

Sur le Diborure et le Tétraborure de Magnésium. Considérations Cristallochimiques sur les Tétraborures

MM. ROGER NASLAIN, ALAIN GUETTE ET MICHEL BARRET

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS, 351 Cours de la Libération, 33405 - Talence, France

Received November 27, 1972

MgB₂ and MgB₄ have been prepared at high temperature in sealed molybdenum vessels from mixtures of the elements. The utilization of an excess of metal in the vessel generates a pressure of magnesium vapor which inhibits thermal decomposition of the compounds during the synthesis. The structure of MgB₄ has been established from single crystal data collected on an automatic diffractometer. MgB₄ is orthorhombic, space group *Pnam* with $a = 5.464$; $b = 7.472$; $c = 4.428$ Å and $Z = 4$. The structure of MgB₄ is based on chains of boron pentagonal pyramids in which the averaged B-B bond is 1.787 Å. Interchain B-B bonds of 1.730 Å are responsible for the three-dimensional boron framework. The Mg atoms, located in tunnels, form zigzag chains. The structure of MgB₄ is compared to those of ThB₄ and CrB₄; it is concluded that the size of the metal atom plays an important role in the nature of the boron framework which exists. In MgB₄, the fundamental unit of the boron skeleton is a pentagonal pyramid; a new feature, in boron-rich borides where this type of coordination polyhedron was previously found only in B₁₂ icosahedra.

Le système bore-magnésium demeure actuellement l'un des systèmes bore-métal les moins bien caractérisés, alors que l'existence des borures de magnésium était connue dès la fin du siècle dernier et que plusieurs études lui ont été récemment consacrées.

La phase la plus riche en métal est le diborure MgB₂ de symétrie hexagonale et dont la structure est de type AlB₂. Elle a été identifiée par voie radiocristallographique d'abord par Russell et coll. (1) en 1953, puis presque simultanément par Jones et Marsh (2) en 1954; elle a été confirmée par analyse chimique par Markovskii, Kondrashev et Kaputovskaya (3) ainsi que par Duhart (4).

Le système bore-magnésium semble comporter d'autre part de nombreuses phases riches en bore qui sont toutes—contrairement au diborure MgB₂—insolubles dans l'acide chlorhydrique dilué. Ces borures sont actuellement très mal caractérisés et les travaux les plus récents dans ce domaine sont en désaccord tant sur le plan de l'identification radiocristallographique que sur celui même de la formulation chimique.

Russell et coll. (1) ont signalé l'existence de trois phases riches en bore, dont un tétraborure MgB₄ auquel King (5) a attribué une maille triclinique pseudo-hexagonale.

Markovskii, Kondrashev et Kaputovskaya (3) ont mis également en évidence trois phases riches en bore A, B et C qu'ils caractérisaient par diffraction X. Réfutant les travaux de Russell et coll. (1), ils proposaient, au vu de l'analyse chimique, d'attribuer à la phase A non la formule MgB₄ mais plutôt la formule MgB₆. Ils suggéraient de même pour la phase C la formule MgB₁₂, estimant par ailleurs que les seuls résultats de l'analyse chimique étaient insuffisants pour permettre d'attribuer une formule précise à la phase B (3).

En 1962 Duhart (4) identifiait à son tour, outre MgB₂, deux borures de compositions définies, MgB₄ et MgB₆, ainsi que deux autres phases plus riches en bore, mais de composition incertaine. Les spectres de diffraction X de la phase MgB₄ de Duhart (4) et de la phase A de Markovskii, Kondrashev et Kaputovskaya (3) pré-sentaient de toute évidence une forte analogie

qui laissait planer un doute quant à la formulation chimique.

Plus récemment Filomenko et coll. (6) notaient la formation de microcristaux de borures de magnésium lors de la synthèse du nitrure de bore cubique à haute température (1200 à 1900°C) et sous très forte pression (40 à 70 kbars), le magnésium jouant le rôle de catalyseur. Ils identifiaient deux phases MgB_2 et une phase à laquelle ils attribuaient la formule MgB_6 par référence aux travaux de Markovskii, Kondrashev et Kaputovskaya (phase A) (3).

Pour tenter de mettre un terme à la controverse sur les borures de magnésium riches en bore, nous avons pensé que la manière la plus sûre de les caractériser était d'en déterminer la structure cristalline à partir de monocristaux. L'une des difficultés majeures que comporte l'étude du système bore-magnésium est la volatilité du magnésium, aussi avons nous transposé à ce système la méthode de synthèse en réacteur scellé que nous avons antérieurement mise au point pour la préparation des borures alcalins. Cette méthode a permis de préparer, dans un premier temps, le diborure et le tétraborure à l'état de grande pureté; l'obtention de monocristaux a permis par ailleurs la détermination complète de la structure cristalline de MgB_4 (7).

Préparation du Diborure et du Tétraborure de Magnésium

A. Principe

Selon Duhart (4) MgB_2 se décompose sous vide dès 760°C en donnant des produits amorphes aux rayons X; en revanche sous une pression d'argon ou d'hydrogène d'un bar sa pyrolyse, très lente à 850°C, conduit quantitativement à MgB_4 au bout de quelques heures seulement lorsqu'elle est effectuée au-dessus de 950°C. Le tétraborure commence à se dissocier à son tour vers 985°C, en atmosphère inerte, pour donner un hexaborure (4).

Les borures de magnésium ne possèdent donc qu'une faible stabilité thermique; cette propriété peut s'expliquer en partie par la forte tension de vapeur saturante du magnésium ainsi que l'indique la Fig. 1. Il n'est pas surprenant dans ces conditions que les synthèses de borures de magnésium, généralement réalisées jusqu'ici en enceintes laboratoires non étanches et non isothermes aient conduit à des borures qui étaient déjà partiellement dégradés lors de la

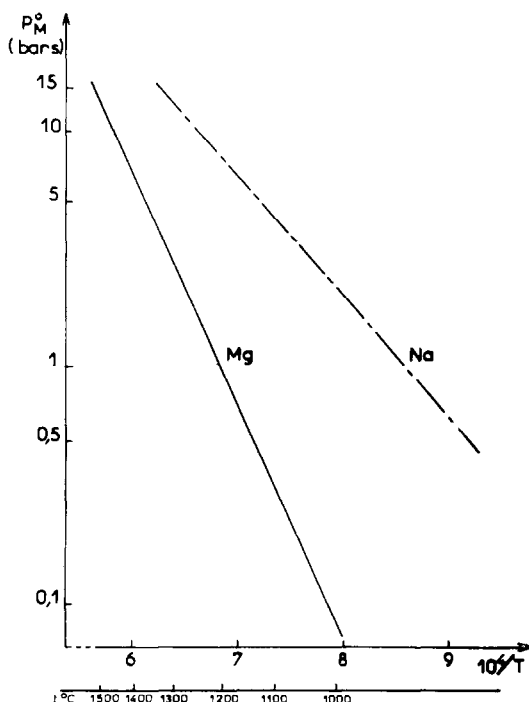


FIG. 1. Tensions de vapeur saturante du sodium et du magnésium.

réaction de préparation, le métal se condensant sur les parois les plus froides.

Filomenko et coll. (6) ont observé toutefois la formation des borures de magnésium à des températures très supérieures aux limites de stabilité thermique indiquées par Duhart (4) grâce à l'emploi des très fortes pressions nécessaires à la synthèse de la variété cubique du nitrure de bore.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux souligne l'importance de la pression dans la préparation des borures de magnésium. Cette remarque nous a incité à transposer au système bore-magnésium la méthode de synthèse que nous avons antérieurement mise au point pour la préparation et l'étude des borures alcalins qui correspondent également à des métaux très volatils comme le rappelle la Fig. 1 dans le cas du sodium. La méthode utilisée consiste à faire réagir, à haute température et au sein d'un réacteur scellé, du bore pur et finement divisé sur un excès de métal M à l'état liquide (8).

La présence d'un excès de métal M entraîne l'existence d'un équilibre $M_{liq} \rightleftharpoons M_{vap}$ qui maintient dans le réacteur étanche une pression égale à la tension de vapeur saturante p_M^0 du

métal M. L'existence de cette pression interne permet—si le métal M est suffisamment volatil— de préparer au sein de réacteurs isothermes et dans un domaine de température déterminé un borure MB_n , peu stable à haute température, en entravant sa dissociation thermique: il suffit pour cela que p_M° soit supérieure à la tension de dissociation de MB_n .

La méthode permet en outre de faire varier la pression à l'intérieur du réacteur soit en substituant au métal pur M un de ses alliages judicieusement choisi soit en introduisant une paroi froide. Dans ce dernier cas, la paroi froide maintenue à une température contrôlée $T_2 < T_1$ joue le rôle de condenseur, alors que la zone la plus chaude maintenue à T_1 est la zone réactionnelle. Dans un tel réacteur la pression interne à l'équilibre est la tension de vapeur saturante de M à la température T_2 . Les réacteurs scellés, à gradient thermique contrôlé, présentent de nombreux avantages dont en particulier des possibilités de cristallogénèse si le gradient thermique $T_1 - T_2$ est faible.

