

Spectres d'absorption infrarouge de borates de terres rares

J. P. LAPERCHES* et P. TARTE

Université de Liège, Département de chimie générale, Liège, Belgique

(Received 2 March 1965)

Abstract—The infra-red spectra of either trivalent cations or rare-earth borates related to the calcite, the aragonite and the vaterite structures have been studied in the 1500–250 cm^{-1} region.

The infra-red pattern given by the rare-earth borates of the YBO_3 type cannot be reconciled with a three-fold co-ordination, but instead points to a four-fold co-ordination of boron, a fact in contradiction with the alleged vaterite structure of these borates.

The low-frequency spectrum is strongly structure-dependent, and is clearly influenced by the co-ordination number of the trivalent cation. The strong band observed in this region may be assigned to a cation–oxygen vibration, or possibly (for the calcite or aragonite-type borates) to a libration of the borate anion. Some significant discrepancies between our results and some data recently published in the literature are found to be related to spurious effects, such as the granulometry of the sample and possibly orientation effects.

INTRODUCTION

DES TRAVAUX antérieurs sur des carbonates entrepris par l'un d'entre nous [1] nous ont amenés à étudier les orthoborates qui présentaient l'avantage d'exister sous une forme bien définie et de se préparer aisément même dans le cas des métaux lourds.

Ce sont plus particulièrement les composés de terres rares formant trois séries isomorphes [2,3], dont une très longue, qui ont retenu notre attention car, dans chaque série la masse du cation varie en sens inverse de son rayon ionique, contrairement à ce que l'on observe pour la plupart des cations. De plus la variation de la masse et du rayon ionique du cation sont les seules variables puisque la structure électronique des couches externes reste la même.

Nous nous sommes rapidement aperçus que les borates du type "pseudovatérite" ne pouvaient avoir une structure formée de triangles BO_3 . D'autres auteurs ont publié depuis des résultats qui supportent cette conclusion [4].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre à double faisceau Unicam SP 100 depuis 1200 jusqu'à 380 cm^{-1} et d'un spectromètre à simple faisceau Perkin–Elmer 112, constamment balayé d'air sec, équipé d'un prisme de CsI, depuis 420 jusqu'à 250 cm^{-1} .

Nous avons utilisé pour tous les échantillons la méthode des pastilles de KBr (0.5 ou 1.5 mgr de substance pour une pastille de 16 mm de diamètre) mais, pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons plus loin, nous avons également enregistré quelques spectres en utilisant la paraffine liquide comme milieu dispersif.

* Aspirant du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

[1] P. TARTE et G. FABRIS, Résultats à publier.

[2] E. M. LEVIN, R. S. ROTH et J. B. MARTIN, *Am. Mineralogist* **46**, 1030 (1961).

[3] C. E. WEIR et E. R. LIPPINCOTT, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **65A**, 173 (1961).

[4] C. E. WEIR et R. A. SCHROEDER, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **68A**, 465 (1964).

