

## Structure Cristalline de la Phase du Systeme Bore-Thorium. Un Nouveau Borure a Structure Type $YB_{66}$

ROGER NASLAIN ET JEAN ETOURNEAU

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux Associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-TALENCE, France*

ET

JOHN S. KASPER

*Research and Development Center, General Electric Co., Schenectady, N. Y. 12301 U.S.A.*

Received, July 20, 1970

A single crystal of the  $\delta$  phase has been obtained in the boron-thorium system by slow cooling of a liquid corresponding to an atomic ratio B/Th = 70. The structure has been established, from two sets of 650 independent reflexions. Absorption correction was made necessary by the thorium atoms. From least-squares refinement, Fourier syntheses and electron density maps it appears that the  $\delta$  phase is isotypic with the yttrium boride  $YB_{66}$ . The crystal is cubic with  $a = 23.53 \text{ \AA}$ ; the space group is  $Fm\bar{3}c, O_h^6$ . There are 1584 boron atoms and 24 thorium atoms in the unit cell. 1248 boron atoms are contained in 13 icosahedron units corresponding to the formula  $B_{12}(B_{12})_{12}$ . B-B bonds within icosahedra range from 1.749 to 1.911  $\text{\AA}$ . The shortest intericosahedral bond is 1.598  $\text{\AA}$ , the longest 1.837  $\text{\AA}$ . The remaining boron atoms are statistically distributed in channels resulting from packing of the  $B_{12}(B_{12})_{12}$  units and form nonicosahedral cages as in  $YB_{66}$ . The thorium atoms are inserted in the channels; the thorium-boron bonds range from 2.71-2.84  $\text{\AA}$ .

Le nombre des phases riches en bore signalées ces dernières années n'a cessé d'augmenter. En dépit d'une grande variété de formules chimiques, il est remarquable de noter que les structures cristallines des borures supérieurs sont caractérisées par la présence d'une entité élémentaire commune  $B_{12}$  dans laquelle les 12 atomes de bore occupent les sommets d'un icosaèdre plus ou moins régulier, à l'exception toutefois des borures de types  $ThB_4$ ,  $CaB_6$ , et  $UB_{12}$  (Fig. 1a).

L'icosaèdre  $B_{12}$  pris à l'état isolé n'est pas électroniquement stable, il en résulte que chaque atome de bore de l'icosaèdre tend à échanger vers l'extérieur une liaison qui peut être dirigée soit vers un autre atome de bore—isolé ou situé dans un icosaèdre voisin—soit vers un atome de nature différente. Selon J. L. Hoard et R. E. Hughes (1) les liaisons pointant vers l'extérieur de l'icosaèdre, qui sont à l'origine des édifices tridimensionnels de bore, seraient dirigées préférentiellement le long des axes de symétrie d'ordre cinq de l'icosaèdre. Cette condition confère aux atomes de bore la coordination six (Fig. 1b).

Puisqu'il n'est pas possible d'engendrer un réseau tridimensionnel en conservant les axes de symétrie d'ordre cinq de l'icosaèdre, il en résulte que le polyèdre de coordination du bore est souvent déformé et que les vides nécessairement présents dans les empilements d'icosaèdres  $B_{12}$  ne peuvent être comblés qu'à l'aide d'atomes de bore ou d'atomes étrangers non engagés dans des configurations icosaédriques. Il en est ainsi par exemple pour les chaînons C-B-C dans le carbure de bore ou pour les atomes de sodium et les groupements  $B_3$  dans le borure de sodium  $NaB_{15}$  (2, 3, 4). Chaque structure cristalline apparaît comme le résultat d'un compromis entre la condition d'orientation idéale des liaisons extérieures de l'icosaèdre  $B_{12}$  et la nécessité de remplir l'espace disponible pour assurer la stabilité de l'édifice cristallin.

Le bore réagit avec l'yttrium pour former un borure très riche en bore. A. U. Seybolt lui attribua la formule  $YB_{70}$ , mais S. M. Richards et J. S. Kasper lui donnèrent, à la suite d'une étude structurale, la formule plus précise  $YB_{66}$ . Le borure d'yttrium  $YB_{66}$  cristallise dans le système cubique

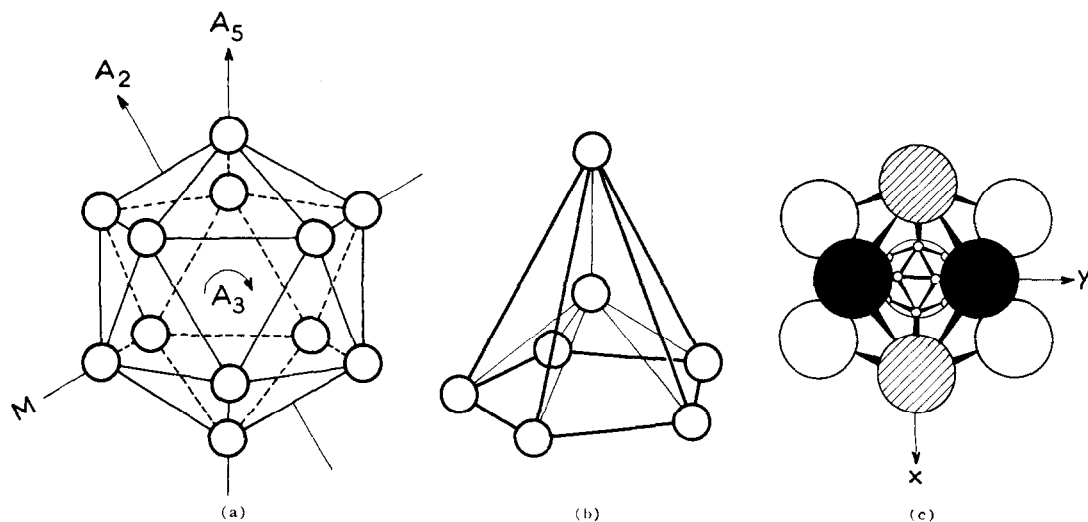


FIG. 1. (a) Éléments de symétrie de l'icosaèdre régulier; (b) Polyèdre de coordination idéal du bore; (c) Motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$

à faces centrées avec un paramètre  $a = 23.44 \text{ \AA}$ ; le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}c$ ,  $O_h^6$ . Le bore réagit également avec d'autres lanthanides et actinides (Gd, Tb, Ho, Yb, Pu) pour donner des phases analogues dont les structures n'ont toutefois pas encore été précisées (5-9).

Récemment deux d'entre nous ont mis en évidence dans le système bore-thorium l'existence d'une phase  $\delta$  obtenue pure pour un rapport atomique B/Th voisin de 70. Le spectre de poudre indexé dans la système cubique à faces centrées ( $a = 23.46 \text{ \AA}$ ) et la formule chimique laissaient supposer que la phase  $\delta$  devait également appartenir au type  $YB_{66}$  (10).

Le borure d'yttrium  $YB_{66}$  fournit actuellement l'illustration la plus complète des principes généraux de la cristallographie des phases riches en bore. L'importance présentée par la structure de type  $YB_{66}$  nous a incité à préparer un monocristal de la phase  $\delta$  du système bore-thorium et à en déterminer la structure cristalline pour tenter de préciser l'influence de la nature de l'élément métallique dans la stabilisation de l'édifice tridimensionnel des atomes de bore.