Divers types de réacteurs, isothermes ou à gradient thermique, ont été mis au point pour l'étude et la préparation du diborure et du tétraborure de magnésium. La Fig. 2 représente, à titre d'illustration, un réacteur isotherme standard. Pour les préparations effectuées à température modérée ($T < 1200^\circ\text{C}$) le réacteur est en fer et les produits de départ sont contenus dans un creuset en molybdène. Pour les préparations effectuées au-dessus de 1200°C , le réacteur

est entièrement en molybdène. Dans tous les cas l'étanchéité est assurée à l'aide d'une soudure par bombardement électronique. Les températures sont mesurées en a et b soit à l'aide de thermocouples soit par visée pyrométrique.

La préparation d'un borure MB_n par synthèse directe peut être délicate si le système bore-métal envisagé comporte plusieurs composés intermédiaires. Elle est alors grandement facilitée si les phases susceptibles de se former peuvent être séparées aisément par voie physique ou chimique. Ce cas favorable est précisément celui des borures de magnésium les plus riches en métal puisque MgB_2 est entièrement hydrolysé à froid par l'acide chlorhydrique dilué, alors que MgB_4 reste inaltéré dans les mêmes conditions et peut donc être séparé chimiquement. Par contre les borures de magnésium riches en bore ont les uns par rapport aux autres des propriétés physicochimiques proches de celles du bore lui-même, ce qui interdit en pratique de les séparer les uns des autres donc de les isoler commodément par synthèse directe.

Cette remarque nous a incité, dans un premier temps, à limiter notre étude au diborure et au tétraborure de magnésium. Le but essentiel de ce travail étant l'obtention de phases bien cristallisées, nous avons effectué les synthèses à des températures allant généralement de 1000 à 1500°C pour lesquelles l'équilibre $Mg_{liq} \rightleftharpoons Mg_{vap}$ correspond à des pressions comprises entre 0.06 et 10.4 bars (Fig. 1). Le magnésium utilisé titrait 99.9%. Le bore était soit un mélange

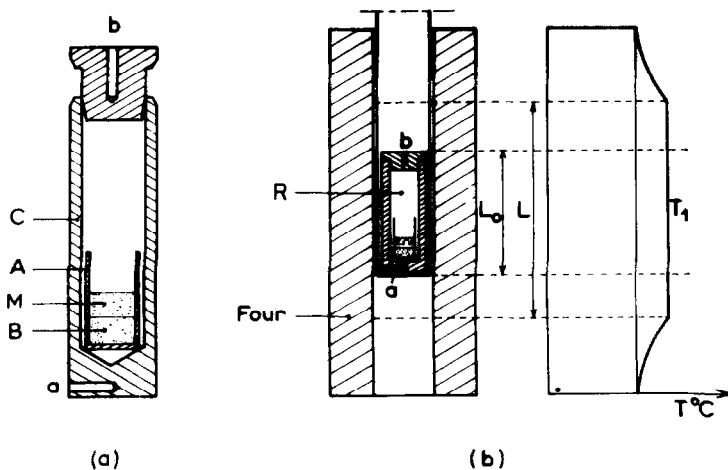


FIG. 2. Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des borures de magnésium. (a) Réacteur: A = creuset en molybdène; B = bore; C = enceinte en fer ou en molybdène; M = magnésium; a et b = zones de mesures des températures. (b) Dispositif de chauffage du réacteur.

pulvérulent des variétés rhomboédriques α et β , titrant 99% en bore, préparé par réduction à basse température de tribromure de bore par l'hydrogène, soit la variété β seule qui résultait d'un traitement thermique de conversion rh. $\alpha \rightarrow$ rh. β et titrait 99.9% en bore (9-11).

B. Préparation du diborure de magnésium

La synthèse de MgB_2 a été effectuée au sein de réacteurs en molybdène étanches et isothermes, à des températures allant de 1200 à 1400°C, et à partir de mélanges de bore et de magnésium correspondant à des rapports atomiques B/Mg de l'ordre de 1.9. Cette valeur est suffisante pour assurer dans le volume disponible l'existence de l'équilibre $Mg_{liq} \rightleftharpoons Mg_{vap}$ générateur de la pression interne; elle conduit après réaction à un diborure MgB_2 exempt de tout borure supérieur, mais qui contient une petite quantité de métal libre qui peut être éliminée ultérieurement par distillation sous vide.

Dans nos conditions de température et de pression, la formation de MgB_2 est très rapide. Pour éviter qu'une boruration importante de la paroi du réacteur n'intervienne la durée des préparations est limitée à 1 ou 2 h. A état de division comparable, le magnésium semble réagir indifféremment avec l'une ou l'autre des variétés rhomboédriques du bore, comportement qui n'est pas sans rappeler celui du sodium (8).

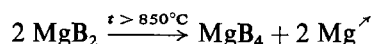
C. Préparation du tétraborure de magnésium

Compte tenu des possibilités de séparation chimique des borures de magnésium et des données de Duhart (4) sur la stabilité thermique de MgB_4 , deux méthodes de préparation du tétraborure ont pu être mises au point.

1. *Préparation de MgB_4 par synthèse directe et en réacteur isotherme.* Nous avons vu que MgB_2 est soluble à froid dans l'acide chlorhydrique dilué, alors que les borures supérieurs de magnésium restent inaltérés. Par ailleurs, selon Duhart (4) MgB_4 commence à se dissocier vers 985°C sous pression d'hydrogène ou d'argon d'un bar. Ces deux remarques permettent de fixer assez rigoureusement les conditions opératoires: la synthèse à haute température de MgB_4 doit être effectuée en réacteur étanche pour éviter la dissociation de MgB_4 et à partir d'un rapport atomique initial B/Mg inférieur à 4 pour ne pas avoir à craindre la présence de bore libre ou de phases plus riches en bore qu'il serait impossible de séparer du tétraborure.

Nous avons opéré entre 1300 et 1500°C, au sein de réacteurs isothermes en molybdène, avec un rapport atomique initial B/Mg de l'ordre de 3.5 et une durée de réaction d'une heure environ. Après trempe le produit obtenu est soumis à un lavage prolongé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N, puis séché.

2. *Préparation de MgB_4 par dégradation thermique de MgB_2 en présence de magnésium liquide.* L'étude du comportement thermique des borures de magnésium sous atmosphère d'argon ou d'hydrogène réalisée par Duhart (4) montre que MgB_2 est moins stable thermiquement que MgB_4 et que sa dégradation thermique peut s'écrire:



A haute température, l'évolution de cette réaction dépend de la pression de magnésium. C'est ainsi que la préparation de MgB_2 a pu être effectuée entre 1200 et 1400°C à condition d'opérer en présence d'un excès de métal et au sein d'un réacteur étanche et isotherme: la tension de vapeur saturante du métal est alors suffisante pour qu'aucune dissociation appréciable du diborure ne se produise pendant la durée de l'opération. Il en est tout autrement si la préparation est faite sous vide ou dans un réacteur non isotherme. Dans ce dernier cas en particulier l'introduction d'une paroi froide à la température T_2 peut entraîner une diminution de la pression de magnésium suffisante pour permettre dans la zone réactionnelle à la température $T_1 > T_2$, la dissociation de MgB_2 en MgB_4 , voire celle de MgB_4 en borures supérieurs et ceci pratiquement quel que soit le rapport initial B/Mg utilisé.

Partant de ce principe MgB_4 a pu être préparé dans un excellent état de cristallisation par décomposition thermique contrôlée de MgB_2 au sein d'un large excès de magnésium liquide. La préparation est réalisée dans un réacteur à gradient thermique de 25 cm de long (L_0). Les produits de départ, pris dans le rapport atomique B/Mg = 1, sont placés dans la zone réactionnelle à $T_1 = 1275^\circ C$, alors que la partie supérieure du réacteur est à $T_2 = 1200^\circ C$.

Dans un tel réacteur, MgB_2 qui se forme lors de la montée en température du four, n'est plus stable à 1275°C sous la pression interne imposée par la température de la paroi froide. La dégradation du diborure en MgB_4 est toutefois assez lente, c'est ainsi par exemple que le produit obtenu après 20 h à 1275°C contenait encore

TABLEAU I
CARACTERISATION DE MgB_4 PAR ANALYSE CHIMIQUE

	B(%)	Mg(%)	(B + Mg)(%)	B/Mg(at)
MgB_4 théorique	64.01	35.99	100	4
Synthèse en réacteur isotherme	64.4	35.3	99.7	4.1
Dégradation thermique de MgB_2	63.8	35.3	99.1	4.07
Phase A [Markovskii, Kondrashev et Kaputovskaya (3)]	69.4	27.6	98.0	5.47
MgB_4 [Duhart (4)]	—	—	—	4.15

18% de MgB_2 . Comme la conversion n'est jamais totale, le tétraborure est isolé par voie chimique, son titre en MgB_4 est de 99%.