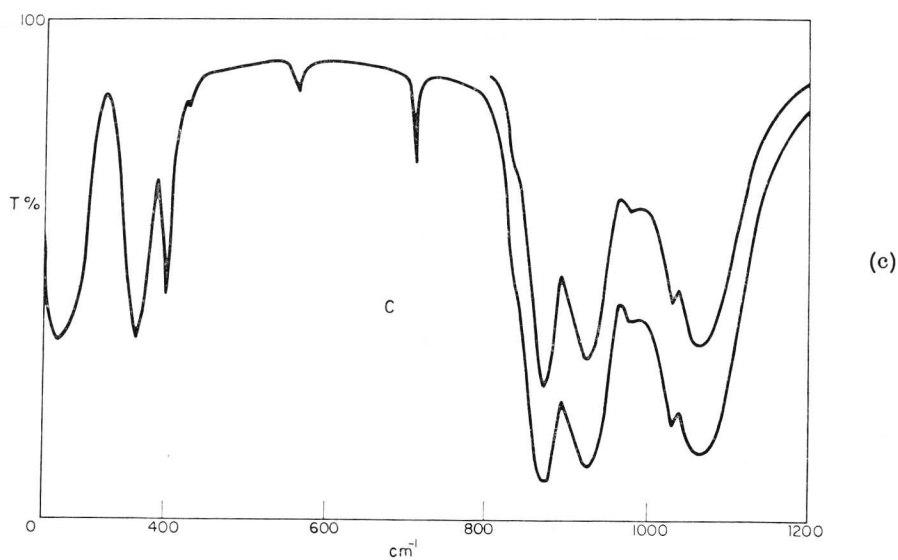
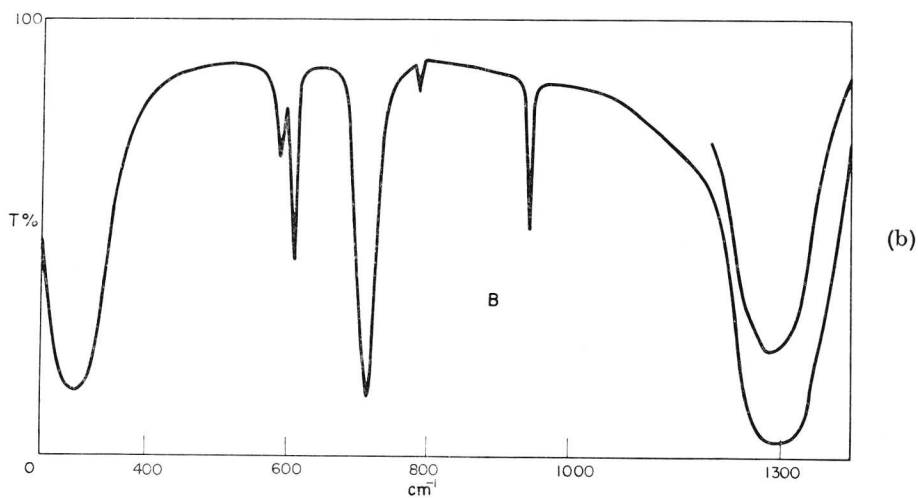
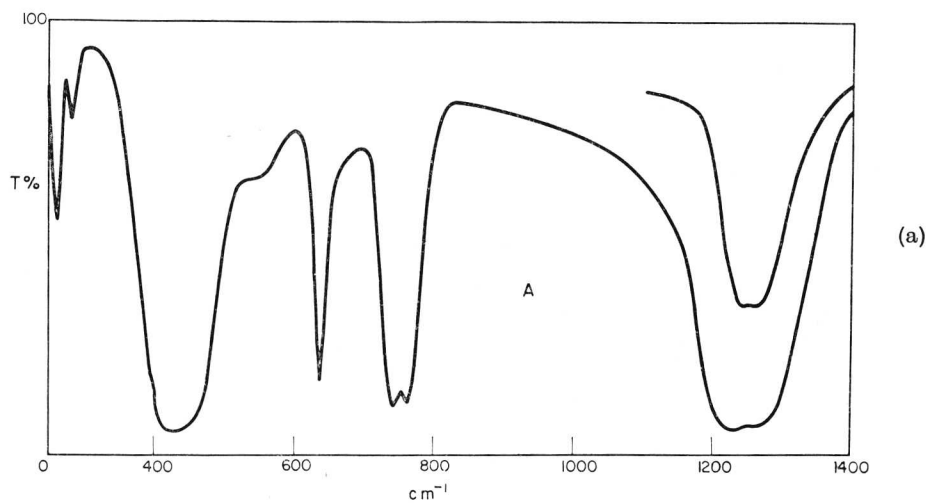


Fig. 1. Spectres caractéristiques de borates du type calcite (A), aragonite (B) et pseudowaterrite (C).

