



**HAL**  
open science

## Les systèmes EuO-EuX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br)

Bernard Tanguy, Bernard Frit, Alain Levasseur, Roger Olazcuaga, Claude Fouassier

► **To cite this version:**

Bernard Tanguy, Bernard Frit, Alain Levasseur, Roger Olazcuaga, Claude Fouassier. Les systèmes EuO-EuX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1970, 270, pp.1239-1242. hal-00086483

**HAL Id: hal-00086483**

**<https://hal.science/hal-00086483>**

Submitted on 18 Jul 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

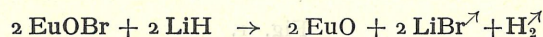
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes EuO-EuX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br). Note (\*) de MM. BERNARD TANGUY, BERNARD FRIT, ALAIN LEVASSEUR, ROGER OLAZCUAGA et CLAUDE FOUASSIER, présentée par M. Henri Moureu.*

L'étude des systèmes EuO-EuCl<sub>2</sub> et EuO-EuBr<sub>2</sub> a permis de mettre en évidence deux oxyhalogénures inédits Eu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub> et Eu<sub>4</sub>OBr<sub>6</sub> isotypes des composés alcalino-terreux correspondants. Leurs propriétés magnétiques ont été précisées entre 20 et 250 K. Aucun homologue fluoré n'a été mis en évidence.

Dans un travail récent B. Frit, B. Tanguy et P. Hagenmuller [(<sup>1</sup>), (<sup>2</sup>)], mettaient en évidence une famille inédite d'oxyhalogénures M<sub>4</sub>OX<sub>6</sub>, dans laquelle M était le calcium, le strontium ou le baryum, X le chlore le brome ou l'iode. Isotypes ceux-ci cristallisaient dans le système hexagonal avec le groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc. Les tailles voisines des ions Eu<sup>2+</sup> et Sr<sup>2+</sup> laissaient espérer l'existence de composés homologues de l'euro-pium + II, composés pouvant présenter des propriétés magnétiques intéressantes, en raison des deux sites différents qu'étaient susceptibles d'occuper les cations (<sup>3</sup>). Dans un premier temps l'étude a été limitée aux systèmes EuO-EuCl<sub>2</sub> et EuO-EuBr<sub>2</sub>, mais étendue à EuO-EuF<sub>2</sub>.

PRÉPARATION ET ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les halogénures EuF<sub>2</sub> et EuCl<sub>2</sub> sont obtenus par réduction des composés correspondants de l'euro-pium + III par de l'hydrogène rigoureusement désoxygéné, à 650 et 700°C respectivement et EuBr<sub>2</sub> par attaque de EuCl<sub>3</sub> par un courant de gaz bromhydrique à 600°C. L'hygroscopicité importante du chlorure et du bromure nécessite leur manipulation en boîte à gants sous atmosphère sèche. L'oxyde EuO est préparé à 700°C selon une méthode mise au point par H. Bärnighausen (<sup>4</sup>) :



Les systèmes EuO-EuCl<sub>2</sub> et EuO-EuBr<sub>2</sub> ont été étudiés en toutes proportions à 700°C en creuset de platine sous vide de 10<sup>-5</sup> Torr. Deux composés ternaires seulement ont été mis en évidence : Eu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub> et Eu<sub>4</sub>OBr<sub>6</sub>. Dans le système EuO-EuF<sub>2</sub> aucune réaction n'apparaît encore à 1000°C, température à laquelle le fluorure commence à se volatiliser.

Les spectres X de Eu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub> et Eu<sub>4</sub>OBr<sub>6</sub> sont analogues à celui de Ba<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub> (fig. 1). Ils sont parfaitement compatibles avec le groupe de symétrie P6<sub>3</sub>mc mis en évidence pour ce composé.

Les paramètres sont les suivants :

$$\text{Eu}_4\text{OCl}_6 \begin{cases} a = 9,45 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ c = 7,16 \pm 0,01 \text{ \AA}; \end{cases} \quad \text{Eu}_4\text{OBr}_6 \begin{cases} a = 9,83 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c = 7,49 \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{cases}$$

Les densités mesurées ( $d_{\text{exp}} = 5,07 \pm 0,01$  pour Eu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub> et  $d_{\text{exp}} = 5,70 \pm 0,01$  pour Eu<sub>4</sub>OBr<sub>6</sub>) impliquent deux motifs Eu<sub>4</sub>OX<sub>6</sub> par maille.

effet entre celles observées pour EuO et EuS, qui sont ferromagnétiques avec des températures de Curie égales à 76 et 19 K<sup>(5)</sup>. La structure NaCl de ces derniers permet des interactions directes entre ions Eu<sup>2+</sup>. Il n'en est pas de même pour les oxyhalogénures pour lesquels le nombre élevé d'anions empêche de tels couplages. Seul le superéchange pouvait être possible, les anions servant d'intermédiaires. De tels couplages dans le cas des composés halogénés de l'euporium + II sont en fait beaucoup plus faibles, si nous nous référons aux exemples de EuF<sub>2</sub><sup>(6)</sup>, EuCl<sub>2</sub> et EuBr<sub>2</sub> qui sont paramagnétiques<sup>(3)</sup>.