Identification du Diborure et du Tétraborure de Magnésium

Les phases obtenues au cours de cette étude, préparées à partir de bore et de magnésium très purs, au sein de réacteurs clos où les risques de contamination et de dégradation thermique accidentelle sont extrêmement réduits, sont elles-mêmes d'une grande pureté. Ces conditions ont permis un contrôle précis de leurs formules par analyse chimique. Le Tableau I donne, à titre d'illustration, les résultats de l'analyse du tétraborure dont la formule était jusqu'ici controversée.

L'un des avantages de la préparation des borures de magnésium à haute température et en présence d'un excès de magnésium est de conduire à des produits très bien cristallisés qui donnent des raies de diffraction X d'une grande finesse.

Le diborure MgB_2 se présente sous forme de microcristaux hexagonaux (0.01 à 0.02 mm) de couleur jaune doré. Les paramètres du réseau cristallin hexagonal ont été affinés à partir du spectre de poudre par une méthode des moindres

carrés: les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles antérieurement publiées comme l'indique le Tableau II.

La structure cristalline de MgB_2 a été établie—par isotypie avec celle de AlB_2 —par Jones et Marsh (2) à partir du spectre de poudre. Cette structure apparentée à celle du graphite, dérive d'un empilement suivant l'axe *c* de plans compacts (A) d'atomes de magnésium et de feuillets covalents (H) d'atomes de bore (Fig. 3). L'environnement du magnésium est constitué de 12 atomes de bore et de 8 atomes métalliques, celui du bore comporte 6 atomes de magnésium situés aux sommets d'un prisme droit et 3 atomes de bore situés à l'extérieur du prisme (Fig. 3d et e).

Le tétraborure MgB_4 , préparé soit par synthèse directe soit par dégradation thermique contrôlée de MgB_2 , se présente sous forme de poudre microcristalline de couleur noire et de densité $d_{exp} = 2.49 \pm 0.02$.

Le spectre Debye-Scherrer de MgB_4 est en bon accord avec celui publié par Duhart (4) et coïncide à une ou deux raies près avec le spectre que Markovskii, Kondrashev et Kaputovskaya (3) attribuent à la phase A formulée MgB_6 . L'identification radiocristallographique et les résultats de l'analyse chimique (Tableau I) incitent à penser que la phase A de Markovskii,

TABLEAU II
PARAMETRES DU RESEAU CRISTALLIN DE MgB_2

Para- mètre (Å)	Cette étude	Jones et Marsh (2)	Russell <i>et al.</i> (1)	Filomenko <i>et al.</i> (6) ^a
<i>a</i>	$3.084_6 \pm 0.0009$	$3.083_4 \pm 0.0003$	3.084 ± 0.001	3.083
<i>c</i>	$3.522_4 \pm 0.0009$	$3.521_3 \pm 0.0006$	3.522 ± 0.02	3.523

^a Préparé à 1200–1900°C et à 40 à 70 kbars.

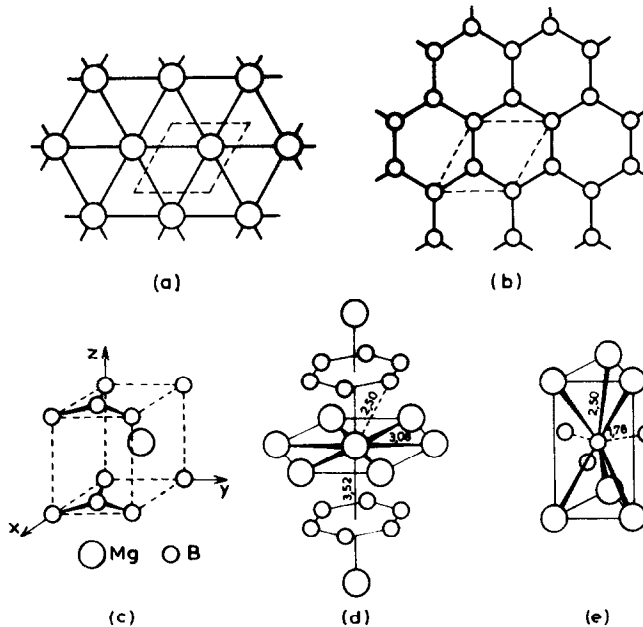


FIG. 3. Structure cristalline de MgB_2 : (a) plan compact d'atomes de magnésium A; (b) couche covalente d'atomes de bore H; (c) la structure de MgB_2 dérive d'un empilement suivant l'axe c des plans A et H selon la séquence AH, A; (d et e) environnements respectifs du magnésium et du bore.

Kondrashev et Kaputovskaya n'est autre qu'un tétraborure partiellement décomposé en cours de préparation.

Structure Cristalline de MgB_4

L'analyse des spectres Debye-Scherrer ayant montré que MgB_4 n'était isotype ni des tétraborures de la famille de ThB_4 ni des borures récemment étudiés par Andersson et Lundström (14) (CrB_4 , MnB_4 et $Mo_{0.8}B_3$), nous avons jugé utile d'en préciser la structure par une étude sur monocristal (12-16). Les résultats de cette étude ont été résumés récemment dans une courte note (7).

Des monocristaux de MgB_4 de taille compatible avec une étude aux rayons X ont été prélevés au sein d'un échantillon de tétraborure préparé à partir d'un mélange bore-magnésium (B/Mg: 3.5) et en présence de sodium liquide jouant le rôle de flux dans un réacteur étanche à faible gradient thermique. Les cristaux noirs obtenus après élimination du sodium ont été analysés à la microsonde; cette technique a permis de montrer qu'ils étaient exempts de sodium et que par conséquent les borures de magnésium sont plus stables dans ces conditions de préparation que ceux du sodium.

Le tétraborure de magnésium cristallise dans le système orthorhombique; les extinctions systématiques relevées sur les diagrammes de diffraction X sont compatibles avec les groupes d'espace $Pnam$ et $Pna2_1$. Les paramètres du réseau cristallin sont $a = 5.464 \pm 0.003$ Å, $b = 7.472 \pm 0.003$ Å et $c = 4.428 \pm 0.003$ Å. La densité implique 4 motifs MgB_4 par maille élémentaire.

La mesure des intensités diffractées a été réalisée sur diffractomètre automatique à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du molybdène; 324 réflexions indépendantes ont été retenues pour le calcul de la structure. Les tests statistiques effectués en vue de préciser l'existence ou l'absence d'un centre de symétrie n'ayant pas été concluants, les calculs ont dû être poursuivis dans le cas de chacun des deux groupes spatiaux $Pna2_1$ et $Pnam$.

Par affinement des positions atomiques (déduites des sections de Patterson et de Fourier) et des facteurs d'agitation thermique anisotrope à l'aide d'une méthode des moindres carrés (matrice complète), la valeur du coefficient de reliabilité $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ a été abaissée à 0.046 pour le groupe d'espace $Pnam$ et à 0.049 pour le groupe d'espace $Pna2_1$.

TABLEAU III
POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE CALCULES DANS LE GROUPE D'ESPACE $Pna2_1$

Atomes	Positions	Coordonnées réduites			Facteurs d'agitation thermique					
		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mg	4c	0.05131(29)	0.13638(17)	$\frac{1}{4}$	0.00917(40)	0.00289(16)	0.02606(82)	0.00044(21)	0.0	0.0
B ₍₁₎	4c	0.27549(58)	0.34374(40)	$\frac{3}{4}$	0.00226(70)	0.00130(35)	0.00070(117)	-0.00039(39)	0.0	0.0
B ₍₂₎	4c	0.44199(65)	0.14660(41)	$\frac{3}{4}$	0.00193(70)	0.00138(32)	0.00541(125)	0.00008(45)	0.0	0.0
B ₍₃₎	8d	0.13079(42)	0.43457(29)	0.44210(50)	0.00314(43)	0.00154(20)	0.00328(68)	0.00079(28)	0.00085(61)	0.00026(37)

TABLEAU IV
POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE CALCULES DANS LE GROUPE D'ESPACE $Pna2_1$