Les borates de Sc, Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, et Yb, ont été préparés à partir des quantités stoechiométriques (composition 1:1) de H_3BO_3 pour analyse et des oxydes de terres rares à 99.9%. Après un broyage manuel soigné, les échantillons sont portés au four et chauffés lentement jusqu'à 1000°C dans des nacelles en Pt couvertes. On les traite ensuite quelques heures à 1250–1300°C.

RÉSULTATS

Chacun des 3 types de structure (calcite, aragonite et pseudovatérite) est représenté par un spectre caractéristique (Fig. 1). Les positions des bandes sont reprises dans le Tableau 1.

Si l'on se borne pour l'instant aux aspects essentiels des spectres, deux faits retiennent particulièrement l'attention :

(1) dans le domaine des hautes fréquences ($\nu > 500 \text{ cm}^{-1}$), les deux carbonates des types calcite et aragonite sont caractérisés par des *domaines* d'absorption tout à fait semblables (le détail des bandes est cependant différent, ceci en rapport avec les différences de symétrie de ces deux types de structure), tandis que ces domaines d'absorption sont très différents pour le borate du type pseudovatérite.

(2) le domaine des basses fréquences se présente d'une manière essentiellement variable en fonction de la structure cristalline du borate.

Tableau 1. Exemples des trois structures

ScBO ₃		PrBO ₃	ErBO ₃
1260	} ν_4	{ 1285	1066
1240			1031
1220			980
1200			927
	} ν_1	944	871
764		{ 788	835e
740	} ν_2	{ 713	711
		{ 610	565
637	} ν_3	{ 590	401
		300	365
422			267
285			
262			

DISCUSSION ET INTERPRÉTATION

Fréquences B—O et coordination du bore chez les borates du type pseudovatérite

Chez les borates du type pseudovatérite, la fréquence des bandes correspondant aux vibrations de valence B—O est anormalement basse (1100–850 cm^{-1}) par rapport aux fréquences observées dans une série d'orthoborates divers (1300–1200 cm^{-1}) mais, jusque tout récemment, ce fait n'avait pas reçu d'interprétation définitive [3].

Or, déjà en 1955, ANDERSON [5] suggérait que la fréquence des vibrations B—O dépendait de la coordination, tétraédrique ou triangulaire, du bore. D'autre part, il résulte des recherches poursuivies dans notre laboratoire que ce phénomène est général: les fréquences de valence d'un groupement coordonné XO_n sont d'autant

[5] S. ANDERSON, R. L. BOHON et D. D. KIMPTON, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 370 (1955).

plus faibles que le nombre de coordination n est grand et, moyennant certaines précautions, cette règle peut être appliquée à la détermination de la coordination des cations dans une structure inconnue [6, 7]. L'application de cette règle au cas qui nous occupe conduit immédiatement à la conclusion que le bore doit être *tétracoordonné* dans les orthoborates du type pseudovatérite, coordination tout à fait inhabituelle chez les orthoborates, où les déterminations de structure montrent généralement une coordination triangulaire du bore.

Cette même conclusion a été adoptée dans un travail récent de WEIR et SCHROEDER, [4] paru alors que nos propres recherches étaient en cours.

Deux autres types de modifications spectrales suggèrent également l'absence de triangles BO_3 dans la structure des orthoborates du type pseudovatérite:

(1) l'absence de bandes d'absorption relativement intenses dans le domaine $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$; d'après des travaux en cours dans notre laboratoire, ces bandes existent dans les spectres de tous les orthoborates étudiés jusqu'à présent et correspondent au mode de vibration ν_2 des groupes triangulaires BO_3 "isolés".

(2) le groupe de bandes de haute fréquence des borates du type pseudovatérite s'étend sur un intervalle de fréquence d'environ 200 cm^{-1} , ce qui entraîne les remarques suivantes:

(a) il est exceptionnel que les bandes de haute fréquence (correspondant aux modes antisymétriques de valence) d'un groupe coordonné "isolé" s'étendent sur un domaine de plus de 100 cm^{-1} , tandis qu'une extension de l'ordre de 200 cm^{-1} est fréquente pour des groupes coordonnés "condensés".* L'allure du spectre des orthoborates du type pseudovatérite suggère donc très fortement la présence de groupes coordonnés "condensés".

