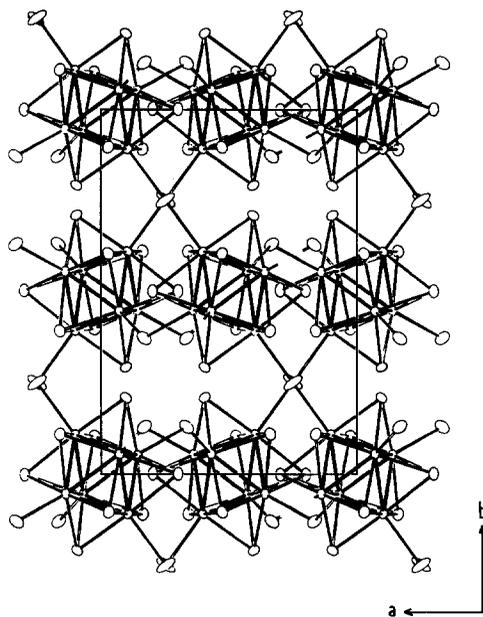


FIG. 2. Empilement des motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)$  dans la structure de  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  vue selon l'axe  $c$ . Seuls ont été représentés les motifs centrés en cote  $z = \frac{1}{2}$  et  $z = 1$ .

(b) *Les liaisons Mo-Cl en pont.* Les distances entre les molybdènes et les chlores reliant les différents motifs entre eux varient de 2.494 à 2.534 Å. Elles sont du même ordre de grandeur que celle des chlores pontant dans  $\text{MoCl}_2$  ( $d$  moyen = 2.49 Å).

(c) *Les liaisons Mo-X'.* Les distances Mo-X' sont comprises entre 2.468 et 2.516 Å. Dans  $\text{MoCl}_2$ , les distances correspondantes ont une moyenne de 2.46 Å. Dans  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ , les distances Mo-Se correspondantes sont de 2.54 et 2.58 Å. Dans  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$ , la présence d' $\frac{1}{8}\text{Se}$  sur chaque position de chlore tend donc à augmenter très légèrement la distance Mo-X' par rapport à celle que l'on trouve dans  $\text{MoCl}_2$ .

**Propriétés physiques**

*Propriétés magnétiques*

Les mesures de susceptibilités magnétiques réalisées selon la méthode de Faraday mont-

TABLEAU IV

DONNÉES COMPARATIVES CONCERNANT QUELQUES COMPOSÉS PRÉSENTANT DES CLUSTERS  $\text{Mo}_6$ 

Composé	Réf.	Etat d'oxydation du molybdène	Distances Mo-Mo (Å)		Type de liaisons des ligandes centrifuges entre les motifs ( $\text{Mo}_6\text{X}_6$ )	
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$		2	2.614(1) 2.618(1) 2.626(1) 2.598(1) 2.620(1) 2.621(1)	$d_{\text{moyen}} = 2.616$	Cl	6 ponts
$\text{MoCl}_2$	(3)	2	2.61 2.62	$d_{\text{moyen}} = 2.613$	Cl	4 ponts 2 terminaux
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	(6)	2	2.630(2) 2.640(2)	$d_{\text{moyen}} = 2.635$	Br $\text{H}_2\text{O}$	4 terminaux 2 terminaux
$\text{Cs}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Br}_6$	(7)	2	2.614(6) 2.606(7) 2.614(7) 2.624(5)	$d_{\text{moyen}} = 2.614$	Br	6 terminaux
$\text{Hg}[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_6$	(8)	2	2.62(1)		Cl	6 terminaux
$\text{Cu}_{1.83}\text{Mo}_3\text{S}_4$	(9)	2.06	2.659(2) 2.681(2)	$d_{\text{moyen}} = 2.670$	Pas de ligandes centrifuges	
$\text{Cu}_{0.90}\text{Mo}_3\text{S}_4$	(9)	2.36	2.683(2) 2.752(2)	$d_{\text{moyen}} = 2.717$	Pas de ligandes centrifuges	
$\text{Mo}_3\text{S}_4$	(10)	2.66	2.698 2.862	$d_{\text{moyen}} = 2.780$	Pas de ligandes centrifuges	
$\text{Mo}_3\text{Se}_4$	(11)	<2.66	2.683 2.840	$d_{\text{moyen}} = 2.761$	Pas de ligandes centrifuges	

rent que les composés sont diamagnétiques:

$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{S}$	$\chi_g = -0.14 \times 10^{-6}$	u.e.m. C.G.S.
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$	$\chi_g = -0.12 \times 10^{-6}$	u.e.m. C.G.S.
$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Te}$	$\chi_g = -0.07 \times 10^{-6}$	u.e.m. C.G.S.

### Propriétés électriques

Ces composés sont des diélectriques. La permittivité diélectrique relative complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$  a été mesurée par la méthode du pont d'impédance (pont G.R. 716C), en fonction de la fréquence et de la température (référée par sonde de platine, à  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Les échantillons, en poudre légèrement comprimée, étaient placés dans un condensateur de mesure plan (surface  $12 \text{ cm}^2$ , épaisseur  $0.05 \text{ cm}$ ). Un phénomène d'absorption diélectrique, thermiquement activé, apparaît pour les trois

échantillons (Fig. 3), avec les énergies et les facteurs entropiques regroupés dans le tableau V.