Atomes	Positions	Coordonnées réduites			Facteurs d'agitation thermique					
		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mg	4a	0.05140(32)	0.13636(17)	$\frac{1}{4}$	0.00916(41)	0.00292(17)	0.02779(101)	0.00042(21)	0.00310(356)	-0.00306(214)
B ₍₁₎	4a	0.27541(63)	0.34380(43)	0.75636(571)	0.00259(72)	0.00132(36)	0.00000(172)	-0.00031(39)	-0.00440(417)	0.00121(330)
B ₍₂₎	4a	0.13073(487)	0.43903(326)	0.43863(343)	0.00375(301)	0.00065(133)	0.00020(311)	-0.00259(159)	0.00063(344)	0.00159(138)
B ₍₃₎	4a	0.44252(74)	0.14644(44)	0.76058(519)	0.00226(78)	0.00147(33)	0.00418(160)	0.00000(47)	0.00475(364)	-0.00310(371)
B ₍₄₎	4a	0.13042(465)	0.43056(311)	0.05271(359)	0.00273(289)	0.00204(134)	0.00536(289)	0.00434(142)	-0.00116(316)	-0.00115(159)

Les calculs aboutissent donc à des modèles extrêmement proches comme l'indiquent d'ailleurs les données aux Tableaux III et IV et la seule considération du facteur R ne permet pas de faire un choix entre les deux groupes d'espace. La structure est décrite à partir de 4 atomes de bore indépendants dans le groupe spatial $Pna2_1$ et à partir de 3 atomes de bore seulement dans le groupe centrosymétrique $Pnam$, les atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$, se déduisant ici par une opération de symétrie. Nous avons noté toutefois que l'affinement dans le groupe spatial $Pna2_1$ n'était pas parfaitement satisfaisant: d'une part certains coefficients d'agitation thermique β_{11} deviennent négatifs (β_{33} pour $B_{(3)}$) puis β_{22} pour $B_{(2)}$, ces valeurs n'ayant plus alors aucun sens physique, d'autre part les déviations standard sur certains paramètres augmentent. De plus l'examen de la matrice des facteurs de corrélation montre qu'il existe de très fortes corrélations entre les divers paramètres géométriques et thermiques des atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$, qui interdisent à l'affine-

ment de se poursuivre (les atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$ occupent en effet dans le groupe spatial $Pna2_1$ des positions presque symétriques par rapport aux plans de cotes $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$ perpendiculaires à c). Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons donc retenu le groupe d'espace $Pnam$. Il est évident cependant que dans un tel cas—qui n'est pas sans rappeler celui de $BaTiO_3$ —seul un test physique sur un monocristal de taille suffisante, un test piézoélectrique par exemple, permettrait de confirmer ou d'infirmer l'existence du centre de symétrie (17-18). Notons toutefois que même si la structure se révélait non centrosymétrique à la suite d'un tel test, la description qui en est donnée ici dans le groupe $Pnam$, serait encore exacte à 0.03 Å près pour le groupe $Pna2_1$. Le Tableau V donne les facteurs de structure calculés F_c (groupe spatial $Pnam$) et mesurés F_o .

La structure cristalline de MgB_4 est représentée en projection sur le plan xoy à la Fig. 4. Elle est caractérisée par l'existence, dans la

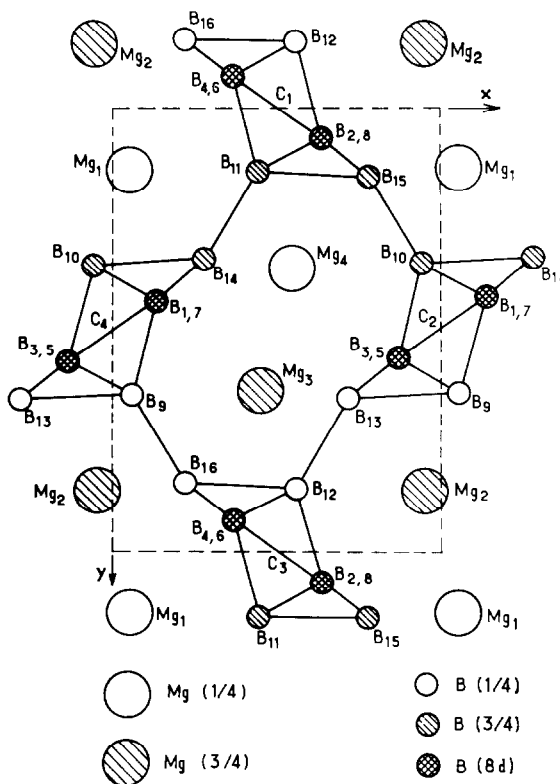


FIG. 4. Structure cristalline de MgB_4 en projection sur le plan xoy . La numérotation des atomes a été faite en fonction des opérations de symétrie suivantes: (8d) $B_1(x, y, z)$, $B_2(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$, $B_3(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z)$, $B_4(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z})$, $B_5(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, $B_6(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z)$, $B_7(x, y, \frac{1}{2} - z)$, $B_8(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z)$. (4c) $B_{9,13}(x, y, \frac{1}{2})$; $B_{10,14}(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2})$; $B_{11,15}(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2})$; $B_{12,16}(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2})$. (4c) $Mg_1(x, y, \frac{1}{2})$, $Mg_2(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2})$, $Mg_3(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2})$, $Mg_4(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2})$.

TABLEAU V

FACTEURS DE STRUCTURE CALCULES F_c ET OBSERVES F_o POUR LES 324 PLANS RETICULAIRES (hkl) ETUDIES

$h k l$	F_o	F_c	$h k l$	F_o	F_c	$h k l$	F_o	F_c
0 2 0	78	59	1 4 2	114	115	6 0 7	119	125
0 4 0	564	561	1 3 2	156	158	1 2 7	101	96
0 6 0	129	128	1 2 2	142	133	0 2 8	94	87
0 8 0	70	69	1 1 2	282	283	0 6 8	144	126
0 10 0	270	269	2 0 2	257	260	3 2 8	129	119
0 14 0	167	171	2 4 2	205	202	4 0 8	128	115
1 10 0	131	126	2 5 2	170	158	1 12 0	63	61
1 9 0	111	111	2 7 2	73	74	1 11 0	61	60
1 7 0	253	256	2 8 2	110	117	2 11 0	75	62
1 6 0	145	145	2 9 2	75	74	3 12 0	71	67
1 5 0	57	60	2 11 2	101	105	4 7 0	53	45
1 4 0	149	134	3 12 2	138	146	5 8 0	57	63
1 3 0	295	300	3 9 2	103	102	5 5 0	42	35
1 2 0	156	118	3 8 2	155	153	5 3 0	44	38
1 1 0	54	17	3 7 2	102	103	6 2 0	49	56
2 1 0	204	197	3 6 2	163	166	6 8 0	70	62
2 2 0	38	39	3 4 2	63	69	6 9 0	71	66
2 3 0	310	292	3 3 2	76	83	7 9 0	78	78
2 4 0	255	260	3 2 2	430	427	7 6 0	67	66
2 5 0	65	69	4 0 2	251	256	7 5 0	56	47
2 6 0	62	63	4 1 2	153	154	8 3 0	62	57
2 8 0	154	158	4 3 2	102	106	9 4 0	68	68
2 12 0	83	73	4 4 2	106	108	9 8 1	84	86
2 13 0	92	95	4 5 2	103	111	7 1 1	48	47
3 10 0	124	121	4 10 2	96	95	7 5 1	54	48
3 8 0	197	198	5 10 2	124	119	6 10 1	100	93
3 7 0	63	53	5 7 2	86	92	5 2 1	49	53
3 6 0	300	293	5 6 2	183	187	5 6 1	46	48
3 5 0	128	121	5 4 2	124	123	5 7 1	73	68
3 4 0	268	267	5 3 2	80	75	5 8 1	63	64
3 2 0	363	358	5 2 2	126	134	4 12 1	82	56
3 1 0	236	230	6 0 2	145	148	4 11 1	79	76
4 1 0	181	178	6 3 2	127	120	4 10 1	76	76
4 2 0	151	150	6 4 2	95	92	4 7 1	57	58
4 3 0	92	96	6 5 2	77	74	4 2 1	42	45
4 4 0	105	104	7 7 2	93	95	3 1 1	34	38
4 5 0	171	179	7 6 2	103	98	1 12 2	75	50
4 6 0	183	181	7 4 2	91	90	1 11 2	69	66
4 8 0	151	152	7 3 2	80	84	1 7 2	50	53
4 9 0	79	82	7 2 2	106	100	2 3 2	52	58
5 12 0	124	127	8 0 2	176	172	2 6 2	40	37
5 9 0	86	76	8 4 2	94	92	2 10 2	56	52
5 6 0	95	95	9 2 3	105	99	3 1 2	35	34
5 4 0	67	59	7 6 3	86	91	4 2 2	46	42
5 2 0	332	325	6 10 3	129	129	4 8 2	47	52
6 3 0	67	68	6 4 3	167	168	4 9 2	64	66
6 4 0	107	111	6 0 3	312	310	5 8 2	64	64
6 5 0	115	114	5 2 3	118	117	6 1 2	48	48
6 6 0	88	88	5 3 3	127	130	6 6 2	54	60
6 7 0	95	87	5 7 3	140	139	6 10 2	78	76
6 11 0	122	131	4 8 3	85	86	8 1 2	65	57
7 2 0	197	196	4 5 3	124	123	8 5 2	82	86
8 2 0	85	84	4 4 3	160	163	10 4 2	84	65