(b) Nous avons montré à diverses reprises que, pour un nombre de coordination n donné, les fréquences de vibration d'un groupe XO_n sont plus élevées pour des groupes "condensés" que pour ces mêmes groupes "isolés" [7, 8]. Pour des triangles BO_3 par exemple, le domaine de fréquences passe de $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ pour des groupes "isolés" à $1300\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ pour des groupes "condensés".

Si, comme l'indique la remarque *a* ci-dessus, les bandes des borates du type pseudovatérite correspondent à des groupes "condensés", leur domaine d'absorption ($1100\text{--}850\text{ cm}^{-1}$) indique qu'il est exclu de les attribuer à des triangles BO_3 : seule la présence de tétraèdres BO_4 "condensés" est en accord avec les valeurs relativement basses des fréquences observées.

Cette conclusion est évidemment en contradiction avec l'hypothèse généralement admise suivant laquelle les borates du type YBO_3 possèdent une structure analogue à celle de la vatérite: une telle structure impliquerait une coordination triangulaire du bore. Il importe cependant de remarquer que les analogies de structure observées sont assez superficielles et reposent simplement sur des analogies du radiogramme X de poudre; en particulier, la position des atomes de bore n'a jamais été déterminée.

Dans ces conditions, les spectres i.r. donnent, sur la coordination du bore, des

* Nous entendons par groupes coordonnés "condensés" les groupes mutuellement liés par la mise en commun d'atomes d'oxygène (par exemple les groupes BO_3 du sesquioxyde de bore).

[6] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **18**, 467 (1962).

[7] P. TARTE, *Mem. Ac. Roy. Belg.* **XXXV**, fasc. 4 (1965).

[8] P. TARTE, *Silicates Ind.* **28**, 345 (1963).

informations beaucoup plus sûres que les rayons X, et nous considérerons comme établie, ou tout au moins hautement probable, la coordination tétraédrique du bore dans les orthoborates du type YBO_3 .

Bandes du domaine des basses fréquences

Borates des types calcite et aragonite. La structure de ces borates est caractérisée par la présence de groupes triangulaires BO_3 "isolés", dont toutes les fréquences internes sont supérieures à 500 cm^{-1} . L'existence de bandes de basse fréquence doit donc être associée à la présence du cation X^{III} .

Il paraît assez logique d'attribuer à des vibrations des groupements coordonnés $\text{X}^{\text{III}}\text{O}_n$ l'absorption intense observée vers 420 cm^{-1} dans le spectre de ScBO_3 , et vers 300 cm^{-1} dans le spectre de PrBO_3 . La grande différence existant entre les fréquences observées s'explique immédiatement par l'intervention simultanée de deux facteurs; un effet de masse (le poids atomique de X^{III} est égal à environ 45 pour Sc, et environ 141 pour Pr), et l'influence du nombre de coordination n , qui passe de 6 (pour ScBO_3 : type calcite) à 9 (pour PrBO_3 : type aragonite): il est donc normal que les groupements ScO_6 absorbent dans un domaine de fréquences supérieures à celles des groupements PrO_9 .

Cette interprétation, qui paraît logique, n'est cependant pas la seule possible: on peut également attribuer ces bandes de basse fréquence à un mouvement de libration de l'ion BO_3 , mouvement rendu possible par la force de rappel que crée la présence des cations X^{III} . Cette interprétation est identique à celle que l'on propose généralement pour la bande 320 cm^{-1} du spectre de la calcite, bande qui est attribuée à un mouvement de libration de l'ion CO_3 .

Un choix définitif entre ces deux types d'interprétation ne nous paraît pas possible actuellement. Il importe d'ailleurs de remarquer que, certains atomes d'oxygène au moins étant liés à la fois au bore et au cation X^{III} , un mouvement de libration du groupe BO_3 entraîne nécessairement une vibration du groupe XO_n : il est donc possible que la distinction établie plus haut soit artificielle, les deux interprétations proposées ne constituant que des descriptions différentes d'un même mode de vibration. Nous nous proposons de revenir plus tard sur ce problème.