### Structure de $YB_{66}$

La maille élémentaire de  $YB_{66}$  contient 1584 atomes de bore et 24 atomes d'yttrium. La structure apparemment très complexe peut être décrite assez simplement à partir d'un motif de base  $B_{12}(B_{12})_{12}$  (Fig. 1c).

Le motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$  correspond à un icosaèdre géant qui possède lui-même en son centre et en chacun de ses 12 sommets, un icosaèdre élémentaire  $B_{12}$ ; un tel polyèdre est donc le résultat d'une tentative d'extension à l'espace tridimensionnel de la symétrie icosaédrique du motif central  $B_{12}$ . Les 12 liaisons externes de l'icosaèdre central  $B_{12}$  possèdent sensiblement l'orientation idéale. L'extension de la symétrie icosaédrique implique par contre que les icosaèdres périphériques du motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$  sont plus volumineux et moins réguliers que l'icosaèdre central.

Les motifs  $B_{12}(B_{12})_{12}$  sont situés aux sommets, au centre et aux milieux des faces et des arêtes de la maille cubique. L'association de ces motifs, qui groupe 1248 des 1584 atomes de bore de la maille élémentaire, se fait par l'intermédiaire de liaisons B-B intericosaédriques qui s'écartent nécessairement de l'orientation idéale d'une manière beaucoup plus sensible. Les motifs  $B_{12}(B_{12})_{12}$  forment un squelette tridimensionnel entièrement constitué d'icosaèdres  $B_{12}$  et défini cristallographiquement à l'aide de neuf positions: Cinq positions (96*i*) et quatre positions (192*j*) (Fig. 2a).

Compte tenu du volume des polyèdres  $B_{12}(B_{12})_{12}$ , leur association entraîne l'existence de vides très importants qui forment des tunnels se développant parallèlement aux axes  $A_4$  du réseau cubique. La stabilité de l'édifice cristallin est assurée par la présence d'atomes d'yttrium et d'atomes de bore qui occupent statistiquement des positions situées à l'intérieur des tunnels. Les atomes d'yttrium sont en position (48*f*) ( $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ); le taux d'occupation des

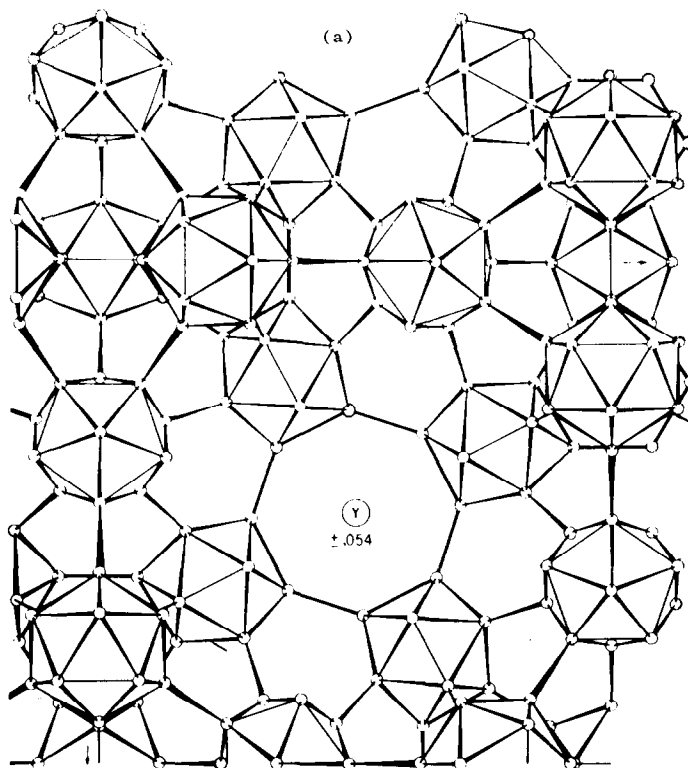


FIG. 2. (a) Arrangement des motifs  $B_{12}(B_{12})_{12}$  dans le plan  $xy0$  (projection sur le plan  $xy0$  pour un quart de la maille)

sites disponibles est de 50%. Selon S. M. Richards et J. S. Kasper les atomes de bore supplémentaires sont groupés au sein des tunnels, autour des positions (8a) suivant deux types de configuration possibles. La configuration I est définie à l'aide de trois positions (192j) occupées à 50%, la configuration II est définie par contre à partir de deux positions (192j) seulement, mais celles-ci sont entièrement occupées. La Fig. 2b qui complète la Fig. 2a représente, en projection sur le plan  $x0y$ , la configuration I des atomes de bore dans la partie du réseau située au-dessus de l'atome métallique.

### Etude Experimentale

La phase  $\delta$  est obtenue pure à 1900°C par synthèse directe, à partir d'un mélange de bore et de thorium à 99.9% correspondant à un rapport atomique B/Th voisin de 70. La phase  $\delta$  peut être fondue sous vide sans subir de décomposition appréciable; un refroidissement lent permet l'obtention de monocristaux.

Le monocristal que nous avons étudié se présentait sous forme d'un parallélépipède tronqué ( $0.26 \times$

$0.12 \times 0.08$  mm). L'étude des diagrammes de Laue et celle des clichés obtenus au goniomètre de précession pour les plans  $(hkl)$  avec  $l=0-6$ , ont permis de confirmer que le cristal possédait la symétrie cubique et le groupe d'espace  $Fm\bar{3}c$ ,  $O_h^6$  de  $YB_{66}$ .

La détermination des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique General Electric avec le rayonnement  $K_{\alpha}$  du cuivre. Les mesures ont porté sur deux ensembles  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$  de 650 réflexions indépendantes. L'enregistrement de quatre réflexions équivalentes  $30.0.0$  a permis d'attribuer au paramètre du réseau du monocristal la valeur  $a = 23.53 \pm 0.01$  Å.

La mesure des intensités a été réalisée par intégration automatique de  $2\theta - \Delta 2\theta$  à  $2\theta + \Delta 2\theta$ , des pics de diffraction. Pour tenir compte de l'élargissement des pics dû au dédoublement  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ , deux valeurs de  $\Delta 2\theta$  ont été utilisées:  $\Delta 2\theta = 1^\circ$  pour  $2\theta < 90^\circ$  et  $\Delta 2\theta = 1.5^\circ$  pour  $2\theta > 90^\circ$ .