TABLEAU V—*continued*

<i>h k l</i>	F_o	F_c	<i>h k l</i>	F_o	F_c	<i>h k l</i>	F_o	F_c
8 4 0	90	90	4 3 3	127	127	9 1 3	76	72
8 6 0	109	113	4 0 3	218	217	9 4 3	83	92
8 8 0	129	133	2 8 3	181	183	8 3 3	72	83
9 2 1	152	160	2 6 3	193	187	7 4 3	73	76
7 2 1	97	95	2 5 3	138	141	9 6 0	62	51
6 8 1	133	124	2 4 3	173	169	9 6 1	73	82
6 6 1	149	152	2 3 3	90	100	2 14 1	71	81
6 4 1	208	202	2 2 3	153	144	2 12 2	64	71
6 2 1	86	86	2 0 3	91	85	10 3 0	76	63
6 0 1	218	220	1 1 3	190	193	4 6 4	64	66
5 1 1	163	165	1 2 3	379	387	5 6 4	85	79
5 3 1	134	134	1 3 3	87	84	5 3 4	53	52
5 4 1	80	76	1 6 3	134	139	6 8 5	87	112
5 5 1	78	68	1 8 3	103	93	6 2 5	80	95
4 8 1	142	140	1 9 3	100	97	1 10 5	78	92
4 6 1	80	86	1 12 3	138	130	0 1 5	40	32
4 4 1	241	243	0 11 3	142	161	0 6 6	59	60
4 0 1	287	296	0 9 3	77	79	1 3 6	44	29
3 2 1	303	305	0 7 3	118	122	1 2 6	43	52
3 3 1	72	71	0 5 3	159	154	4 4 6	62	41
3 5 1	73	70	0 0 4	364	368	3 8 6	84	95
3 6 1	117	122	0 2 4	66	63	2 5 6	70	71
3 7 1	65	65	0 4 4	262	263	4 6 6	81	84
3 8 1	90	97	0 6 4	159	149	2 4 7	67	52
3 9 1	110	100	0 8 4	92	93	0 4 8	87	77
3 12 1	94	91	0 10 4	158	146	7 10 3	77	77
2 10 1	130	124	1 3 4	91	88	9 6 3	84	85
2 9 1	103	109	1 1 4	65	70	1 7 4	62	62
2 8 1	64	64	2 0 4	110	115	1 5 4	42	43
2 6 1	80	79	2 4 4	101	104	2 3 4	42	42
2 5 1	225	226	3 12 4	101	81	2 8 4	73	80
2 4 1	259	262	3 8 4	130	126	4 2 4	42	37
2 3 1	141	142	3 6 4	136	139	4 5 4	63	71
2 1 1	264	268	3 4 4	110	109	0 3 3	43	51
2 0 1	499	472	3 2 4	227	230	1 5 3	51	52
1 1 1	74	72	4 0 4	72	83	2 9 3	71	75
1 2 1	449	459	4 1 4	70	72	4 6 3	49	51
1 3 1	208	200	4 4 4	68	70	5 9 3	68	58
1 4 1	182	178	5 2 4	122	122	6 5 3	52	53
1 6 1	297	300	6 0 4	82	88	5 13 0	66	59
1 7 1	147	140	6 4 4	78	72	4 10 3	62	73
1 8 1	148	147	7 2 4	108	94	8 4 4	63	60
1 10 1	131	131	6 6 5	135	138	7 2 5	66	73
0 13 1	88	83	6 4 5	104	98	4 2 6	56	59
0 7 1	102	106	1 7 5	120	124	7 2 6	71	79
0 5 1	57	56	1 8 5	87	74	4 5 7	68	71
0 3 1	238	234	0 5 5	131	140	3 4 7	68	70
0 1 1	101	124	0 3 5	138	142	3 6 7	75	58
0 0 2	435	454	0 0 6	260	260	2 6 7	64	75
0 2 2	254	240	0 4 6	156	152	1 1 7	60	67
0 4 2	414	424	0 10 6	104	119	0 3 7	58	57
0 6 2	327	311	3 6 6	86	98	1 1 8	71	49
0 8 2	270	268	3 4 6	114	108	3 1 8	62	68
0 10 2	145	135	3 2 6	107	108	7 6 4	80	55
1 5 2	129	152	5 2 6	85	80	2 3 8	78	78

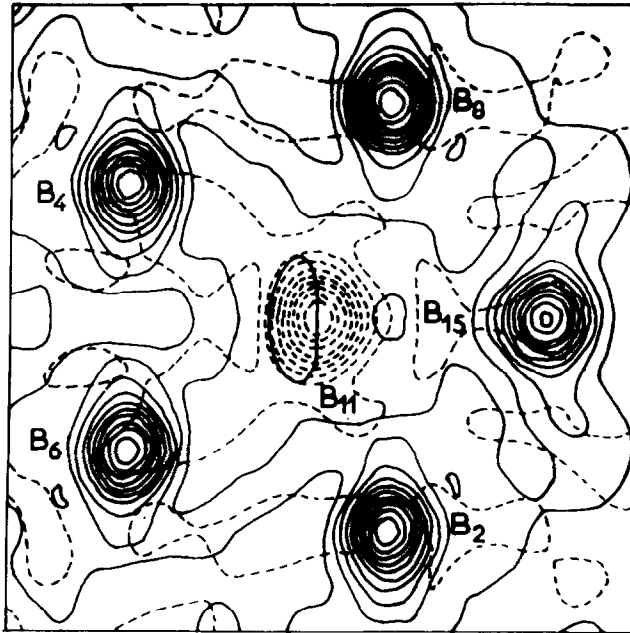


FIG. 5. Projection sur le plan $(\bar{1}20)$ de la densité électronique relative à une pyramide pentagonale de la chaîne C_1 .

maille élémentaire de quatre chaînes d'atomes de bore C_1 , C_2 , C_3 et C_4 qui se développent suivant l'axe c et qui sont liées entre elles par des liaisons transversales du type B_{15} - B_{10} . Les chaînes de bore sont constituées de motifs pyramidaux à base pentagonale, ainsi qu'en témoigne la projection de la densité électronique sur le plan $(\bar{1}20)$ sensiblement parallèle au plan de base du motif (Fig. 5). Les Figs. 4 et 6 montrent que les motifs pyramidaux sont liés entre eux par une arête commune. Dans une même chaîne, par exemple C_1 , les bases des pyramides se trouvent dans un même plan vertical formant un angle de $34^\circ 46'$ avec l'axe des x et dont la trace sur xoy est B_{15} - B_{10} ; leurs sommets situés alternativement de part et d'autre de ce plan se projettent en B_{11} et B_{12} sur xoy (Fig. 4).

Les chaînes à motifs pyramidaux et les liaisons transversales qui les lient engendrent un squelette tridimensionnel de bore comportant de larges tunnels, parallèles à l'axe c , dans lesquels se placent les atomes de magnésium. Comme l'indiquent les Figs. 4 et 6, les atomes de magnésium forment eux-mêmes, au sein des tunnels, des chaînes qui se développent en zigzag parallèlement à l'axe c ; la distance magnésium-magnésium y est de 3.075 \AA et l'angle entre deux maillons consécutifs voisins de 90° ($92^\circ 06'$). On notera d'ailleurs au Tableau III l'importance du

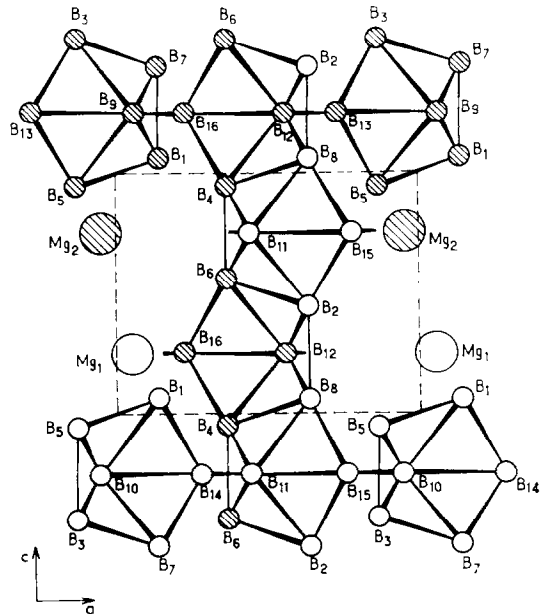


FIG. 6. Structure cristalline de MgB_4 : projection sur le plan xoz de la chaîne de bore C_1 . Quatre pyramides situées: deux dans les chaînes C_2 et C_4 en $y = \frac{1}{2}$ et deux dans les chaînes C_2 et C_4 en $y = -\frac{1}{2}$ ont été également représentées pour faire apparaître quelques unes des liaisons interchaînes (B_9 - B_{16} ; B_{12} - B_{13} ; B_{11} - B_{14} et B_{15} - B_{10}). Les cercles hachurés représentent les atomes situés en arrière du plan xoz et les cercles blancs les atomes situés en avant.