Outre l'absorption intense située vers 420 cm^{-1} , le spectre de ScBO_3 contient encore deux bandes faibles situées vers 263 et 285 cm^{-1} . Il s'agit vraisemblablement de fréquences de réseau, mais des attributions plus détaillées sont actuellement impossibles.

Borates du type YBO_3 . La présence presque certaine, dans ce type de structure, de groupes BO_4 "condensés" complique considérablement le problème des attributions dans le domaine des basses fréquences, où peuvent se trouver simultanément des bandes de l'ensemble de ces groupes BO_4 "condensés", et des bandes des groupes $\text{X}^{\text{III}}\text{O}_8$. Ce problème pourrait être partiellement résolu en étudiant les décalages de fréquences présentés par les espèces isotopiques X^{10}BO_3 et X^{11}BO_3 ; il resterait cependant une indécision quant à l'attribution des bandes dont la position ne serait pas affectée par le remplacement ^{10}B — ^{11}B : en effet, ces bandes pourraient être dues, soit à des vibrations $\text{X}^{\text{III}}\text{O}_n$, soit à des vibrations B—O au cours desquelles l'atome de bore ne se déplace pas par raison de symétrie.

Cette technique de remplacement isotopique n'a pas été utilisée au cours de

notre travail (nous ne possédions pas d'espèces isotopiques suffisamment pures), mais nous allons montrer que la position des bandes en fonction de la nature du cation X^{III} est susceptible de nous renseigner sur leur origine.

La comparaison des chiffres du Tableau 2 montre que, pour toutes les bandes de haute fréquences ($> 650 \text{ cm}^{-1}$) qui sont certainement dues aux vibrations B—O, les fréquences de YBO_3 sont voisines de celles de $HoBO_3$ et inférieures à celles de $YbBO_3$; en d'autres termes, c'est—en première approximation du moins—le rayon ionique du cation et non sa masse qui détermine les valeurs relatives des fréquences B—O (nous reviendrons plus loin sur ce point); pour les deux bandes observées vers 570 et 400 cm^{-1} , les variations de fréquence en fonction de la nature de X^{III} sont faibles pour la première et presque négligeables pour la seconde, mais l'existence d'un effet isotopique ^{10}B — ^{11}B [4] montre qu'il s'agit encore de vibrations B—O. Par contre, le comportement des deux bandes de basse fréquence est complètement différent, les valeurs relatives à YBO_3 étant bien supérieures à celles trouvées pour les terres rares proprement dites: ce décalage peut s'interpréter par un effet de masse (PA de l'yttrium = 88.9; PA des terres rares de l'ordre de 160). On attribuera donc ces deux bandes à des vibrations $X^{III}O_8$. On explique la présence de deux bandes possédant des fréquences nettement différentes par l'existence, dans le groupe coordonné XO_8 , de deux distances X—O différentes (2.21 et 2.41 Å dans le cas de YBO_3) [9].

Influence de la nature du cation X sur les fréquences B—O des borates du type YBO_3

Pour une série de composés isomorphes, il existe fréquemment une relation plus ou moins régulière entre les fréquences de vibration de l'anion et le rayon ionique du cation; cette relation a été observée, par exemple, pour des carbonates [1, 11], des borates [3] et des silicates [10]. Cependant, dans la plupart des cas étudiés jusqu'à présent, la masse du cation varie dans le même sens que le rayon ionique, d'où l'impossibilité de décider a priori si les variations de fréquence de l'anion résultent d'un effet de masse, ou d'un effet de rayon du cation. En outre, une étude systématique des carbonates du type calcite nous a montré que la structure électronique du cation exerçait également une influence sur les fréquences de vibration de l'anion [1]. Les composés de terres rares constituent un cas idéal pour dissocier l'influence de ces différents facteurs: la couche électronique externe du cation reste la même, et d'autre part, à l'inverse de ce qui se passe pour la plupart des cations d'une famille donnée, le rayon ionique *diminue* lorsque la masse augmente.