L'étude des réflexions équivalentes  $h00$ ,  $0k0$  et  $00l$  a montré que les intensités mesurées qui devraient théoriquement être identiques, étaient en fait très différentes. Les écarts observés ont été attribués à

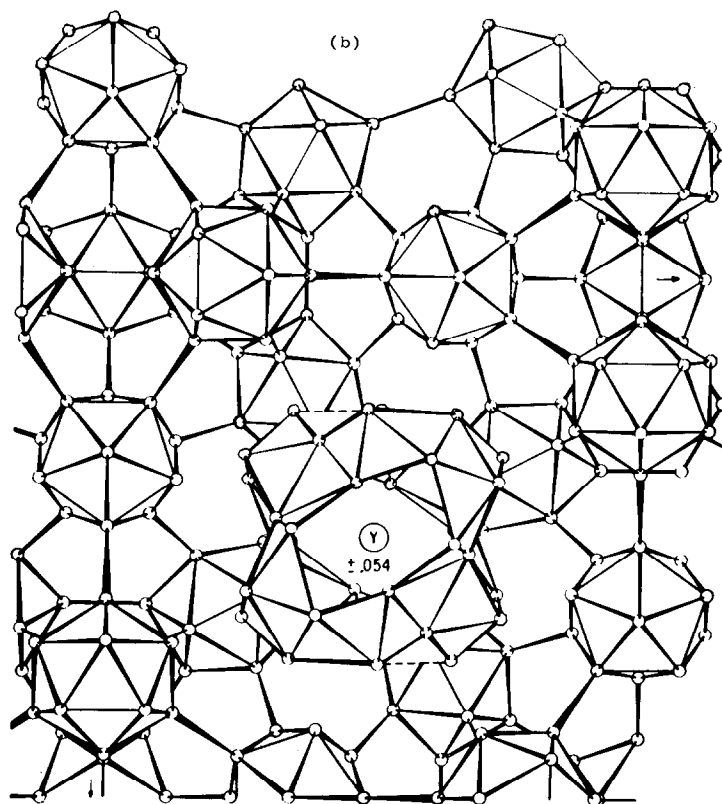


Fig. 2 (b) Configuration I au sein du réseau formé par les motifs  $B_{12}(B_{12})_{12}$ .

des différences d'absorption du rayonnement X suivant l'orientation du cristal. Le coefficient d'absorption de la phase  $\delta$  a été calculé à partir des coefficients d'absorption spécifiques  $(\mu/\rho)_{CuK\alpha}^{Th} = 327$  et  $(\mu/\rho)_{CuK\alpha}^B = 3.06$ ; il possède une valeur très élevée,  $\mu = 236$ .

La correction d'absorption qui n'avait pas été jugée nécessaire dans le cas de  $Yb_{66}$  ( $\mu = 43$ ) s'est avérée indispensable pour le borure de thorium. Cette correction, difficile à effectuer pour un cristal de forme quelconque, a pu néanmoins être réalisée dans notre cas, pour toutes les réflexions étudiées, en faisant appel à un ordinateur (11).

Après corrections d'absorption les valeurs des intensités relatives à chacun des deux ensembles de 650 réflexions indépendantes ont été corrigées de manière à tenir compte du fond continu et de l'utilisation des deux valeurs de  $\Delta 2\theta$ . L'intensité de chaque réflexion a été obtenue en effectuant la moyenne des valeurs correspondant aux réflexions  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ . Pour la détermination des facteurs de structure observés  $F_o$ , ces valeurs moyennes ont été corrigées finalement du facteur de Lorentz-

polarisation. Pour chaque valeur de  $F_o$  a été calculée une déviation standard  $\sigma$  qui tient compte des diverses causes d'erreurs possibles intervenant au cours de la détermination des intensités.

#### Détermination de la structure de la phase $\delta$

La détermination de la structure a été effectuée à partir de l'hypothèse que la phase  $\delta$  était isotype de  $YB_{66}$ . Nous avons utilisé pour un premier calcul les positions atomiques du bore et du métal données antérieurement par S. M. Richards et J. S. Kasper pour le borure d'yttrium. Les valeurs des facteurs de structure  $F_c$  calculés dans cette hypothèse ont été comparées à celles des facteurs de structure observés  $F_o$  et leurs différences minimisées à l'aide d'une méthode des moindres carrés (12).

L'étude de la densité électronique réalisée à partir de synthèses de Fourier montre nettement que la phase  $\delta$  possède le même squelette de bore, constitué de motifs  $B_{12}(B_{12})_{12}$ , que  $YB_{66}$ . D'autre part la localisation des atomes de thorium en  $(48f)$   $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  conduit à attribuer à  $x$  une valeur 0.061 légèrement supérieure à  $x = 0.054$  trouvé pour

TABLEAU I

Atomes			Taux d'occupation <sup>a</sup>	Coordonnées réduites <sup>a</sup>		
Numéro	Nature	Positions		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	Th	48 <i>f</i>	0.5	0.06093(3)	1/4	1/4
2	B	96 <i>i</i>	1.0	0	0.0377(4)	0.0611(5)
3	B	96 <i>i</i>	1.0	0	0.0763(4)	0.1169(4)
4	B	96 <i>i</i>	1.0	0	0.0389(4)	0.1816(4)
5	B	96 <i>i</i>	1.0	0	0.1466(4)	0.2416(5)
6	B	96 <i>i</i>	1.0	0	0.1837(4)	0.1694(3)
7	B	192 <i>j</i>	1.0	0.0381(3)	0.1394(2)	0.1209(3)
8	B	192 <i>j</i>	1.0	0.0392(3)	0.0808(3)	0.2288(3)
9	B	192 <i>j</i>	1.0	0.0632(3)	0.0779(2)	0.1581(3)
10	B	192 <i>j</i>	1.0	0.0633(3)	0.1445(3)	0.1942(3)
11	B	192 <i>j</i>	0.79(4)	0.1312(8)	0.1759(6)	0.1971(7)
12	B	192 <i>j</i>	0.76(3)	0.2285(8)	0.1649(11)	0.3006(7)
13	B	192 <i>j</i>	0.30(4)	0.1681(11)	0.1261(6)	0.2630(16)
14	"O"	8 <i>a</i>	1.1(1)	1/4	1/4	1/4

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses donnent les déviations standard des derniers chiffres significatifs.

$YB_{66}$  (13). Cette augmentation de la coordonnée réduite *x* pourrait s'expliquer par le fait que le cation  $Th^{4+}$  possède un rayon sensiblement supérieur à celui de  $Y^{3+}$ . Des essais de détermination du taux d'occupation des sites (48*f*) par le thorium, effectués lors des derniers cycles d'affinement ont conduit, comme dans le cas de  $YB_{66}$ , à des valeurs qui oscillent autour de 0.5.

