

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 56 (1925-1929)
Heft: 221

Artikel: Contribution à l'étude cristallographique des fluoborates
Autor: Déverin, L.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-271635>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 11.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

**L. Déverin. — Contribution à l'étude cristallographique
des fluoborates.**

La préparation d'expériences futures sur les réactions magnétiques de certains cristaux implique la nécessité de rassembler du matériel présentant la dissymétrie caractéristique du champ magnétique, conformément aux idées développées par P. Curie en 1894 (1)¹. Les substances quadratiques paramorphes appartiennent à cette catégorie. Mais cette classe n'offrant qu'un choix très limité, il paraissait légitime d'en chercher de nouveaux représentants parmi les combinaisons de la forme $M_n(AX_4)_p$, qui comprennent les sels de l'acide hydrofluoborique HBF_4 . Or, le dépouillement du manuel de Groth (2) révèle que, parmi les fluoborates, deux seulement, savoir les sels de potassium et de rubidium, ont été étudiés au point de vue cristallographique. Telle est l'origine de l'étude dont nous donnons ici les premiers résultats.

Un grand nombre de fluoborates ont été préparés par Berzélius, dont le mémoire (3), daté de 1824, renferme, à peu de chose près, la somme de nos connaissances actuelles sur ces sels. Leur étude, selon la remarque de Mellor (4), n'a fait que peu de progrès depuis un siècle. Cependant Stolba (5) nous a dotés d'une méthode de préparation des sels de calcium et de potassium.

Les difficultés qui surgissent dans la manipulation des fluoborates sont d'ordres divers: à cause de leur teneur en fluor, ils sont toujours suspects d'attaquer le verre, d'où l'obligation de n'employer que des lamelles et récipients revêtus d'un enduit protecteur, lequel ne résiste d'ailleurs que peu de temps, qu'il s'agisse de paraffine, de baume ou de mastics résineux. Faute de précautions suffisantes, on obtient fréquemment des fluosilicates qui ne sont pas toujours faciles à distinguer des fluoborates. En outre, ces derniers s'hydroly-

¹ Les chiffres gras entre parenthèses renvoient à l'index bibliographique.

sent facilement, et nos connaissances sur les propriétés optiques des fluorures et borates qui résultent de cette hydrolyse sont tellement fragmentaires qu'il faut éviter autant que possible les méthodes de préparation par double décomposition donnant naissance à des phases cristallines nombreuses et mal connues. Une étude complète des fluoborates devra forcément comprendre celle des fluorures et borates qui s'y rattachent. Il a fallu s'en tenir provisoirement à l'examen des sels obtenus par la neutralisation de l'acide hydrofluoborique par les carbonates métalliques, la seule phase parasite qui apparaisse presque toujours avant le fluoborate étant l'acide borique, facile à identifier malgré la diversité des faciès que revêtent les cristaux de cette substance.

Aucun des fluoborates préparés jusqu'ici n'a été obtenu en cristaux mesurables au goniomètre. Toutes les observations ont été faites sur des cristaux microscopiques.

Deux caractères frappent dès l'abord dans les fluoborates: leur grande solubilité et leur faible réfringence. Certains d'entre eux sont hygroscopiques au point de ne pas se laisser débarrasser de l'eau-mère adhérente par des lavages répétés à l'alcool, ce qui empêche de déterminer leur indice de réfraction par immersion dans des liquides d'indices connus. Leur réfringence est telle que plusieurs d'entre eux sont à peine visibles dans leur eau-mère. Ils sont fréquemment décrits comme dépôts « gélatineux », terme très incorrect qui suggère l'idée d'une substance amorphe. Un emploi plus courant du microscope en chimie, préconisé par Wright en particulier (6), éviterait des erreurs de ce genre.

La basse réfringence des fluoborates tient-elle à la présence du fluor, à celle du bore, ou à celle des deux à la fois?

Si peu nombreux que soient les fluorures optiquement connus, il a pourtant été possible à Niggli (7) et à Widmer (8) de dresser des statistiques mettant en relief l'influence déprimante du fluor sur l'indice de ses sels. Cette influence persiste dans les anions complexes tels que $=SiF_6$ et $=AlF_5$: les indices des substances qui les renferment sont tous inférieurs à 1.40.