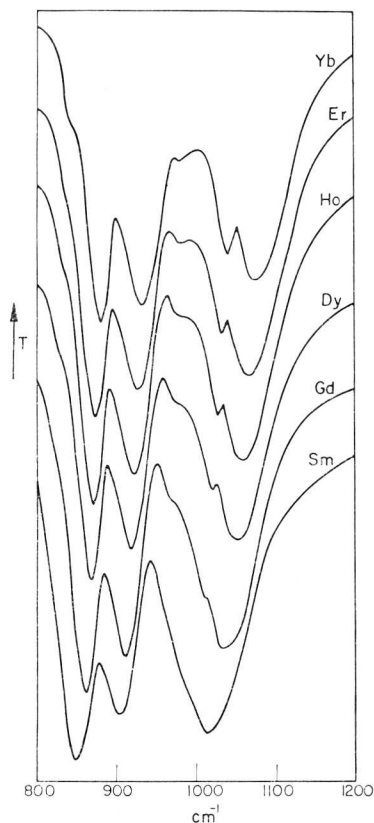
Qualitativement (Tableau 2 et Fig. 2), on observe que, au moins dans le domaine des fréquences élevées, la fréquence correspondant à une vibration B—O donnée augmente lorsque le rayon ionique diminue et lorsque la masse du cation augmente. Ce résultat indique immédiatement que l'influence de masse du cation sur les vibrations B—O est faible ou négligeable devant l'influence du rayon ionique.

Quantitativement, il existe une relation assez régulière entre les fréquences B—O et le rayon ionique du cation (Fig. 3).

[9] R. E. NEWNHAM, M. J. REDMAN et R. P. SANTORO, *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 253 (1963).

[10] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **19**, 25 (1963).

[11] H. H. ADLER et P. F. KERR, *Am. Mineralogist* **48**, 124 (1963).

Fig. 2. Spectre de six borates du type pseudovaterite de 800 à 1200 cm^{-1} .Tableau 2. Type YBO_3

X^{3+}	Sm	Gd	Dy	Ho	Y	Er	Yb
$\text{X}-\text{O}_I/\text{X}-\text{O}_{II}$ Å [6]	2.25-2.48	2.24-2.46	2.22-2.43	2.22-2.42	2.21-2.41	2.21-2.41	2.19-2.39
a et c Å [12]	3.86 ₂ -8.97 ₈	3.83 ₉ -8.90 ₆	3.79 ₃ -8.84 ₇	3.78 ₄ -8.83 ₆	3.77 ₈ -8.81 ₄	3.76 ₇ -8.80 ₇	3.73 ₅ -8.74 ₇
R.I.Å d'après [13]	1.17	1.14 ₃	1.10	1.08	1.08	1.06 ₅	1.03
A	150.35	157.25	162.50	164.930	88.905	167.26	173.04
ν cm^{-1}	1013 980 — 903 849 — 686 558 396 358 263	1032 1011 970e* 911 861 816e 697 561 399 368 269	1050 1020 975e 920 870 827e 705 562 400 366 271	1059 1026 979e 922 870 830e 707 563 400 368 274	†	1066 1031 980 927 871 835e 711 565 401 365 267	1073 1041 981 931 880 844e 720 570 402 363 270

* Epaulement. † Voir Tableau 4.

[12] E. J. FELTEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 61-64 (1964).[13] F. BERTAUT et F. FORRAT, *Compt. Rend.* **224**, 96-98 (1957).