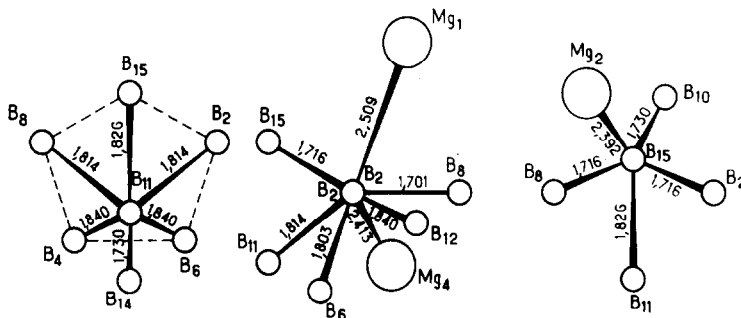


FIG. 8. Les trois types d'environnement du bore dans MgB_4 (la longueur des liaisons est donnée en Å).

par l'atome de bore. On notera que la longueur moyenne d'une liaison B-B à l'intérieur d'un motif pyramidal est de 1.787 Å, alors qu'elle n'est que de 1.730 Å pour les liaisons interchaînes. La distance moyenne B-Mg—calculée en ne faisant intervenir que les cinq plus courtes liaisons—est de 2.446 Å et la distance Mg-Mg de 3.075 Å. Bien que la structure de MgB_4 diffère notablement de celle de MgB_2 , il est intéressant toutefois de remarquer que les longueurs moyennes des divers types de liaisons dans le tétraborure sont très voisines de celles observées dans le diborure (B-B: 1.780 Å, B-Mg: 2.503 Å, Mg-Mg: 3.083 Å).

Remarques Cristallochimiques sur MgB_4

Le tétraborure de magnésium représentant un nouveau type structural, il nous a semblé intéressant de le comparer aux autres tétraborures et de le situer, sur un plan plus général parmi les borures riches en bore.

A. Remarques générales sur les tétraborures

On ne connaît, en dehors des phases MB_4 de type ThB_4 ($M = Ln, Th, U, Pu$), qu'un nombre très limité de tétraborures puisque seuls ont été signalés les composés du magnésium, du chrome, du manganèse, du molybdène et du tungstène (12-16, 19). Il convient toutefois de remarquer que les composés du molybdène et du tungstène, initialement formulés MB_4 par Chrétien et Helgorsky (19), ne semblent en fait que des phases non stoechiométriques auxquelles Lundström et Rosenberg (16) proposent d'attribuer sur la base d'une étude structurale la formule $M_{1-x}B_3$ avec x voisin de 0.20 (16, 19). Selon ces derniers auteurs, la structure cristalline de $Mo_{0.8}B_3$ dériverait de celle des diborures de type AlB_2 (cf. Fig. 3), les couches covalentes de bore H alternant ici, non avec des plans compacts

d'atomes métalliques A, mais avec des plans lacunaires en molybdène A' et B'.

Si on excepte le cas de l'euporium, les lanthanides et les actinides forment tous un tétraborure quadratique de type ThB_4 : cette famille-structurale comprend les tétraborures les plus importants sur le plan des applications puisqu'un certain nombre d'entre eux (YB_4 , GdB_4 , TbB_4 , DyB_4 , HoB_4 , ErB_4 et ThB_4) sont à la fois des réfractaires très stables à haute température et de bons conducteurs électriques (20). Sur le plan structural, le modèle déjà ancien proposé par Bertaut et Blum (12) pour UB_4 , puis complété par Zalkin et Templeton (13) pour ThB_4 , a été précisé par Giese, Matkovich et Economy (21) à la suite d'une étude effectuée sur un monocristal de YB_4 .

Le réseau de type ThB_4 , représenté en projection sur le plan xoy à la Fig. 9a à partir des données numériques de Giese, Matkovich et Economy (21) relatives au composé de l'yttrium, contient des chaînes de bore constituées d'octaèdres à sommets communs parallèles à l'axe c . Des chaînons formés de deux atomes de bore (B_7 - B_8 par exemple) assurent les liaisons latérales interchaînes et contribuent à engendrer un réseau tridimensionnel de bore. Les atomes de bore possèdent au sein de ce réseau deux types d'environnement: 75% d'entre eux (B_0 à B_6 par exemple), appartenant aux octaèdres, possèdent 5 voisins bore, alors que les autres (B_7 et B_8 par exemple), constituant les chaînons biatomiques, n'en possèdent que 3 (Fig. 9b). Les atomes métalliques—ceux d'yttrium dans le cas de la figure—occupent le centre de cages de bore, l'une d'entre elles est schématisée à la Fig. 9c. L'atome métallique, qui serait ionisé sous forme de cation Ln^{3+} dans les composés des terres rares, possède 16 voisins bore à courte distance et 2 autres voisins bore plus

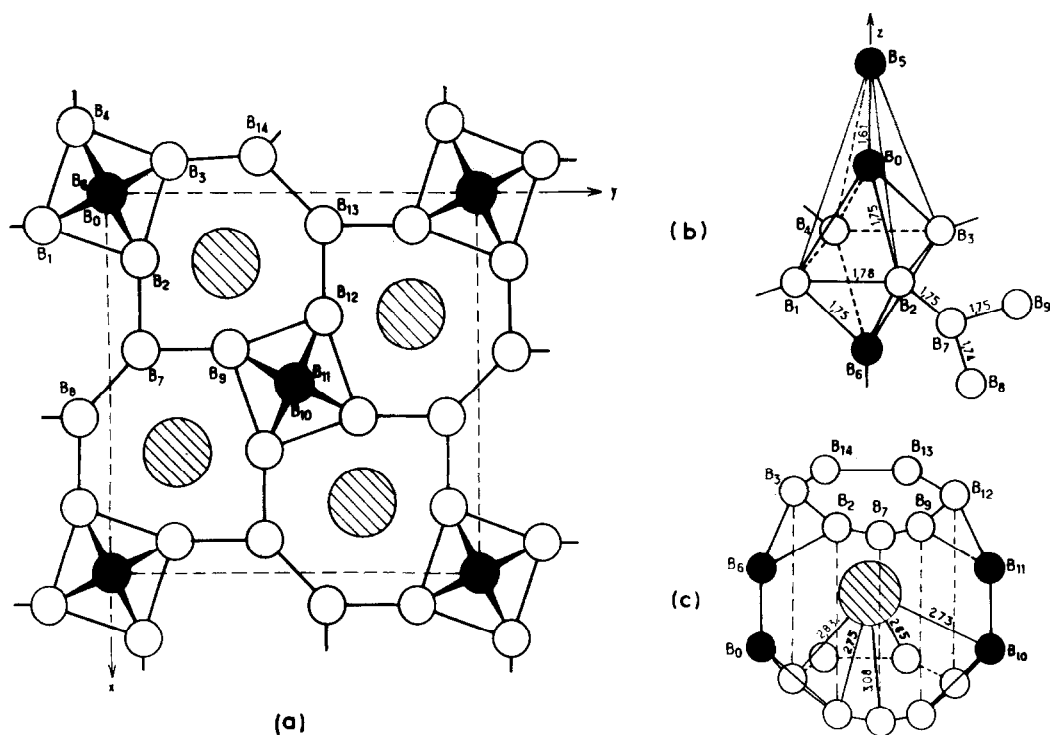


FIG. 9. Structure cristalline des borures de type ThB_4 : (a) Projection sur le plan xoy de la structure de YB_4 ($a = 7.11 \text{ \AA}$; $c = 4.02 \text{ \AA}$, groupe d'espace $P4/mbm$, $Z = 4$); 4Y en position $4g$ avec $u = 0.318$, 4B en position $4e$ avec $w = 0.200$, 4B en position $4h$ avec $u = 0.086$ et 8B en position $8j$ avec $u = 0.173$ et $v = 0.083$. (b et c) Environnements respectifs du bore et du métal dans YB_4 .

éloignés (respectivement 2.73 à 2.85 \AA et 3.08 \AA dans le cas de l'yttrium).