On pouvait espérer préciser le contenu des

tunnels présents dans le squelette formé par les motifs  $B_{12}(B_{12})_{12}$ , à l'aide de synthèses de Fourier différences. L'étude des cartes de densité électronique qui en découlent s'est avérée particulièrement délicate, l'atome de thorium masquant fortement les atomes de bore avoisinants. Compte tenu de cette difficulté, nous avons été obligés pour atteindre un maximum de précision d'introduire pour chaque atome, dans l'affinement final, des

TABLEAU II

Atomes		Coefficients d'agitation thermique anisotrope <sup>a</sup>					
Numéro	Nature	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
1	Th	0.00081(1)	0.00056(1)	0.00056(1)	0	0	0
2	B	0.00002(10)	0.00049(13)	0.00067(17)	0	0	-0.00012(12)
3	B	0.00033(13)	0.00027(14)	0.00054(16)	0	0	-0.00011(11)
4	B	0.00084(20)	0.00020(12)	0.00041(16)	0	0	-0.00005(10)
5	B	0.00056(14)	0.00033(14)	0.00070(24)	0	0	0.00005(14)
6	B	0.00067(16)	0.00002(14)	0.00047(16)	0	0	0.00019(12)
7	B	0.00048(9)	0.00015(10)	0.00048(12)	0.00016(6)	0.00018(7)	-0.00004(9)
8	B	0.00059(10)	0.00023(11)	0.00059(10)	0.00004(8)	-0.00002(8)	-0.00012(6)
9	B	0.00032(10)	0.00032(10)	0.00046(9)	0.00013(9)	0.00032(7)	-0.00006(6)
10	B	0.00032(11)	0.00057(12)	0.00086(12)	-0.00011(8)	0.00003(9)	-0.00013(9)
11	B	0.00308(47)	0.00136(34)	0.00136(42)	-0.00048(24)	-0.00019(25)	-0.00018(32)
12	B	0.00247(50)	0.00381(68)	0.00117(32)	-0.00014(34)	0.00008(27)	-0.00019(34)
13	B	0.00059(54)	-0.00005(38)	0.00445(130)	0.00004(31)	-0.00270(72)	-0.00017(45)
14	"O"	0.00322(63)	0.00322(63)	0.00322(63)	0	0	0

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses donnent les déviations standard sur les derniers chiffres significatifs.

TABLEAU III

F(000) = 10 140

H	K	L	[FO]	[FC]	H	K	L	[FO]	[FC]	H	K	L	[FO]	[FC]	H	K	L	[FO]	[FC]	H	K	L	[FO]	[FC]	H	K	L	[FO]	[FC]
2	0	0	139.7	163.3	21	3	1	13.4	15.9	24	8	2	102.0	168.5	10	6	4	219.4	219.8	26	6	6	132.7	133.3	22	14	8	41.1	30.9
4	0	0	319.1	316.5	23	3	1	22.5	29.1	26	8	2	84.7	82.5	12	6	4	44.5	45.8	24	6	6	61.3	58.7	24	16	8	152.8	155.8
6	0	0	249.2	253.8	25	3	1	25.1	23.0	28	8	2	104.1	107.2	14	6	4	23.6	24.8	8	8	8	163.7	151.4	16	16	8	85.7	80.1
8	0	0	83.9	86.5	27	3	1	46.7	41.1	10	10	2	76.4	68.5	16	6	4	132.4	131.5	10	8	6	14.0	19.2	18	16	8	56.6	54.5
10	0	0	671.5	680.3	29	3	1	10.4	13.1	12	10	2	18.9	9.1	18	6	4	22.7	13.7	12	8	6	74.0	86.9	20	16	8	9.9	6.0
12	0	0	301.0	285.6	7	5	1	41.3	30.8	14	10	2	90.5	84.2	20	6	4	62.0	57.3	14	8	6	103.1	96.5	22	16	8	34.1	38.3
14	0	0	64.3	71.6	9	5	1	59.5	50.7	16	10	2	99.5	92.5	22	6	4	96.6	89.7	16	8	6	102.3	100.5	24	16	8	34.3	38.5
16	0	0	424.6	432.8	11	5	1	5.3	5.6	18	10	2	64.8	59.0	24	6	4	81.2	74.7	24	6	4	101.5	106.4	18	16	8	173.2	175.3
18	0	0	131.5	131.2	13	5	1	32.0	25.0	20	10	2	14.0	18.1	26	6	4	76.5	74.6	20	8	6	22.3	17.4	20	18	8	90.4	91.0
20	0	0	197.5	190.8	15	5	1	43.6	39.6	22	10	2	36.1	31.7	28	6	4	34.7	31.8	22	8	6	11.5	5.2	22	18	8	83.6	84.2
22	0	0	137.2	135.3	17	5	1	21.8	27.2	24	10	2	56.5	51.0	8	8	4	242.8	247.7	24	8	6	76.3	73.1	20	20	8	14.7	20.9
24	0	0	136.5	133.0	19	5	1	0.0	3.8	26	10	2	54.5	52.5	10	8	4	31.7	23.5	26	8	6	20.3	17.1	13	11	8	20.3	15.6
26	0	0	54.2	53.5	21	5	1	13.4	1.2	28	10	2	8.9	4.0	12	8	4	81.2	74.7	28	8	6	9.9	12.6	15	11	8	15.3	11.6
28	0	0	174.7	183.2	23	5	1	16.2	5.2	30	10	2	131.6	131.5	14	8	4	243.1	238.1	10	10	6	238.6	239.2	17	11	8	15.0	8.1
30	0	0	30.7	36.7	25	5	1	16.1	16.1	32	10	2	156.8	147.0	16	8	4	47.8	47.6	12	10	6	155.9	154.2	19	11	8	14.9	18.4
2	2	0	34.9	20.4	27	5	1	15.0	14.6	18	12	2	24.1	25.1	18	8	4	137.6	139.5	14	10	6	40.0	41.4	21	11	8	27.7	32.6
4	2	0	74.5	43.5	29	5	1	35.7	32.5	14	12	2	123.0	111.7	20	8	4	62.5	56.1	16	10	6	235.0	207.8	23	11	8	23.3	24.3
6	2	0	134.6	119.5	9	7	1	4.7	6.5	20	12	2	26.0	25.4	22	8	4	4.8	9.7	18	10	6	36.3	39.2	25	11	8	10.4	9.5
8	2	0	111.4	119.1	11	7	1	24.6	14.9	22	12	2	57.2	52.1	24	8	4	172.3	169.1	20	10	6	97.7	96.6	15	13	8	12.1	3.7
10	2	0	134.8	117.8	13	7	1	27.7	20.2	24	12	2	113.2	103.5	26	8	4	18.9	18.0	22	10	6	128.8	128.5	17	13	8	0.0	16.5
12	2	0	27.9	15.5	15	7	1	27.1	4.1	26	12	2	11.1	14.5	28	8	4	76.7	74.9	24	10	6	41.9	40.7	19	13	8	22.5	14.5
14	2	0	31.9	34.8	17	7	1	18.4	4.4	28	12	2	161.0	144.4	30	8	4	166.5	164.7	26	10	6	50.7	46.4	21	13	8	157.0	151.1
16	2	0	135.7	132.1	19	7	1	8.4	5.0	30	12	2	25.8	25.2	32	10	4	117.5	112.0	12	12	6	121.3	122.7	21	13	8	37.0	39.2
18	2	0	34.8	36.2	21	7	1	15.0	8.4	32	12	2	163.4	157.7	14	10	4	20.8	24.9	14	12	6	7.2	3.7	15	13	8	10.0	8.0
20	2	0	69.6	56.7	23	7	1	16.2	6.3	34	12	2	103.2	94.5	16	10	4	189.3	191.5	16	12	6	124.0	122.1	17	15	8	26.5	14.8
22	2	0	48.7	75.0	25	7	1	22.3	13.9	36	12	2	26.9	26.8	18	10	4	13.9	1.9	18	12	6	16.7	6.2	19	13	8	17.5	23.4
24	2	0	61.9	59.0	27	7	1	6.4	4.7	38	12	2	91.1	84.5	20	10	4	40.9	6.0	20	12	6	37.3	46.4	21	15	8	7.5	3.2
26	2	0	104.4	101.3	29	7	1	7.8	7.5	40	12	2	49.2	51.8	22	10	4	102.0	93.0	22	12	6	101.1	101.9	22	15	8	100.8	98.8
28	2	0	13.0	7.7	31	7	1	19.0	16.7	42	12	2	98.2	95.5	24	10	4	9.2	1.2	24	12	6	10.2	4.7	19	17	8	9.7	16.6
4	4	0	103.7	106.3	13	9	1	68.3	63.9	18	16	2	32.2	27.1	26	10	4	94.4	93.8	26	12	6	64.8	64.4	21	17	8	12.1	8.7
6	4	0	241.1	245.6	15	9	1	44.9	42.6	20	16	2	16.2	11.8	28	10	4	34.6	37.2	14	14	6	47.6	50.1	23	17	8	10.2	16.3
8	4	0	44.9	42.6	17	9	1	44.9	42.6	22	16	2	44.9	42.6	30	10	4	102.7	99.0	16	14	6	93.6	90.7	21	19	8	9.2	9.7
10	4	0	261.2	255.2	19	9	1	13.7	12.8	24	16	2	57.4	58.3	14	14	4	33.3	24.1	18	14	6	70.7	74.0	20	18	8	10.0	10.0
12	4	0	163.5	155.7	21	9	1	15.2	7.2	26	16	2	161.4	151.0	16	12	4	47.0	43.7	20	14	6	24.1	11.4	12	10	8	143.7	138.5
14	4	0	62.7	64.9	23	9	1	17.6	24.9	28	16	2	90.2	89.3	18	12	4	64.2	61.9	22	14	6	40.3	37.8	14	10	8	80.4	84.2
16	4	0	183.1	180.0	25	9	1	41.3	39.0	30	16	2	61.4	59.0	20	12	4	0.0	11.8	24	14	6	63.7	65.2	16	10	8	215.0	218.2
18	4	0	241.9	245.6	27	9	1	30.9	24.0	32	16	2	28.4	24.2	22	12	4	14.7	7.4	16	16	6	171.9	170.7	18	10	8	62.2	63.8
20	4	0	90.5	91.6	29	9	1	64.1	63.1	34	16	2	14.0	15.2	19	12	4	64.7	65.9	16	14	6	47.3	46.9	14	10	8	100.8	104.8
22	4	0	110.7	101.2	31	9	1	22.8	27.1	7	5	3	83.5	78.0	26	12	4	19.9	22.4	20	14	6	126.9	130.3	22	10	8	137.0	137.0
24	4	0	23.9	19.5	33	9	1	20.6	20.9	9	5	3	14.4	5.2	14	14	4	100.7	92.3	22	16	6	143.3	146.8	24	10	8	111.6	111.4
26	4	0	120.5	115.3	35	9	1	14.3	5.1	11	5	3	20.9	15.6	16	14	4	33.1	23.3	24	16	6	25.2	25.9	26	10	8	83.3	82.0
28	4	0	55.5	54.6	37	9	1	17.9	17.9	13	5	3	25.3	22.5	18	14	4	78.5	75.3	18	16	6	22.6	20.8	12	12	8	84.2	79.6
30	4	0	31.7	32.1	39	9	1	8.4	4.0	15	5	3	44.5	51.5	14	14	4	44.5	51.5	14	14	4	37.0	37.0	14	14	4	10.0	10.0
8	6	0	145.3	137.3	25	11	1	25.3	24.4	17	5	3	0.0	7.9	22	14	4	11.3	4.2	22	14	6	15.6	16.1	17	10	8	194.5	197.6
10	6	0	336.1	336.5	27	11	1	12.8	8.2	19	5	3	16.4	1.1	24	14	4	70.3	73.0	20	16	6	59.2	57.0	18	12	10	21.1	13.5
12	6	0	203.3	198.1	29	11	1	26.3	23.6	21	5	3	23.3	15.9	26	14	4	13.4	6.3	11	9	7	11.1	6.0	20	12	10	55.7	56.1
14	6	0	54.5	59.0	31	11	1	15.9	4.0	23	5	3	35.9	35.2	16	16	4	131.2	126.7	13	9	7	58.0	57.7	22	12	10	76.6	73.0
16	6	0	170.7	178.8	33	11	1	8.4	4.0	25	5	3	11.0	4.0	20	16	4	70.6	77.9	17	9	7	15.5	17.9	24	12	10	32.4	37.1
18	6	0	44.6	41.7	35	11	1	15.5	20.3	27	5	3	17.2	19.7	20	16	4	4.0	6.7	19	9	7	7.8	2.9	22	10	8	10.4	10.4
20	6	0	175.9	179.4	37	11	1	17.9	9.5	29	5	3	22.1	16.9	22	16	4	84.0	77.3	19	9	7	10.4	4.2	16	14	10	78.3	75.3
22	6	0	179.9	170.5	39	11	1	24.8	22.8	9	7	3	9.9	3.5	24	16	4	0.0	6.0	21	9	7	13.0	3.3	10	10	8	32.6	33.5
24	6	0	66.8	71.6	41	11	1	19.3	17.4	11	7	3	38.5	34.5	18	16	4	93.5	92.1	23	9	7	14.4	5.1	20	14	10		

facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme

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

Pour l'atome de thorium nous avons de plus effectué une correction de dispersion anormale.

L'affinement ultime de la structure de la phase  $\delta$  a été effectué en supposant que les configurations I et II, proposées par S. M. Richards et J. S. Kasper, pour les atomes de bore situés dans les tunnels étaient également probables. Cette hypothèse revenait à poser que les taux d'occupation des trois positions (192j) correspondantes étaient respectivement de 0.75, 0.75, et 0.25. Le coefficient de reliabilité pondéré  $R_\sigma$  obtenu à partir de cette hypothèse pour les 650 réflexions indépendantes est

$$R_\sigma = \frac{[\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]^{1/2}}{[\sum w(|F_o|^2)^2]^{1/2}} = 0.066.$$

Le facteur de reliabilité conventionnel qui ne tient pas compte des déviations standard est

$$R = \frac{\sum ||F_o|^2 - |F_c|^2|}{\sum |F_o|^2} = 0.069.$$

Les Tableaux I, II et III donnent les coordonnées réduites et les coefficients d'agitation thermique  $\beta_{ij}$  des atomes de thorium et de bore, ainsi que les facteurs de structure calculés ( $x \frac{1}{2}$ ) et observés

Comparaison des structures de YB<sub>66</sub> et de la phase  $\delta$

Notre étude structurale de la phase  $\delta$  confirme donc qu'elle est isotype de YB<sub>66</sub>. Aucune étude cristallographique n'ayant portée jusqu'à ce jour sur un borure de type YB<sub>66</sub>, en dehors de celle effectuée sur le composé de l'yttrium, il nous a paru intéressant de comparer à la fois les caractéristiques géométriques respectives des squelettes icosaédriques et celles des contenus des tunnels pour les composés de l'yttrium et du thorium.