Le nombre des borates optiquement connus s'accroît rapidement (9 et 10). Mais il est difficile de trouver des sels de constitution analogue auxquels ils soient comparables. On peut cependant confronter les chiffres suivants:

	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Moy. des indices	1.462	1.454	1.44
	$(BO_3)_2Mg_2$	CO_3Mg	SiO_3Mg
»	1.660	1.616	1.633

La présence du bore ne semble pas exercer d'influence sensible sur la valeur de l'indice, de sorte que le fluor reste l'agent principal de la baisse des indices. La faible influence du bore s'explique d'ailleurs par le fait sur les 42 électrons de l'anion $-BF_4$, le noyau de bore n'en retient que 2 (11).

Fluoborate de potassium. Ce sel est dimorphe. Préparé selon la méthode de Stolba, il est orthorhombique et présente les formes connues par les travaux de Montemartini et de Brugnatelli. Leurs indications, enregistrées par Groth (2), permettent d'identifier les faces observées par ces auteurs. L'angle des faces m (110) étant donné, ainsi que la position des axes optiques, on repère les faces suivantes dans les cristaux étudiés: (001), (011), (110), (100), (102), et plus rarement (111) et (010). La face (122) doit manquer dans les cristaux examinés; par contre, il apparaît dans quelques exemplaires une face qui doit probablement se noter (021), à en juger par l'analogie qui existe entre ce fluoborate et d'autres substances analogues dont il va être question.

Je n'ai pas observé d'allongement favori suivant l'un des axes a ou b , mais des cristaux généralement aplatis parallèlement à (001), sinon à peu près isométriques. La position des indices principaux est la suivante:

$$Ng = b \quad Nm = a \quad Np = c$$

Les axes optiques sont à peu près normaux aux faces (011), mais le signe optique reste indéterminé. La biréfringence $Ng - Nm$ est inférieure à 0.002; $Nm - Np$ est du même ordre de grandeur.

L'allusion qui vient d'être faite aux substances analogues à KBF_4 exige des précisions. Ce n'est pas de $RbBF_4$ qu'il s'agit, mais de $SrSO_4$ et de $KClO_4$, dont les paramètres sont très voisins de celui du fluoborate en question:

$$\begin{array}{l} KBF_4 \quad a : b : c := 0.7898 : 1 : 1.2830 \\ SrSO_4 \quad \quad \quad 0.7790 : 1 : 1.2800 \\ KClO_4 \quad \quad \quad 0.7817 : 1 : 1.2792 \end{array}$$

Il existe une relation numérique remarquable entre ces paramètres. On a :

$$0.78 : 1 : 1.28 = 1 : 1.28 : 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Autrement dit, le second paramètre est moyen proportionnel entre les deux autres et le rapport $c:a$ indique une structure tétraédrique ou dérivant d'un assemblage hexagonal compact. Il est à noter, d'ailleurs, que les anions $-BF_4$, $-ClO_4$ et $=SO_4$ renferment respectivement 42, 50 et 50, soit $4m + 2$ électrons.

Il suffit d'avoir indiqué ces relations: toute spéculation sur ces nombres serait prématurée. En effet, la distribution des atomes dans la célestine n'est pas connue avec exactitude (12 et 13). En outre, le seul composé du bore étudié à l'aide des rayons X est le diborane (14) et rien n'indique que le diamètre atomique du bore conserve la même valeur dans B_2H_6 et dans KBF_4 .

Lorsqu'on chauffe le fluoborate orthorhombique en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre entièrement, il recristallise sous la même forme. En présence d'un excès d'eau, KBF_4 apparaît après refroidissement et évaporation sous l'aspect de beaux octaèdres réguliers, souvent tronqués par les faces du cube.

Fluoborate de sodium. Les rares renseignements recueillis par Groth (2) sur la forme de ce sel lui attribuaient une symétrie hexagonale. En réalité, la symétrie réelle n'est qu'approchée: l'évaporation d'une solution fluoborique de sodium donne bien des prismes hexagonaux dont les arêtes de base sont tronquées par des faces pyramidales, mais ces prismes à allongement négatif sont optiquement orthorhombiques, et l'angle des axes optiques est grand.