Les structures cristallines de CrB_4 et de MnB_4 ont été déterminées récemment par Andersson et Lundström (14) et Andersson et Carlson (15): celle de MnB_4 correspond à une distorsion monoclinique de la structure orthorhombique de CrB_4 . Le trait caractéristique de la structure de CrB_4 , représentée en projection sur le plan xoy à la Fig. 10a, est l'existence de motifs pseudo-carrés d'atomes de bore B_4 , parallèles au plan xoy et qui alternent deux à deux dans des plans de cotes 0 et 1/2. Les motifs B_4 sont liés entre eux par des liaisons B-B de 1.91 \AA qui engendrent un squelette tridimensionnel dans lequel le polyèdre de coordination du bore est un tétraèdre déformé. La structure comporte des tunnels de direction c et de section octogonale dans lesquels les atomes de chrome forment des chaînes rectilignes ($\text{Cr-Cr} = 2.866 \text{ \AA}$). La Fig. 10b précise l'environnement de l'atome métallique: l'atome de chrome—pour lequel aucune étude physique n'est encore venue préciser

l'état d'ionisation—possède 4 voisins bore à 2.067 \AA et 8 voisins bore à 2.268 \AA .

Les caractères structuraux des trois types de tétraborures ont été rassemblés au Tableau VII. Il apparaît immédiatement que les tétraborures comportent d'assez grandes différences sur le plan cristallographique, ce qu'explique leur situation intermédiaire entre d'une part les borures riches en bore et la grande variété des sous-réseaux de bore qui les caractérise, et d'autre part les borures riches en métal. Néanmoins, MgB_4 partage avec CrB_4 et les borures de type ThB_4 l'importante propriété de posséder un réseau tridimensionnel de bore défini par un motif structural. La complexité du motif, et parallèlement la coordinence du bore dans le sous-réseau, croissent de CrB_4 (pseudo-carré B_4 , coordinence 4) à MgB_4 (pyramide pentagonale B_6 , 25% des atomes de bore en coordinence 6). De plus dans CrB_4 le motif B_4 est fortement individualisé puisque les liaisons B-B à l'intérieur du motif sont beaucoup plus courtes (1.67 \AA) que les liaisons extérieures (1.91 \AA), alors que dans

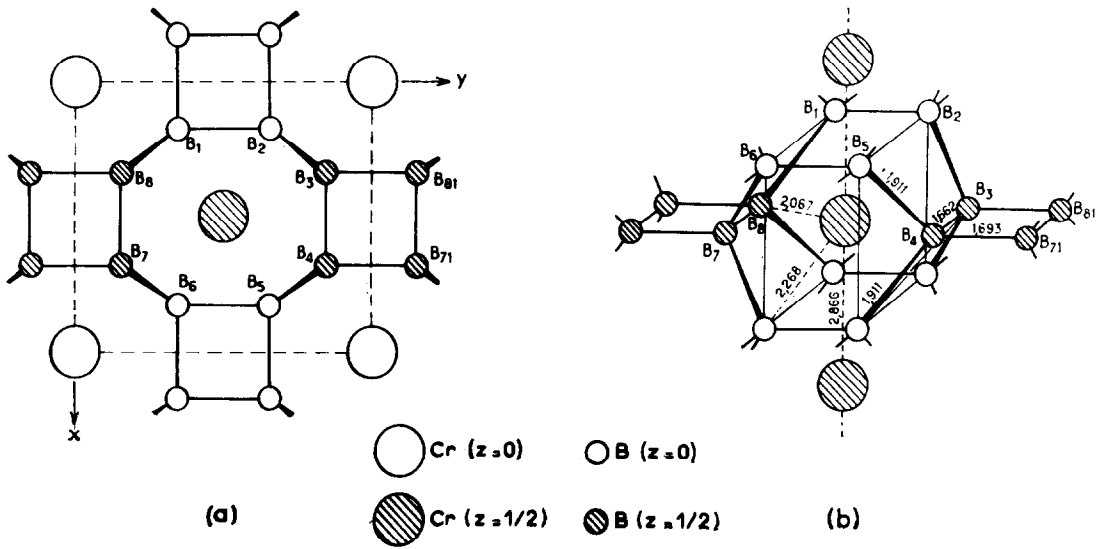


FIG. 10. Structure cristalline de CrB_4 : (a) Projection sur le plan xoy ($a = 4.744 \text{ \AA}$, $b = 5.477 \text{ \AA}$, $c = 2.866 \text{ \AA}$, groupe d'espace $Immm$, $Z = 2$), 2 Cr en position $2a$, 8 B en position $8n$ avec $u = 0.175$ et $v = 0.345$. (b) Environnements du bore et du chrome.

TABLEAU VII

CARACTERES STRUCTURAUX DES 3 TYPES DE TETRABORURES

Type structural	Réseau tridimensionnel de bore				Atome métallique dans MB_4				
	Nature du motif	Coord- inence	Liaisons B-B int au motif (Å)	Liaisons B-B ext (Å)	Configura- tion	Liaisons M-M (Å)	Liaisons B-M (Å)	r. site dans MB_4 (Å)	r_M [12] du métal (Å)
ThB_4^a	Octaèdres B_6 et	5	(8) 1.75 (4) 1.78	(2) 1.61 (4) 1.75	Plan $\perp c$	(5) coplanaires 3.69	(4) 2.73 (4) 2.75 (4) 2.83	1.91	1.80
	paires B_2	3	(1) 1.74	(4) 1.75		(2) suivant c 4.02	(4) 2.85 (2) 3.08		
MgB_4	Pyramide pentagonale B_6	4 à 6	(1) 1.826 (2) 1.814 (2) 1.840 (1) 1.701 (2) 1.803 (2) 1.716	(2) 1.730	Chaînes en zigzag de direction c	(2) 3.075	(1) 2.392 (2) 2.413 (2) 2.509 (4) 2.681	1.58	1.60
CrB_4	Pseudo carré B_4	4	(2) 1.662 (2) 1.693	(8) 1.911	Chaînes rectilignes de direction c	(2) 2.866	(4) 2.067 (8) 2.268	1.32	1.27

^a Données relatives au composé de l'yttrium.

MgB_4 au contraire les motifs pyramidaux B_6 partiellement condensés forment des chaînes en mettant en commun une arête, ce qui préfigure déjà les polyèdres icosaédriques complexes des borures très riches en bore.

On est en droit de se demander pourquoi les tétraborures ne cristallisent pas suivant un type unique—ou du moins des types très apparentés—comme c'est le cas par exemple pour les diborures. Pour tenter de répondre à cette question, la taille du site occupé par le métal a été calculée à partir des distances M-B en supposant que le rayon atomique du bore conservait la même valeur moyenne 0.88 Å d'une structure à l'autre. Le Tableau VII montre que le site métallique du type ThB_4 , calculé dans le cas du composé de l'yttrium (qui représente un bon terme moyen pour la famille structurale) est très volumineux ($r = 1.91$ Å) comme le laissait d'ailleurs prévoir sa coordinence élevée 16. Un tel site acceptera donc de préférence des atomes de grande taille, comme c'est le cas précisément pour les ions terre rare ou actinide. Il semble raisonnable d'admettre que la taille du magnésium ou du

chrome est insuffisante pour assurer la stabilisation du réseau de bore à motif octaédrique, ce qui expliquerait pourquoi CrB_4 et MgB_4 adoptent des structures différentes dans lesquelles la taille du site métallique est mieux adaptée à celle de l'atome inséré. Sans vouloir négliger l'importance d'autres paramètres tels que la structure électronique du réseau, il semble bien que le facteur géométrique joue un rôle important lorsqu'il s'agit d'expliquer la pluralité structurale des tétraborures.

B. MgB_4 et les borures très riches en bore

Le trait le plus original de la structure cristalline de MgB_4 est la présence des motifs pyramidaux B_6 à base pentagonale qui confère la coordinence 6 à 25% des atomes de bore. Ce type de polyèdre de coordination, caractéristique de la plupart des borures très riches en bore et du bore lui-même, n'avait encore jamais été mis en évidence dans des phases aussi riches en métal que les tétraborures. De plus, les pyramides à base pentagonale n'intervenaient jusqu'ici dans les phases très riches en bore