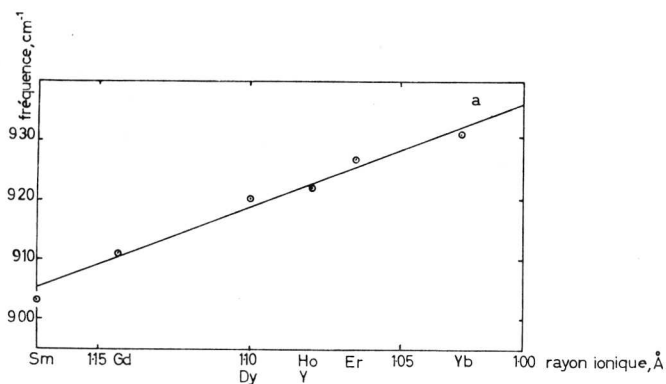


Fig. 3(a)

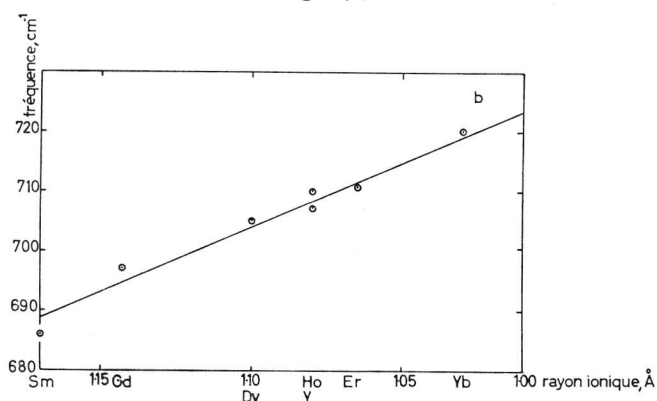


Fig. 3(b)

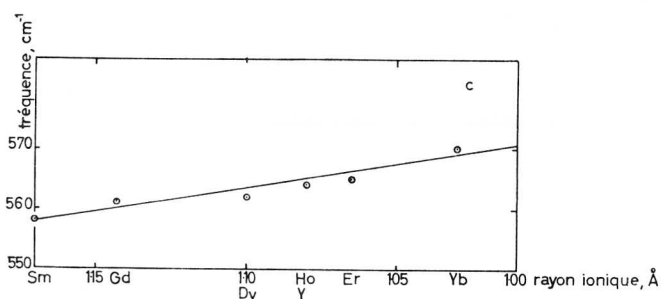


Fig. 3(c)

Fig. 3. Variation de la fréquence des bandes (a) 900–930 cm^{-1} (b) 680–720 cm^{-1} (c) 550–570 cm^{-1} en fonction du rayon ionique du cation d'après [13].

Profil des bandes B—O dans la région 800–1100 cm^{-1}

On observe lorsque l'on passe de Sm à Yb de légères variations dans l'allure du spectre, nous les notons ici brièvement (voir Fig. 2) nous nous rapportons aux fréquences d'absorption de ErBO_3 (Fig. 1(c)) pour la description:

La bande 1066 semble être la combinaison de plusieurs bandes dont cette fréquence est la plus intense, son profil ne varie guère.

La bande 1031 n'est d'abord qu'un épaulement pour Sm et graduellement croît en intensité jusqu'à Yb.

La bande 980 n'est pas visible pour Sm et se dessine mieux lorsque l'on passe aux cations plus petits. De toute façon, son intensité reste très faible. Pour Yb elle est située plus bas en fréquence que le minimum d'absorption séparant les deux groupes de bandes intenses (800–950 et 1000–1100).

La bande 927 est intense et son profil ne se modifie guère.

La bande 871 est la plus intense et la plus fine, son profil ne se modifie pas.

L'épaulement 835 n'apparaît pas pour Sm et se marque graduellement tout en restant de peu d'importance lorsque l'on passe aux cations plus petits.

En conclusion, le profil varie très régulièrement lorsque l'on passe Sm à Yb pour les bandes 1031, 980 et 835 cm^{-1} dans le sens de leur développement.

Celui des bandes 1066, 927 et 871 ne se modifie guère. De toute façon, comme nous l'avons déjà indiqué la fréquence croît pour toutes les bandes de cette région de Sm à Yb.