(\*) Séance du 16 mars 1970.

(1) B. FRIT, B. TANGUY et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2190.

(2) B. FRIT, M. MOAKIL CHBANY, B. TANGUY et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 127.

(3) B. FRIT, B. HOLMBERG et J. GALY, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 16.

(4) H. BÄRNIGHAUSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1, 1966, p. 14.

(5) W. P. WOLF, T. R. MC GUIRE et M. W. SHAFER, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 984.

(6) K. LEE, H. MUIR et E. CATALANO, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 523.

(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, Gironde.)

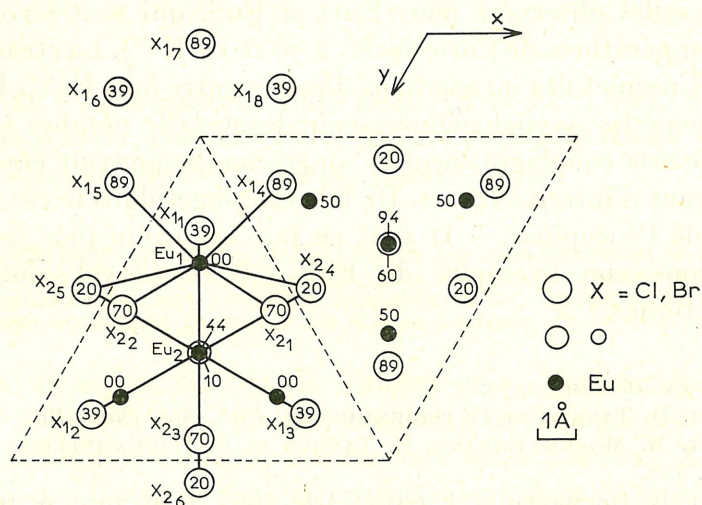


Fig. 2.

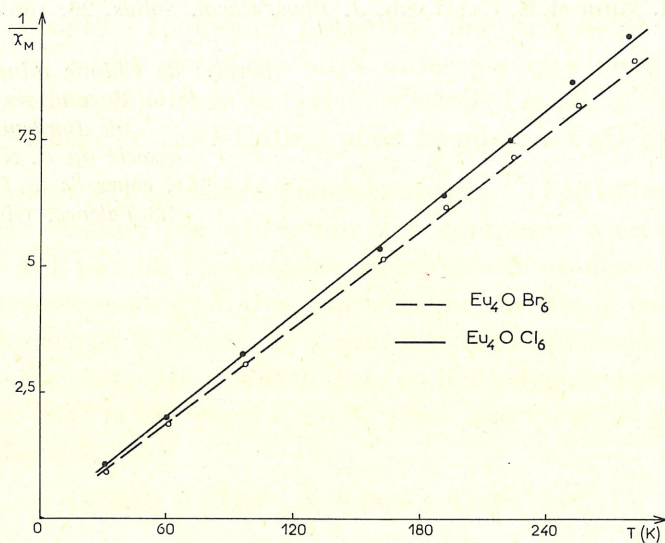


Fig. 3.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. Pour chacun des deux composés, entre 20 et 250 K, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie aux erreurs d'expériences près (fig. 3). L'extrapolation à basse température des courbes  $1/\chi = f(T)$  ne permet pas toutefois d'exclure une température de Curie positive correspondant à un très faible ferromagnétisme. Le moment effectif par atome d'euprium ( $7,6 \mu_B$  dans  $\text{Eu}_4\text{OCl}_6$ ,  $7,8 \mu_B$  dans  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$ ) est en bon accord avec la valeur théorique :  $7,9 \mu_B$ .