TABLEAU V

ÉNERGIES D'ACTIVATION ET FACTEURS ENTROPIQUES POUR LES COMPOSÉS  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$ 

	$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{S}$	$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$	$\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Te}$
$U$ (eV)	0.175	0.185	0.230
$A$ (Hz)	$3.2 \cdot 10^6$	$10^8$	$2.5 \cdot 10^7$

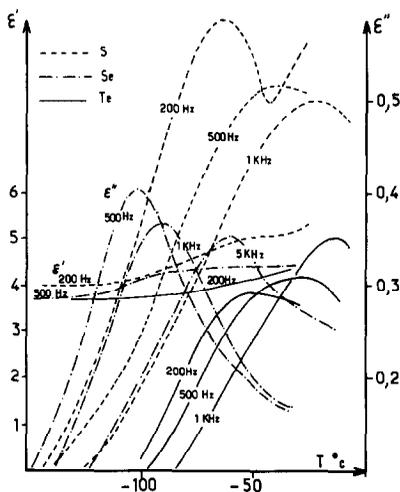


FIG. 3. Variations des deux composantes  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  de la permittivité diélectrique relative complexe, en fonction de la température et à différentes fréquences, pour les composés  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

### Discussion

Le diamagnétisme observé pour ces phases s'interprète de la manière suivante: sur les 36 électrons de valence apportés par le molybdène, neuf sont utilisés dans les liaisons entre les six molybdènes et les  $7\text{Cl} + 1\text{Se}$ , trois autres sont utilisés pour lier entre eux les motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)$  ( $\text{X}' = \frac{7}{8}\text{Cl} + \frac{1}{8}\text{Se}$ ) par l'intermédiaire de six ponts chlores: il reste donc 24 électrons utilisables pour les liaisons Mo-Mo dans le cluster  $\text{Mo}_6$ . Ces résultats sont tout à fait en accord avec les études effectuées précédemment sur tous les composés dérivés du molybdène(II), et qui présentent tous des groupements  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)^{4+}$  où X est toujours un ion monovalent.

L'introduction d'un atome de sélénium dans le motif permet donc, pour la première fois, d'isoler un groupement  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)^{3+}$ , les liaisons entre les différents motifs se faisant par l'intermédiaire de six ponts halogènes. Jusqu'à présent, dans tous les dérivés du molybdène(II), les motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)$  étaient entourés par:

- 4 ligandes pontant + 2 terminaux
- ou 6 ligandes terminaux
- ou 6 ligandes terminaux + cations

de façon à conserver la neutralité du composé (tableau IV), mais jamais par six ligandes en pont.

La présence d'une absorption diélectrique, commune aux trois composés, avec cependant une légère variation de sa caractéristique énergétique, parallèle à l'évolution des rayons ioniques des substituants S, Se, Te, est significative.

Les valeurs des énergies d'activation observées pour ces composés sont tout à fait comparables à celles des autres diélectriques. Par contre, les facteurs entropiques sont plutôt faibles, ce qui semble indiquer un désordre local ou structural entre le chlore et le chalcogène. La probabilité de présence du chalcogène serait donc équivalente sur chacune des quatre positions  $\text{X}'$  (8e).

L'extension de ces mesures diélectriques aux bromures et aux iodures précédemment isolés pourrait apporter des informations sur certaines composantes des mouvements ioniques dans le réseau. Cette étude est actuellement en cours et sera étendue vers les basses températures.

### Conclusion

La substitution de deux chlores par un chalcogène dans  $\text{MoCl}_2$  a permis d'isoler  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

L'étude structurale effectuée pour  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}\text{Se}$  montre qu'il présente la structure de  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$ , mais que, contrairement à l'hypothèse formulée précédemment (1), le chalcogène est en position statistique dans le motif  $(\text{Mo}_6\text{X}'_8)$  avec  $\text{X}' = \frac{7}{8}\text{Cl} + \frac{1}{8}\text{Se}$ . Ces composés sont des diélectriques.

Un tel type de substitution a déjà été réalisée dans des phases que nous avons précédemment isolées:  $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) (12),  $\text{Mo}_6\text{Se}_{8-x}\text{X}_x$ , et  $\text{Mo}_6\text{Te}_{8-x}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}; 0 < x < 3$ ) (1). Dans ces dernières, contrairement aux précédentes, n'existent pas de ligandes centrifuges: les motifs  $(\text{Mo}_6\text{X}_8)$  sont liés directement entre eux; ces phases ont des propriétés métalliques et sont supraconductrices.

**Bibliographie**

1. C. PERRIN, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **277**, 465 (1973).
2. A. SIMON, H. G. SCHNERING, ET H. SCHAFFER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **355**, 295 (1967).
3. H. SCHAFFER, H. G. SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, H. WOHRLE, ET H. BAUMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **353**, 281 (1967).
4. A. A. OPALOVSKII, V. Z. FEDOROV, ET K. A. KHALDOYANIDI, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **182**, 1095 (1968).
5. C. T. PREWITT, "Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program," SFLS-5 (1966).
6. L. J. GUGGENBERGER ET A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **8**, 2041 (1969).
7. P. C. HEALY, D. L. KEPERT, D. TAYLOR, ET A. H. WHITE, *J. Chem. Soc. Dalton* **6**, 646 (1973).
8. H. G. SCHNERING, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **385**, 75 (1971).
9. K. YVON, A. PAOLI, R. FLUKIGER, ET R. CHEVREL, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3066 (1977).
10. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1487 (1974).
11. O. BARS, J. GUILLEVIC, ET D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, 48 (1973).
12. M. SERGENT, Ø. FISCHER, M. DECROUX, C. PERRIN, ET R. CHEVREL, *J. Solid State Chem.* **22**, 87 (1977).