Le Tableau IV et la Fig. 3a donnent les longueurs des diverses liaisons dans le squelette de bore de la phase  $\delta$  (14). On remarque que l'icosaèdre central di motif B<sub>12</sub>(B<sub>12</sub>)<sub>12</sub> est presque parfait et qu'il est sensiblement plus volumineux que son homologue dans YB<sub>66</sub> puisque la longueur moyenne B<sub>1</sub> de l'arête est de 1.775 Å pour le composé du thorium et de 1.724 Å pour celui de l'yttrium.

Le Tableau IV et la Fig. 3a montrent également que—comme on pouvait s'y attendre—les icosaèdres périphériques du motif B<sub>12</sub>(B<sub>12</sub>)<sub>12</sub> sont légèrement plus volumineux et surtout moins réguliers que l'icosaèdre central, la longueur de la liaison B–B

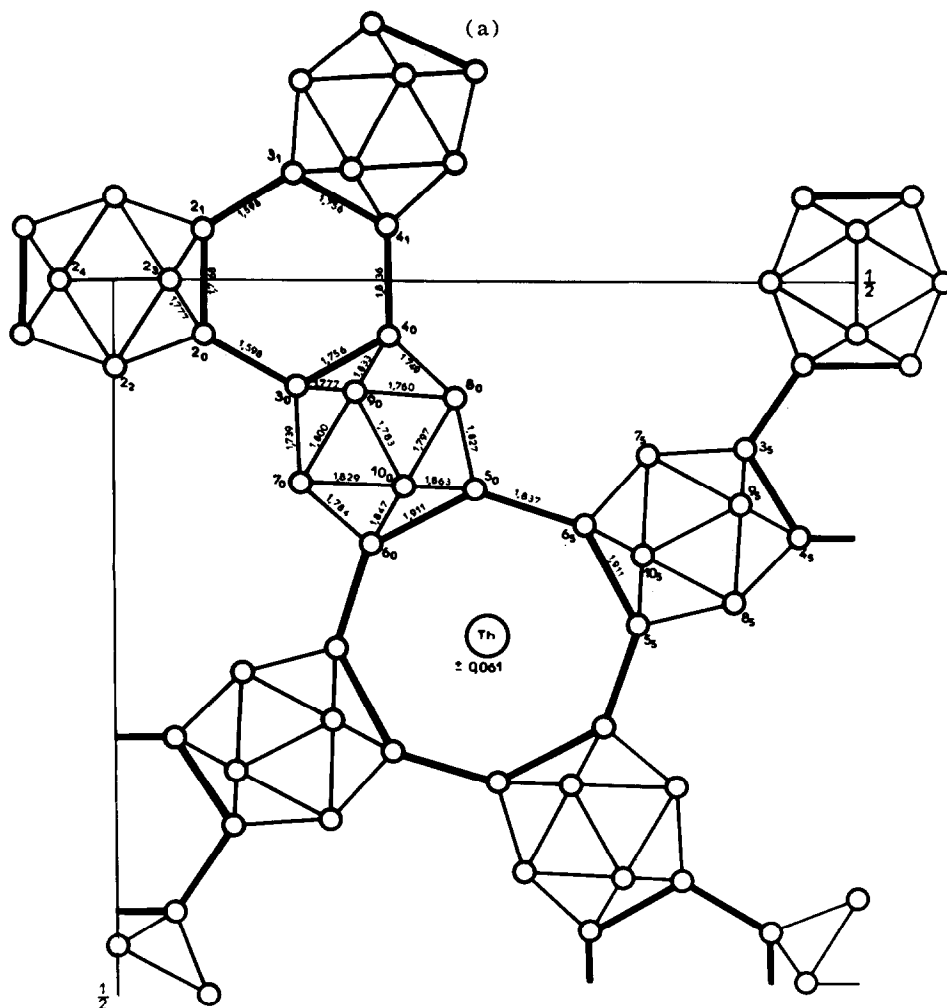
TABLEAU IV

LIAISONS B–B DANS LE SQUELETTE ICOSAÉDRIQUE DE ThB<sub>66</sub>

Nombre de liaisons identiques	Nature de la liaison <sup>a</sup>	Longueur de la liaison, Å	Déviations standard, Å
(a) Liaisons dans l'icosaèdre central d'un motif B <sub>12</sub> (B <sub>12</sub> ) <sub>12</sub>			
6	2 <sub>0</sub> -2 <sub>1</sub>	1.768	0.018
24	2 <sub>0</sub> -2 <sub>3</sub>	1.777	0.012
(b) Liaisons dans les icosaèdres périphériques d'un motif B <sub>12</sub> (B <sub>12</sub> ) <sub>12</sub>			
1	3 <sub>0</sub> -4 <sub>0</sub>	1.756	0.013
2	3 <sub>0</sub> -7 <sub>0</sub>	1.739	0.010
2	3 <sub>0</sub> -9 <sub>0</sub>	1.777	0.008
2	4 <sub>0</sub> -8 <sub>0</sub>	1.749	0.011
2	4 <sub>0</sub> -9 <sub>0</sub>	1.833	0.008
1	5 <sub>0</sub> -6 <sub>0</sub>	1.911	0.014
2	5 <sub>0</sub> -8 <sub>0</sub>	1.827	0.011
2	5 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.863	0.010
2	6 <sub>0</sub> -7 <sub>0</sub>	1.784	0.011
2	6 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.847	0.009
1	7 <sub>0</sub> -7 <sub>18</sub>	1.790	0.013
2	7 <sub>0</sub> -9 <sub>0</sub>	1.800	0.009
2	7 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.829	0.010
1	8 <sub>0</sub> -8 <sub>18</sub>	1.848	0.014
2	8 <sub>0</sub> -9 <sub>0</sub>	1.760	0.009
2	8 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.797	0.010
2	9 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.783	0.009
(c) Liaisons entre icosaèdres du squelette de bore			
	2 <sub>0</sub> -3 <sub>0</sub>	1.598	0.014
	7 <sub>3</sub> -9 <sub>0</sub>	1.704	0.008
	8 <sub>0</sub> -8 <sub>19</sub>	1.705	0.014
	5 <sub>0</sub> -6 <sub>5</sub>	1.837	0.015
	4 <sub>0</sub> -4 <sub>1</sub>	1.836	0.018

<sup>a</sup> Les indices affectés aux numéros des atomes de bore correspondent aux opérations de symétrie définies par S. M. Richards et J. S. Kasper (9).

augmentant au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre du motif. La longueur moyenne B<sub>0</sub> de l'arête d'un icosaèdre périphérique est analogue pour les deux composés, 1.803 Å pour celui du thorium et 1.806 Å pour celui de l'yttrium. La longueur moyenne  $e$  des liaisons B–B entre icosaèdres périphériques d'un même motif est sensiblement la même pour les deux composés (1.730 Å pour celui du thorium et 1.729 Å pour celui de l'yttrium). Il en résulte que la longueur  $r$  des liaisons B–B entre

FIG. 3. (a) Liaisons entre les icosaédres dans le plan  $xy0$ .

l'icosaèdre central et les icosaédres périphériques du motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$  est plus courte pour le composé du thorium (1.598 Å) que pour celui de l'yttrium (1.624 Å) (Fig. 3b).