L'absence de couplages magnétiques décelables peut surprendre. Dans les deux oxyhalogénures les distances entre atomes d'euprium proches voisins ( $3,83 \text{ \AA}$  pour  $\text{Eu}_4\text{OCl}_6$ ,  $4,02 \text{ \AA}$  pour  $\text{Eu}_4\text{OBr}_6$ ) sont comprises en

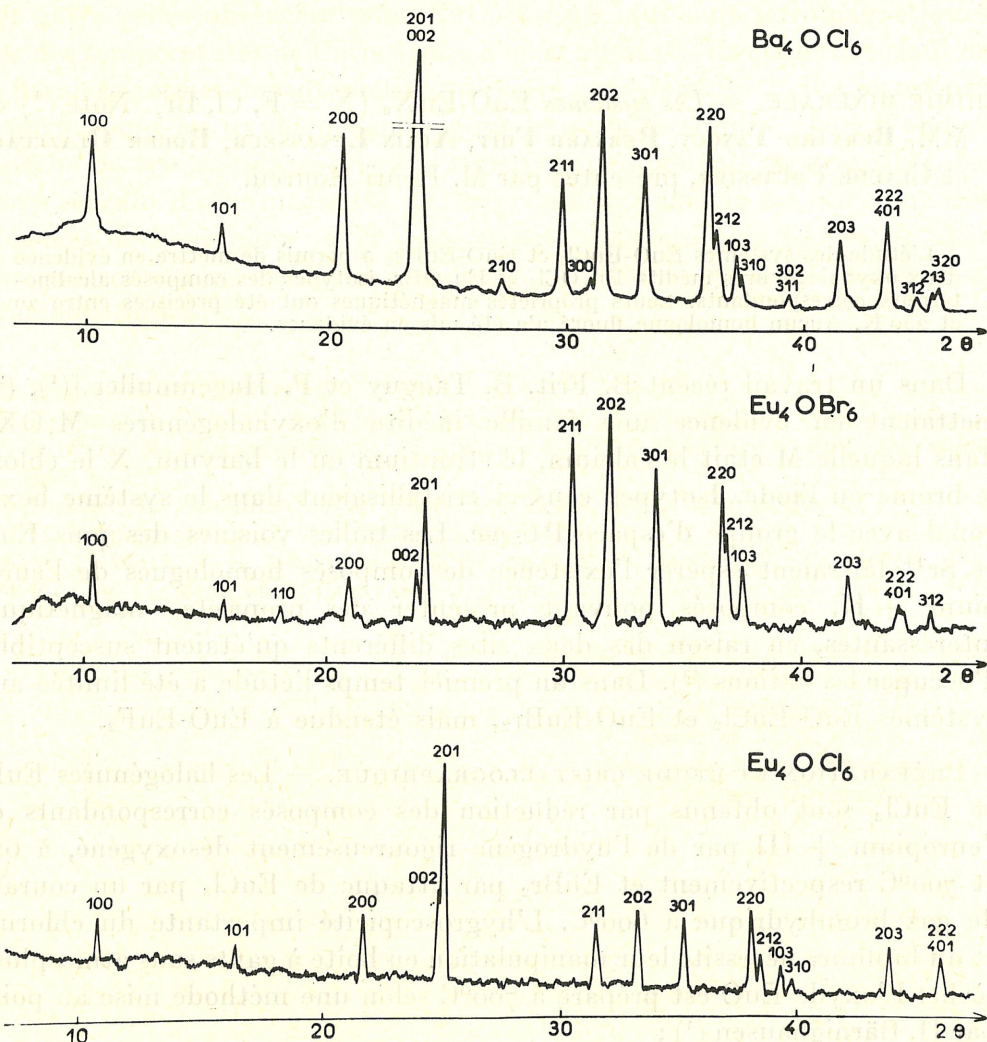


Fig. 1.

La mauvaise qualité des spectres X ne permettait pas de déterminer avec précision les positions atomiques au sein du réseau. Il est raisonnable cependant d'admettre en première approximation que la projection de la structure de  $Ba_4OCl_6$  sur le plan  $xOy$  donne une bonne représentation de celle de  $Eu_4OCl_6$  et  $Eu_4OBr_6$  (fig. 2). La structure peut être décrite comme résultant de la juxtaposition des deux polyèdres de coordination de l'europlum. L'atome  $Eu_1$  est entouré de sept atomes d'halogène ( $X_{11}$ ,  $X_{12}$  et  $X_{13}$  de cote  $z = -0,11$ ,  $X_{21}$  et  $X_{22}$  de cote  $z = -0,30$ ,  $X_{23}$  et  $X_{24}$ ) et d'un atome d'oxygène, l'atome  $Eu_2$  de neuf atomes d'halogène ( $X_{21}$ ,  $X_{22}$ ,  $X_{23}$ ,  $X_{24}$ ,  $X_{11}$ ,  $X_{12}$  et  $X_{13}$ ) et d'un atome d'oxygène. Les deux polyèdres possèdent quatre sommets communs : trois sont occupés par les halogènes  $X_{11}$ ,  $X_{21}$  et  $X_{23}$ , le quatrième par l'atome d'oxygène.