En ajoutant un sel de sodium (chlorure, acétate, chlorate) à la solution de fluoborate de calcium préparée par la méthode Stolba, on n'obtient qu'un précipité microgrenu. L'absorption lente de vapeurs d'alcool par des solutions sodiques très étendues ne donne pas des résultats plus satisfaisants pour le cristallographe. Si l'on précipite le sel de calcium par du sulfate de sodium, on obtient, après des filtrations répétées pour éliminer le gypse, une liqueur où les microcristaux pseudohexagonaux dont nous venons de parler grandissent de façon

remarquable: ils restent pseudohexagonaux, mais le plan des axes optiques devient *parallèle* à la base hexagonale. L'explication de cette anomalie exige un supplément d'information et de nouvelles expériences.

Le *fluoborate d'ammonium* présente des formes analogues à celle du sel de potassium. Il est orthorhombique comme lui, mais les axes optiques forment un angle très aigu autour de Nq . Ses indices de réfraction et sa biréfringence ont des valeurs très basses. Il n'a pu être obtenu jusqu'ici en cristaux bien nets et de taille suffisante pour permettre des observations plus précises.

Fluoborate de calcium. Ce sel est orthorhombique, moins réfringent que son eau-mère, moins réfringent aussi que l'alcool éthylique (1.36). Sa biréfringence ne dépasse guère 0.002. Les axes optiques forment un angle très aigu autour de Np . La fig. 1 renseigne sur sa forme et sur l'orientation de l'indicatrice.

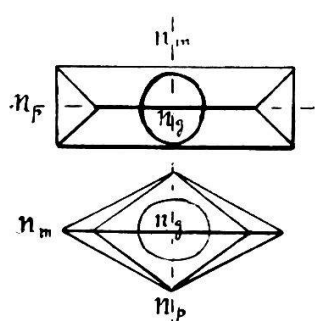


FIG. 1.

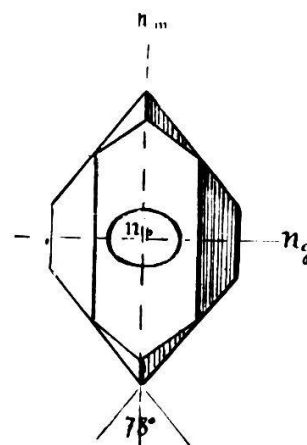
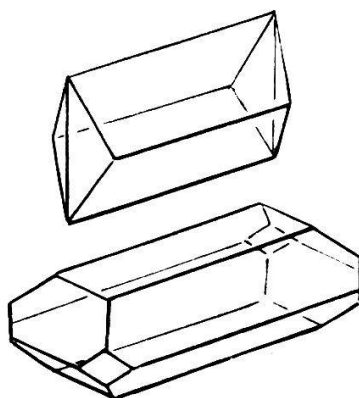


FIG. 2.

Fluoborate de strontium. Dimorphe comme le sel de potassium, ce corps se dépose facilement de sa solution aqueuse en cristaux orthorhombiques pour la plupart, dont la fig. 2 précise la diversité de formes. Lorsqu'on le fait recristalliser dans l'eau, il réapparaît sous l'aspect d'octaèdres réguliers, moins réfringents que le chloroforme (1.44).

La parenté qui relie les *fluoborates* de *magnésium*, de *zinc*, de *manganèse*, de *nickel* et de *cobalt* est très étroite: tous possèdent une symétrie ternaire exacte ou approchée. Ils cristallisent en prismes trigonaux ou ditrigonaux coiffés de trois ou six faces pyramidales, parfois tronquées par un pinacoïde (0001). L'axe

N_g de l'indicatrice coïncide avec l'axe c de la zone prismatique; l'angle des axes optique est nul ou très petit autour de N_g .