S. M. Richards et J. S. Kasper ont montré que dans le cas idéal, l'extension au motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$  de la symétrie icosaédrique d'un motif central  $B_{12}$  parfait, impliquait entre  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $r$  et  $e$  la relation

$$r - 0.951 e = 0.850 B_0 - 0.951 B_1.$$

Ils ont proposé de caractériser l'écart présenté par les polyèdres  $B_{12}(B_{12})_{12}$  réels par rapport au polyèdre idéal par un coefficient  $\Delta$  défini par

$$\Delta = -r + 0.951 e + 0.850 B_0 - 0.951 B_1.$$

La valeur de  $\Delta$  calculée pour la phase  $\delta$  ( $\Delta = -0.11$ ) est supérieure en valeur absolue à celles relatives

à  $YB_{66}$  ( $-0.09$ ) et à la variété  $rh-\beta$  du bore élémentaire ( $-0.08$ ).

Le Tableau IV donne la longueur des liaisons B-B ( $8_0-8_{19}$  et  $5_0-6_5$ ) entre polyèdres  $B_{12}(B_{12})_{12}$  adjacents.

Les squelettes icosaédriques des deux phases sont donc géométriquement très peu différents l'un de l'autre, les seules différences notables étant d'une part l'augmentation de taille de l'icosaèdre central du motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$  et d'autre part celle de la section des tunnels octogonaux pour le composé du thorium.

Pour la phase  $\delta$  la localisation des atomes de bore supplémentaires 11, 12, 13 au sein des tunnels est également voisine de celle proposée pour  $YB_{66}$ . Les taux d'occupation respectifs (0.79, 0.76, et 0.30) des positions (192j) des atomes de bore sont peu



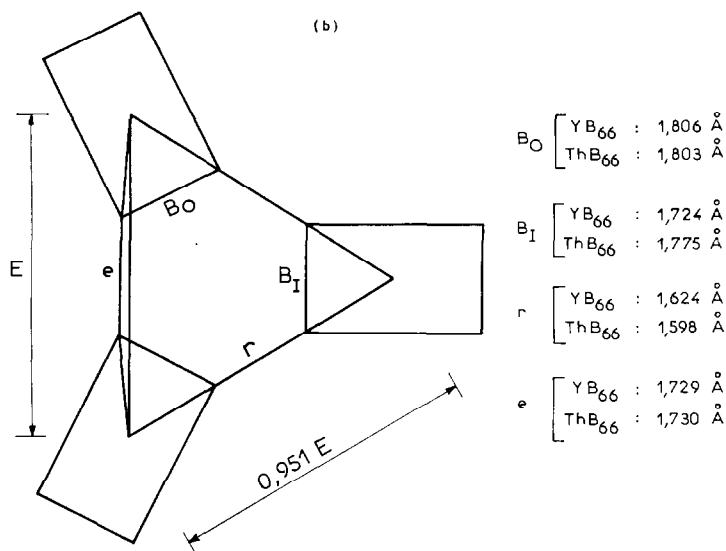


FIG. 3. (b) Section d'un motif  $B_{12}(B_{12})_{12}$  incluant l'icosaédre central et deux icosaédres périphériques.

différents de ceux trouvés pour  $YB_{66}$  et ne s'écartent guère des valeurs théoriques (0.75, 0.75 et 0.25) correspondant à une probabilité identique des configurations I et II proposées par S. M. Richards et J. S. Kasper (Fig. 4).

Les Tableaux V et VI donnent les diverses distances B-B pour chacune des deux configurations. Ces distances sont plus homogènes dans le cas du composé du thorium que dans celui de l'yttrium.

Les cartes de densité électronique avaient révélé dans le cas de  $YB_{66}$  l'existence d'une densité

électronique relativement importante en  $(64g)$   $(x, x, x)$ , avec  $x = 0.23$  au voisinage des positions  $8a$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . S. M. Richards et J. S. Kasper avaient montré que dans le réseau de  $YB_{66}$  ces sites devaient être occupés par un nouvel atome (atome 14), avec un taux d'occupation de 28% si on supposait que cet atome était un atome de bore. Comme la longueur normale d'une liaison B-B oscille entre 1.60–1.80 Å les auteurs concluaient qu'il semblait peu probable que deux des sites  $(64g)$  adjacents, distants de 1.29 Å seulement puissent être occupés simultanément par des atomes de bore et qu'une substitution au moins partielle par des atomes d'impuretés tels que l'oxygène ou l'azote était plus vraisemblable.

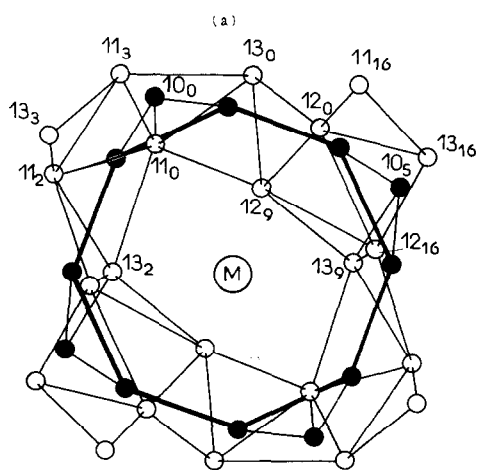


FIG. 4(a). Configuration I (représentation partielle); ● = atomes de bore appartenant aux icosaédres  $B_{12}$ , ○ = atomes  $B_{11}$ ,  $B_{12}$  et  $B_{13}$ , M = (Y ou Th).

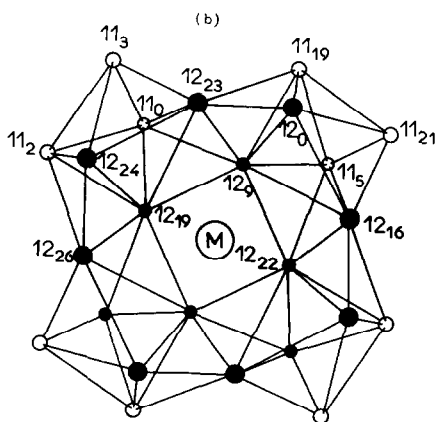


FIG. 4(b). Configuration II (représentation partielle); ● = atomes  $B_{11}$ , ○ = atomes  $B_{12}$ , M = (Y ou Th).

TABLEAU V

LIAISONS B-B AU SEIN DE LA CONFIGURATION I

Nature de la liaison	Longueur de la liaison (Å)	Longueur maximum obtenue en tenant compte de l'agitation thermique (Å)
11 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.76	1.80
11 <sub>0</sub> -13 <sub>2</sub>	2.12	2.14
11 <sub>0</sub> -11 <sub>2</sub>	1.92	1.97
11 <sub>0</sub> -13 <sub>0</sub>	2.12	2.18
11 <sub>0</sub> -12 <sub>9</sub>	2.01	2.08
12 <sub>9</sub> -13 <sub>0</sub>	1.74	1.85
12 <sub>9</sub> -12 <sub>0</sub>	1.83	1.90
12 <sub>9</sub> -13 <sub>9</sub>	1.90	1.99
13 <sub>9</sub> -10 <sub>5</sub>	1.90	1.94

Dans le cas de la phase  $\delta$ , nous avons également constaté une densité électronique importante au voisinage des positions (8a), correspondant sensiblement à huit électrons et qui pourrait être due à la présence d'un atome d'oxygène.

