

Les Halogénoborates $M_2B_5O_9X$ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br$)

CLAUDE FOUASSIER, ALAIN LEVASSEUR, ET PAUL HAGENMULLER

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

Received October 26, 1970

$M_2B_5O_9X$ phases have been isolated in the B_2O_3 -MO-MX₂ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br$) systems. The crystallographic data have been indexed on the basis of orthorhombic symmetry in the space groups $Pnmm$ or $Pnn2$.

Les systèmes B_2O_3 -MO-MX₂, dans lesquels M est un élément de transition (chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel) et X un halogène, ont fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis d'isoler une série de phases isotypes de la boracite $Mg_3B_7O_{13}Cl$. Ces phases présentent la particularité d'être simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques à basse température. Des boracites de plomb et de baryum ayant également été signalées (1), on pouvait, en raison de la proximité des rayons cationiques envisager l'existence de boracites d'euporium, dont il pouvait être intéressant d'étudier les propriétés magnétiques.

Une étude des systèmes B_2O_3 -MO-MX₂ ($M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; X = Cl, Br$) confirme l'existence d'une phase ternaire dans chacun de ces systèmes, mais les dosages ont révélé une composition différente de celle des boracites et ont conduit à leur attribuer la formule $M_2B_5O_9X$.

Les réactions ont été effectuées en tubes scellés de verre "vycor," à des températures légèrement supérieures aux points de fusion des halogénures introduits en léger excès (Tableau I). L'oxyde

d'euporium EuO était préparé selon la méthode de Bärnighausen (2, 3) par réduction de l'oxybromure EuOBr par l'hydruure de lithium à 700°C, le chlorure et le bromure par réduction du chlorure trivalent EuCl₃ respectivement par l'hydrogène à 650°C et le gaz bromhydrique à 600°C.

Les dosages ont été effectués après élimination de l'excès d'halogénure par lavage à l'eau. Le Tableau II donne à titre d'exemple les résultats obtenus pour la phase relative au calcium et au chlore:

TABLEAU II

	Ca	B	Cl	O
% exp.	26,0	17,6	11,1	45,3
% théor.	25,55	17,23	11,30	45,92

Au cours de ce travail une publication de Peters et Baglio (4) est venue apporter une confirmation à la formule que nous avons adoptée. Ces auteurs ont préparé à partir de mélanges MCO_3, B_2O_3, MCl_2 portés à 1000°C sous courant d'azote des chloroborates dont la composition la plus probable leur paraît être $M_2B_5O_9Cl$ ($M = Ca, Sr, Ba$), ainsi qu'un bromoborate $Sr_2B_5O_9Br$. Ils sont parvenus à introduire de faibles quantités d'euporium divalent en ajoutant aux produits de départ de l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 aisément réduit à l'état divalent en présence d'une matrice comportant les cations alcalino-terreux. A la différence des borates, les halogénoborates ainsi activés présentent d'intéressantes propriétés luminescentes: ils donnent sous

TABLEAU I
TEMPÉRATURES DE PRÉPARATION DES PHASES
 $M_2B_5O_9X$

X	M				
	Ca	Sr	Ba	Eu	Pb
Cl	800°C	900°C	1000°C	800°C	650°C
Br	750°C	700°C	900°C	750°C	600°C

excitation dans l'ultra-violet une émission bleue très intense.

Nous avons obtenu des monocristaux du chloroborate de plomb $Pb_2B_5O_9Cl$ par sublimation à 700°C. Une étude cristallographique a été entreprise sur une fine aiguille. Les paramètres de la

maille élémentaire ont été déterminés sur des diagrammes de Bragg et de Weissenberg, puis affinés par indexation du spectre de poudre (Tableau III):

$$a \neq b = 11.32 \pm 0.02 \text{ \AA},$$

$$c \neq a/\sqrt{3} = 6.53 \pm 0.01 \text{ \AA}.$$

TABLEAU III

Pb ₂ B ₅ O ₉ Cl							
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 1 1 } 0 2 0 }	5.68	5.66	60	4 1 3 } 4 4 2 }	1.706	1.706	7
1 1 1 } 1 2 0 }				4 5 1 }			
1 2 1 } 2 2 0 }	5.09	5.06	10	3 3 3 } 3 6 0 }	1.686	1.687	3
0 0 2 } 0 3 1 }				0 0 4 } 0 6 2 }			
1 3 1 } 2 3 0 }	4.01	4.00	80	3 6 1 } 1 0 4 }	1.632	1.632	4
2 3 1 } 0 4 0 }				1 6 2 } 0 7 0 }			
1 1 2 } 1 4 0 }	3.24	3.26	30	2 0 4 } 3 4 0 }	1.617	1.617	4
2 2 2 } 1 4 1 }				0 5 3 } 2 6 2 }			
2 4 0 } 3 3 1 }	2.81	2.83	100	0 7 1 } 4 6 0 }	1.568	1.569	6
2 3 2 } 3 4 0 }				1 2 4 } 5 1 3 }			
0 4 2 } 0 5 1 }	2.728	2.745	15	4 5 2 } 1 7 1 }	1.5545	1.5549	7
3 4 1 } 1 1 3 }				5 5 1 } 2 7 0 }			
1 4 2 } 1 5 1 }	2.543	2.531	30	2 2 4 } 5 2 3 }	1.5128	1.5127	3
2 5 0 } 2 1 3 }				2 7 1 } 3 0 4 }			
2 4 2 } 2 5 1 }	2.461	2.470	5	3 6 2 } 2 3 4 }	1.4998	1.4994	2
3 3 1 } 2 3 2 }				3 5 3 } 0 7 2 }			
3 4 0 } 0 4 2 }	2.253	2.264	8	3 7 1 } 5 6 0 }	1.4494	1.4494	4
0 5 1 } 3 4 1 }				0 4 4 } 1 6 3 }			
1 1 3 } 1 4 2 }	2.130	2.139	20	4 6 2 } 5 6 1 }	1.4151	1.4150	5
1 5 1 } 2 5 0 }				0 8 0 } 1 4 4 }			
2 1 3 } 2 4 2 }	2.095	2.102	15	2 7 2 } 1 8 0 }	1.4033	1.4040	4
2 5 1 } 4 4 0 }				4 7 0 }			
0 3 3 } 0 6 0 }	1.994	2.001	50				
3 1 3 } 3 4 2 }							
0 5 2 } 3 5 1 }	1.885	1.886	20				
1 6 0 } 2 3 3 }							
1 6 1 } 2 6 0 }	1.855	1.861	15				
2 5 2 } 4 5 0 }							