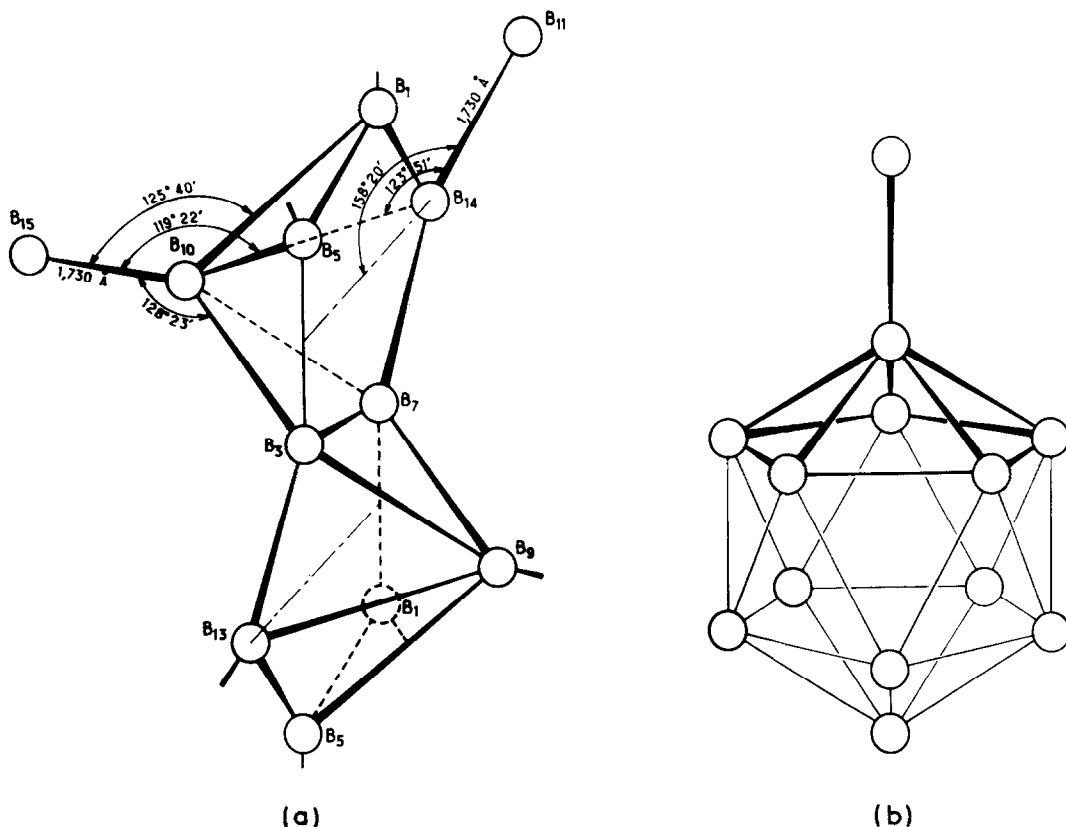


FIG. 11. La coordinence 6 du bore: (a) Au sein des chaînes de bore de MgB_4 ; (b) au sein du motif icosaédrique B_{12} .

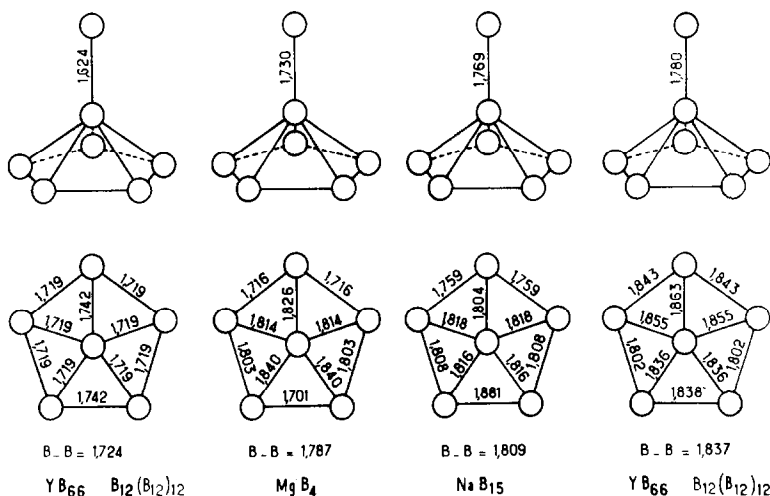


FIG. 12. Comparaison des polyèdres de coordination 6 du bore dans l'icosaèdre central du motif $B_{12}(B_{12})_{12}$ de YB_{66} , les chaînes à motifs pyramidaux de MgB_4 , l'icosaèdre B_{12} de NaB_{15} et un icosaèdre périphérique du motif $B_{12}(B_{12})_{12}$ de YB_{66} .

qu'au sein des motifs icosaédriques B_{12} (l'icosaèdre résultant de la condensation de pyramides pentagonales qui mettent en commun toutes leurs arêtes). Le tétraborure de magnésium, dans lequel les pyramides pentagonales n'ont entre elles qu'une seule arête commune, est donc le premier borure où l'individualité de ce motif est clairement démontrée (Fig. 11).

On a souligné à plusieurs reprises—Hoard et Hughes (22) notamment—que dans les réseaux icosaédriques de bore, la sixième liaison échangée par un atome de bore vers l'extérieur du motif était en général plus courte que les liaisons B-B internes et qu'elle avait de plus tendance à s'orienter préférentiellement suivant le pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 du motif (22).

La Fig. 12 groupe les polyèdres de coordination des atomes de bore appartenant respectivement: à l'icosaèdre central du motif géant $B_{12}(B_{12})_{12}$ de YB_{66} , à la pyramide pentagonale de MgB_4 , à l'icosaèdre de NaB_{15} et à un icosaèdre périphérique du motif $B_{12}(B_{12})_{12}$ de YB_{66} (23, 24). On vérifie que dans MgB_4 la sixième liaison, correspondant aux liaisons interchaînes, est effectivement plus courte ($B-B = 1.730 \text{ \AA}$) que la longueur moyenne des liaisons internes du motif ($B-B = 1.787 \text{ \AA}$). On note de plus à partir de la Fig. 11 que la sixième liaison dans MgB_4 s'écarte de moins de 5° du pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 de la pyramide (valeur idéale de l'angle: $121^\circ 43'$). Cet écart est du même ordre de grandeur que ceux observés par exemple dans le motif $B_{12}(B_{12})_{12}$ de YB_{66} (0 à 5°).

Il ressort de cette comparaison que le motif pyramidal individualisé de MgB_4 est en tout point comparable à ceux qui interviennent, sous forme condensée, dans le motif icosaédrique B_{12} et que le tétraborure de magnésium est donc un terme important qui permet de mieux comprendre l'évolution structurale vers les phases très riches en bore.

References

1. V. RUSSELL, R. HIRST, F. A. KANDA ET A. J. KING, *Acta Crystallogr.* **6**, 870 (1953).
2. M. E. JONES ET R. E. MARSH, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 1434 (1954).
3. L. Y. MARKOVSKII, Y. KONDRASHEV ET G. KAPUTOVSKAYA, *Zh. Obshch. Khim.* **25**, 433 (1955).
4. P. DUHART, *Ann. Chim. (Paris)* **7**, Série 13, p. 339 (1962).
5. A. J. KING, *U.S. Pat.* **2**, 893, 841 (1959).
6. N. E. FILOMENKO, V. J. IVANOV, L. J. FELDGUN, M. I. SOKHOR ET L. F. VERESHCHAGIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **175**, 1266 (1967).
7. A. GUETTE, R. NASLAIN ET J. GALY, *C.R. Acad. Sci.* **275(c)**, 41 (1972).
8. R. NASLAIN, thèse Univ. Bordeaux, n° 188 (1967); et centre doc. CNRS n° AO.1332 (1967).
9. P. HAGENMULLER ET R. NASLAIN, *Rev. Hautes Temp. Refract.* **2**, 225 (1965).
10. R. NASLAIN, J. ETOURNEAU ET P. HAGENMULLER, *3^e Symp. Int. Bore Varsovie* (1968).
11. R. NASLAIN, in "Inorganic Syntheses" (R. W. PARRY, ed.), Vol. 12, p. 145. McGraw-Hill, New York (1970).
12. F. BERTAUT ET P. BLUM, *C.R. Acad. Sci.* **229**, 666 (1949); et *Acta Crystallogr.* **7**, 81 (1954).

13. A. ZALKIN ET D. H. TEMPLETON, *Acta Crystallogr.* **6**, 209 (1953).
14. S. ANDERSSON ET T. LUNDSTRÖM, *Acta Chem. Scand.* **22**, 3103 (1968).
15. S. ANDERSSON ET J. O. CARLSSON, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1791 (1970).
16. T. LUNDSTRÖM ET I. ROSENBERG, *J. Solid State Chem.* **6**, 299 (1973).
17. H. T. EVANS, *Acta Crystallogr.* **14**, 1019 (1961).
18. S. GELLER, *Acta Crystallogr.* **14**, 1026 (1961).
19. A. CHRETIEN ET J. HELGORSKY, *C.R. Acad. Sci.* **252**, 742 (1961).
20. J. ETOURNEAU, J. P. MERCURIO, R. NASLAIN ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci., Ser. C.* **274**, 1688 (1972).
21. R. F. GIESE, V. I. MATKOVICH ET J. ECONOMY, *Z. Kristallogr.* **122**, S, 423 (1965).
22. J. L. HOARD ET R. E. HUGHES, "The Chemistry of Boron and its Compounds" (E. L. MUETTERTIES, Ed.), Chap. 2, p. 25. Wiley, New York (1967).
23. S. M. RICHARDS ET J. S. KASPER, *Acta Crystallogr.* **25**, 237 (1969).
24. R. NASLAIN ET J. S. KASPER, *J. Solid State Chem.* **1**, 150 (1970).