Une synthèse de Fourier différence effectuée à partir des données du Tableau I n'a mis en évidence que des pics résiduels correspondant à une densité électronique inférieure à un électron, ce qui excluait la présence de toute autre impureté.

### Conclusions

Une étude structurale complète de la phase  $\delta$  du système bore-thorium nous a permis de montrer

TABLEAU VI

LIAISONS B-B AU SEIN DE LA CONFIGURATION II

Nature de la liaison	Longueur de la liaison, Å	Longueur maximale (tenant compte de l'agitation thermique)
11 <sub>0</sub> -10 <sub>0</sub>	1.76	1.80
11 <sub>0</sub> -11 <sub>2</sub>	1.92	1.97
11 <sub>0</sub> -11 <sub>3</sub>	1.92	1.97
11 <sub>0</sub> -12 <sub>9</sub>	2.01	2.08
11 <sub>0</sub> -12 <sub>19</sub>	1.46	1.55
11 <sub>0</sub> -12 <sub>23</sub>	1.78	1.86
12 <sub>9</sub> -11 <sub>0</sub>	2.01	2.08
12 <sub>9</sub> -11 <sub>5</sub>	1.46	1.55
12 <sub>9</sub> -11 <sub>19</sub>	1.78	1.86
12 <sub>9</sub> -12 <sub>0</sub>	1.83	1.90
12 <sub>9</sub> -12 <sub>16</sub>	1.83	1.90
12 <sub>9</sub> -12 <sub>19</sub>	1.83	1.92
12 <sub>9</sub> -12 <sub>22</sub>	1.83	1.92
12 <sub>9</sub> -12 <sub>23</sub>	1.54	1.63

TABLEAU VII

LIAISONS BORE-THORIUM

Nature de la liaison	Longueur de la liaison (Å)	Nature de la liaison	Longueur de la liaison (Å)
(a) <sup>a</sup>		(b) <sup>b</sup>	
Th-4 <sub>0</sub>	2.831	Th-10 <sub>0</sub>	2.71
Th-5 <sub>0</sub>	2.844	Th-11 <sub>9</sub>	2.77
Th-9 <sub>0</sub>	2.809	Th-12 <sub>9</sub>	2.46

<sup>a</sup> (a) avec les atomes de bore du squelette icosaédrique.

<sup>b</sup> (b) avec les atomes de bore de la configuration I.

que celui-ci était isotype de YB<sub>66</sub>. On doit donc attribuer à la phase  $\delta$  la formule idéale ThB<sub>66</sub>.

Les composés du thorium et de l'yttrium possèdent des squelettes de bore—constitués uniquement de motifs B<sub>12</sub>(B<sub>12</sub>)<sub>12</sub>—qui ont des caractéristiques géométriques très voisines. Les tunnels présents dans l'empilement des motifs B<sub>12</sub>(B<sub>12</sub>)<sub>12</sub> sont occupés dans les deux cas d'une façon analogue d'une part par des atomes de thorium, d'autre part par des atomes de bore qui peuvent être groupés suivant deux types de configuration (I et II) également probables. Les tunnels peuvent aussi accueillir des atomes isolés de bore ou d'impuretés.

Dans les deux composés la coordination de l'atome métallique est analogue. Au sein des tunnels chaque atome métallique possède 12 voisins bore appartenant au squelette icosaédrique et au plus huit voisins bore engagés dans les configurations non icosaédriques. Le Tableau VII donne pour ThB<sub>66</sub> les distances bore-métal correspondantes.

Dans ce type de composé, ainsi d'ailleurs que pour les composés de types CaB<sub>6</sub> ou UB<sub>12</sub>, le rôle du métal semble être essentiellement celui de donneur d'électrons au squelette icosaédrique des atomes de bore.

D. B. Sullenger et collègues auraient réussi à préparer une variété cubique de bore exempt d'impuretés métalliques (15). Une étude sur monocristal leur a permis de lui attribuer la symétrie cubique, le paramètre  $a = 23.47$  Å et le groupe d'espace  $Pn\bar{3}n$ . De toute évidence cette variété de bore devrait présenter des analogies structurales profondes avec les phases MB<sub>66</sub>; il serait du plus grand intérêt d'en connaître la structure. S'il s'avérait que ce bore cubique est également caractérisé par la présence de motifs B<sub>12</sub>(B<sub>12</sub>)<sub>12</sub>, une étude du contenu des tunnels—facilitée par l'absence d'atomes métalliques lourds—donnerait de précieuses indications sur la

stabilisation du réseau des icosaèdres  $B_{12}$  et par conséquent sur le rôle des atomes métalliques dans les phases  $MB_{66}$ .

### Bibliographie

1. J. L. HOARD ET R. E. HUGHES, in "The Chemistry of Boron and its Compounds," (E. L. Muetterties, Ed.), Vol. 2, p. 25, John Wiley and Sons, New York, 1967.
2. G. S. ZHDANOV ET N. G. SEVAST'YANOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **32**, 432 (1941).
3. H. K. CLARK ET J. L. HOARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2115 (1943).
4. R. NASLAIN ET J. S. KASPER, *J. Solid State Chem.* **1**, 150 (1970).
5. A. U. SEYBOLT, *Trans. Amer. Soc. Metals* **52**, 971 (1960).
6. C. E. LUNDIN, in "Rare Earth Metal Phase Diagrams", (F. H. Spedding et A. H. Daane Eds.), John Wiley and Sons, New York, 1961.
7. P. K. SMITH ET P. W. GILLES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1465 (1964).
8. N. A. EICK, *Inorg. Chem.* **4**, 1237 (1965).
9. S. M. RICHARDS ET J. S. KASPER, *Acta Crystallogr.* **25**, 237 (1969).
10. J. ETOURNEAU ET R. NASLAIN, *C.R. Acad. Sci. Ser C* **266**, 1452 (1968).
11. W. C. HAMILTON, "Le programme 'HORSE' a été utilisé pour la correction d'absorption," Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y.
12. "Les calculs ont été effectués à l'aide du programme de W. R. Busing et H. A. Levy," Oak Ridge Natl. Lab., Central Files no. 59.4.37, Oak Ridge, Tenn., 1969; modifié par J. A. Ibers et W. C. Hamilton du Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y.
13. D. P. SHOEMAKER ET W. G. SLY, "Les synthèses de Fourier ont été réalisées à l'aide du programme MIFRI," *Acta Crystallogr.* **14**, 552 (1961).
14. Le programme de W. R. BUSING ET H. A. LEVY, Oak Ridge Natl. Lab., Central Files no. 59.12.3, 1959, "a été utilisé pour le calcul des distances interatomiques."
15. D. B. SULLENGER, K. D. PHIPPS, P. W. SEABAUGH, C. R. HUDGENS, D. E. SANDS, ET J. S. CANTRELL, *Science* **163**, 935 (1969).