TABLEAU IV

Eu ₂ B ₅ O ₉ Cl		
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)
2 0 0	5.60	5.63
1 1 1	4.96	5.00
2 2 0	4.00	3.99
1 2 1	3.98	3.98
2 1 1	3.96	3.97
1 3 0	3.57	3.58
3 1 0	3.55	3.56
0 3 1	3.26	3.26
3 0 1	3.24	3.24
0 0 2	3.21	3.21
1 3 1	3.13	3.13
3 1 1	3.11	3.11
1 1 2	2.972	2.978
2 3 1	2.820	2.820
4 0 0	2.815	2.815
3 2 1	2.810	2.813
4 1 0	2.730	2.732
1 2 2	2.710	2.711
2 1 2		2.708
2 4 0		2.534

L'examen des diagrammes de Weissenberg relatifs aux plans *hk0*, *hk1*, *hk2*, et *hk3* révèle les règles d'existence *h0l*: $h + l = 2n$ et *Ok1*: $k + l = 2n$. On note des différences d'intensité entre les taches *hkl* et *khl* qui excluent le groupe d'espace quadratique *P4n2*, celui-ci appartenant en effet au groupe de Laue *P4/mmm* caractérisé par l'égalité des facteurs de structure *F(hkl)* et *F(khl)*. Pb₂B₅O₉Cl possède donc la symétrie orthorhombique; les règles d'existence correspondent à l'un des groupes d'espace *Pnn2* ou *Pnmm*. La densité expérimentale, déterminée sur monocristaux ($d_{\text{exp}} = 5.07 \pm 0.03$) implique quatre motifs par maille ($d_x = 5.04$). La concordance entre ces valeurs apporte une nouvelle confirmation de la formule adoptée.

Les spectres des phases homologues M₂B₅O₉X sont caractérisés par un éclatement des raies résultant d'un écart à la relation: $a = b = c\sqrt{3}$ observée dans le cas de Pb₂B₅O₉Cl. Le Tableau IV donne à titre d'exemple le dépouillement du spectre du chloroborate d'euporium. L'emploi d'une chambre de Guinier permet une indexation sur la base des

TABLEAU V

PARAMÈTRES DES PHASES M ₂ B ₅ O ₉ X			
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Ca ₂ B ₅ O ₉ Cl	11.13	11.26	6.30
Sr ₂ B ₅ O ₉ Cl	11.28	11.37	6.46
Ba ₂ B ₅ O ₉ Cl	11.35	11.35	6.50
Eu ₂ B ₅ O ₉ Cl	11.26	11.35	6.42
Pb ₂ B ₅ O ₉ Cl	11.32	11.32	6.53
Ca ₂ B ₅ O ₉ Br	11.25	11.35	6.27
Sr ₂ B ₅ O ₉ Br	11.38	11.50	6.48
Ba ₂ B ₅ O ₉ Br	11.59	11.68	6.64
Eu ₂ B ₅ O ₉ Br	11.34	11.43	6.44
Pb ₂ B ₅ O ₉ Br	11.30	11.30	6.62

groupes d'espace *Pnn2* ou *Pnmm*. Les paramètres obtenus sont rassemblés au Tableau V. Une étude sur monocristal avait conduit T. E. Peters et J. Baglio à attribuer le groupe d'espace quadratique *P4₂2₁2* à la phase Sr₂B₅O₉Cl. Une étude du spectre de poudre révèle en fait un léger écart entre les paramètres *a* et *b*. Nous n'avons observé en outre aucune des raies *h0l*: $h + l = 2n + 1$ et *Ok1*: $k + l = 2n + 1$ autorisées par ce groupe d'espace.

Les spectres des phases obtenues présentent une très grande analogie avec ceux de la hilgardite Ca₂B₅O₉Cl, H₂O, minéral fréquemment trouvé sous forme monocristalline (5-7), dans laquelle l'eau ne serait donc pas indispensable à la stabilité du réseau.

Une étude structurale de la phase Pb₂B₅O₉Cl est en cours.

Bibliographie

1. F. JONA, *J. Phys. Chem.* **63**, 1750 (1959).
2. H. BÄRNIGHAUSEN, G. BRAUER, ET N. SCHULTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 250 (1965).
3. H. BÄRNIGHAUSEN, *J. Prakt. Chem.* **1**, 14 (1966).
4. T. E. PETERS ET J. BAGLIO, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1089 (1970).
5. C. S. HURLBUT ET R. E. TAYLOR, *Amer. Mineral.* **22**, 1052 (1937).
6. O. BRAITSCH, *Beit. Mineral. U. Petrog.* **6**, 233 (1959).
7. V. M. KULGINA, G. M. DRUGOV, ET Y. Y. YARZHEMSKIT, *Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R.* **171**, 710 (1966).