Le **fluoborate de magnésium** forme des prismes déliquescents plus réfringents que leur eau-mère, un peu moins réfringents que l'alcool éthylique, qui les dissout légèrement. Leur biréfringence est voisine de 0.014. Tous les cristaux observés suivant l'axe c se sont révélés strictement uniaxes. Mais la lumière convergente appliquée à certaines faces prismatiques accuse l'existence d'une bissectrice N_p . D'ailleurs, plusieurs cristaux montrent un système de macles polysynthétiques très serrées parallèles à un plan de la zone verticale $[0001]$.

Le **fluoborate de zinc** est strictement rhomboédrique. Il est déliquescent, plus réfringent que son eau-mère et que l'alcool. La biréfringence est de 0.011.

Le **fluoborate de manganèse** ne présente pas de coloration sensible sous des épaisseurs de l'ordre de 0.1 mm. La valeur de la biréfringence est 0.013, N_g étant égal à l'indice de l'acétone (1.359). Ce sel est nettement biaxe.

Le **fluoborate de nickel** est également biaxe, mais l'angle $2V$ est très petit. Sa biréfringence s'élève à 0.012. Les trois indices sont compris entre ceux du tétrachlorure de carbone (1.47) et celui du benzène (1.50); N_m est légèrement supérieur à l'indice de la glycérine, donc voisin de 1.48. La teinte verte de ce sel est déjà appréciable sous une épaisseur de 0.1 mm., mais le pléochroïsme est inobservable.

Le **fluoborate de cobalt** est presque uniaxe, rose pâle et faiblement pléochroïque sous l'épaisseur de 0,1 mm., la teinte étant un peu plus vive suivant N_p que suivant N_g . La biréfringence a pour valeur 0.014. Ce sel étant très hygroscopique, il est difficile d'obtenir des cristaux baignant bien dans des liquides non aqueux. Les indices extrêmes sont compris entre celui de l'alcool et celui du chloroforme et peu différents de l'indice de réfraction de l'alcool isoamylique (1.40).

L'étude des sels de *Li*, *Ba*, *Pb*, *Cu*, *Al*, *Cr* et *Fe* fera l'objet de notes ultérieures. Signalons seulement, pour termi-

ner, que l'hydrate ferrique donne, en se dissolvant dans l'acide hydrofluoborique, une solution à peu près incolore, très légèrement rosée.

*Laboratoire de minéralogie de l'Université
de Lausanne, juin 1928.*

BIBLIOGRAPHIE

1. P. CURIE. — Sur la symétrie dans les phénomènes physiques. *Journ. de Phys.* (3), t. 3, 1894.
2. P. GROTH. — Chemische Kristallographie. Leipzig 1906-1919.
3. J.-J. BERZELIUS. — Untersuchungen über die Flusspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen. *Pogg. Ann.*, 1 et 2, 1824.
4. J.-W. MELLOR. — A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, vol. V. London 1924.
5. STOLBA. — *Chem. Centralbl.* 1872.
6. F.-E. WRIGHT. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, vol. 38, 1916.
7. P. NIGGLI. — Die Molekularrefraktion isomorpher Kristallverbindungen. *Zeitschr. f. Krist.*, Bd. 60, 1924.
8. E. WIDMER. — Ueber die 1-5-Naphtalindisulfosäure und ihre Salze und die Molekularrefractionen isomorpher Verbindungen. *Zeitschr. f. Krist.* Bd. 60, 1924.
9. C. HINTZE. — Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, Lief 19 u. 20, 1922.
10. P. NIGGLI. — Auszüge. *Zeitschr. f. Krist.*, Bd. 60, 1924.
11. KOSSEL. — *Ann. d. Physik*, 49, 1916.
12. W. BASCHE u. H. MARK. — Ueber die Struktur der Verbindungen des Typus $MeXO_4$. *Zeitschr. f. Krist.*, 64, 1926.
13. R.-W.-G. WYCKOFF & H.-E. MERWIN. — Die Raumgruppe des Baryt ($BaSO_4$). *Zeitschr. f. Krist.*, Bd. 61, 1924.
14. H. MARK u. POHLAND. — Ueber die Gitterstruktur des Aethans und des Diborans. *Zeitschr. f. Krist.*, Bd. 62, 1925.