Tableau 3. Comparaison des résultats antérieurs avec les nôtres

Sm		Gd		Dy		Ho		Er			Yb			
WL	N	WL	N	WL	N	WS	N	WL	WS	N	WL	WS	N	WL
1035	1013	1082	1032	1086	1050	1045	1059	1096	1051	1066	1103	1063	1073	1110
910	903	922	911	928	920	1020	1026	—	1023	1031	—	1022	1041	—
851	849	862	861	872	870	1002	979	—	1003	980	—	—	981	—
692	686	698	697	708	705	917	922	931	921	927	937	927	931	940
568	558	567	561	570	562	853	870	870	857	871	876	866	880	881
						822	830	—		835	—	—	844	—
						707	707	711	707	711	716	718	720	722
						563	563	569	559	565	571	568	570	579
						422	417	—	424	430	—		430	—
										417			417	
						395	400	—	390	401	—	398	402	—

WL: [3] W.S. [4] N (notre article).

Tableau 4. Fréquences pour YBO_3

I		II	
1	2	1	2
1050	1051	1061	1063
1021	1018	1030	1029
—	—	974	—
912	912	918	914
868	865	876	872
—	830	835	832
710	710	710	710
567		570	
402		403	

Influence de la technique de préparation des échantillons sur la position des bandes

La comparaison de nos résultats avec ceux publiés par WEIR *et al.* [3, 4] (Tableau 3) indique des divergences assez sérieuses, tant au point de vue position qu'au point de vue profils et intensités relatives de certaines bandes.

Si ces divergences sont pratiquement négligeables pour la bande fine située vers 700–720 cm^{-1} , elles sont importantes au contraire pour le groupe de bandes intenses

de la région $1100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, les décalages de fréquences pouvant atteindre ou dépasser 20 cm^{-1} . Nous donnons Fig. 4, l'allure des spectres obtenus en utilisant, soit une pastille de KBr, soit la paraffine liquide comme milieu dispersif.

On y retrouve (courbes 2) l'allure des spectres publiés par WEIR et SCHROEDER (Fig. 3 de l'article [4]), et les différents effets signalés plus haut (décalages de

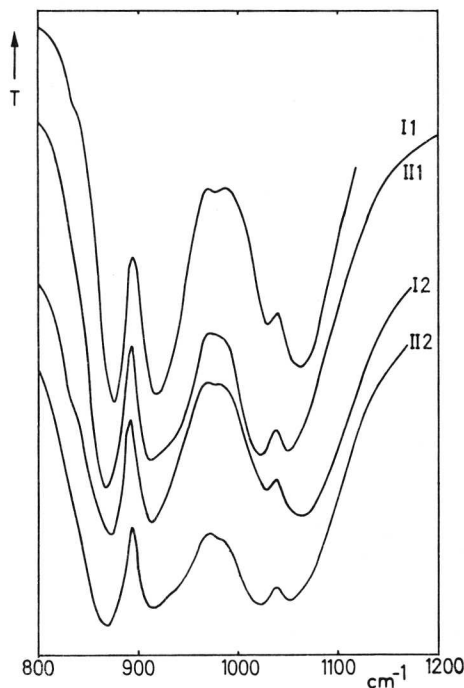


Fig. 4. Spectres de YBO_3 . I. Préparation à 1050°C . II. Préparation à 1350°C .
(1) Pastilles de KBr. (2) Dispersion dans l'huile de paraffine.

fréquences, changements des profils et des intensités relatives des bandes). Il est évident que la granulométrie de l'échantillon, et la différence entre les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu dispersif jouent un rôle important dans l'allure du spectre. Il est très possible également que l'existence éventuelle de clivages préférentiels donne à la substance une structure feuilletée, avec pour conséquence des effets d'orientation qui seraient beaucoup plus importants lorsque le milieu dispersif est la paraffine liquide.

Remerciements—Nous remercions très sincèrement le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il nous a accordée sous forme de mandat d'aspirant (J. P. L.) et de crédit aux chercheurs (P. T.).

