

Acta Cryst. (1961). **14**, 440

Étude de deux germanates du type grenat. Par A. DURIF et G. MAUPIN, *Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier Grenoble, France*

(Reçu le 30 septembre 1960)

Des analyses de composés minéraux du type grenat renfermant du titane ont amené certains auteurs à supposer qu'une partie du silicium pouvait être substituée par du titane (Machatschki, 1930, 1938). La répugnance du titane à occuper des sites tétraédriques ne semble pas militer en faveur d'une telle hypothèse.

Nous avons tenté de vérifier une telle possibilité en nous plaçant dans les conditions les plus favorables pour une telle substitution; c'est-à-dire en opérant sur des composés de formule générale

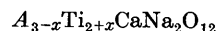


Tableau 1. *Rapport des intensités des réflexions (420) et (422) en fonction du pourcentage de Ti sur les sites de 24d dans le cas de $Ge_3Ti_2CaNa_2O_{12}$*

% Ti en 24d	100	90	75	50	40	25	10	0
$I(420)/I(422)$	0,75	0,84	0,98	1,27	1,40	1,62	1,88	2,06

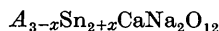
Tableau 2. *Caractéristiques cristallines des deux germanates*

Formules	Mailles	Z	P_M	V_M	D_x
$Ge_3Sn_2CaNa_2O_{12}$	12,430 Å	8	733,26	240,0 Å	5,07 g.cm. ⁻³
$Ge_3Ti_2CaNa_2O_{12}$	12,359	8	591,66	235,9	4,16

Tableau 3. *Dépouillement de deux diffractogrammes effectués à la radiation du cobalt*

<i>hkl</i>	$Ge_3Sn_2CaNa_2O_{12}$				$Ge_3Ti_2CaNa_2O_{12}$			
	d_o	d_c	I_o	I_c	d_o	d_c	I_o	I_c
211	5,00 Å	5,07 Å	2	1	4,98 Å	5,04 Å	3	4
220	4,37	4,39	8	8	4,98	4,37	0	(0,03)
321	3,33	3,32	3	3	3,29	3,30	8	9
400	3,09	3,10	18	19	3,07	3,09	22	18
420	2,76	2,78	25	21	2,76	2,76	69	61
332	2,63	2,65	6	5	2,63	2,63	20	16
422	2,52	2,53	46	46	2,52	2,52	33	30
431	2,42	2,43	3	2	2,42	2,42	9	7
521	—	2,29	0	(0,002)	—	2,28	0	(0,005)
440	2,18	2,19	3	2	—	2,18	0	3
{ 611	—	2,02	0	(0,35)	—	2,00	0	1
532	—	2,02	0	(0,35)	—	2,00	0	1
620	1,96	1,96	15	15	—	1,95	0	1
541	—	1,918	0	(0,05)	—	1,907	0	(0,16)
631	1,822	1,832	4	3	1,827	1,822	10	9
444	1,793	1,794	1	1	1,777	1,784	27	22
543	—	1,757	0	(0,38)	—	1,748	0	1
640	1,714	1,723	23	22	1,707	1,714	62	64
{ 721	—	—	—	—	—	—	—	—
633	1,688	1,691	4	3	1,672	1,682	10	8
552	—	—	—	—	—	—	—	—
642	1,657	1,661	100	106	1,649	1,651	100	99
{ 732	—	—	—	—	—	—	—	—
651	1,574	1,578	5	4	1,567	1,569	14	12
800	1,553	1,553	20	24	1,547	1,545	37	33
741	—	1,530	0	(0,55)	—	1,521	0	2
820	—	1,507	0	(0,16)	—	1,498	0	(0,46)
653	1,486	1,485	3	3	1,477	1,477	8	10
{ 822	—	—	—	—	—	—	—	—
660	1,464	1,464	12	14	—	1,456	0	(0,52)
{ 831	—	—	—	—	—	—	—	—
743	—	1,445	0	(0,44)	—	1,437	0	1
752	1,406	1,407	5	6	1,396	1,399	8	9
840	1,387	1,389	42	42	1,382	1,382	37	36
842	1,352	1,356	27	23	1,344	1,348	63	67
{ 921	—	—	—	—	—	—	—	—
655	1,339	1,340	7	5	1,327	1,332	11	16
761	—	—	—	—	—	—	—	—
664	1,321	1,325	37	37	1,314	1,317	28	37

et



ou A est un ion dont les caractéristiques cristallines (rayon ionique, coordination habituelle ...) sont aussi voisines que possible de celles du titane et de l'étain. Pour ce faire nous avons choisi le germanium puisque l'une des variétés de son bioxyde se trouve être isomorphe du rutile.

La préparation des échantillons a été effectuée par calcination prolongée à 900 °C. dans le cas du titane et 1050 °C. dans le cas de l'étain des mélanges d'oxydes avec les carbonates de sodium et de calcium.

L'examen des diagrammes Debye-Scherrer montre que seules les préparations où $x = 0$ correspondent à une phase unique de type grenat.

Le fait que c'est seulement pour des rapports Ge/Ti et Ge/Sn égaux à 3/2 que l'on observe une phase unique de type grenat est un premier argument en faveur d'une répartition atomique ou la totalité du germanium serait sur les sites 24d et la totalité du titane ou de l'étain sur les sites 16a. Pour vérifier cette répartition atomique nous avons calculé le rapport des intensités des réflexions (420) et (422) en fonction du pourcentage de titane (ou d'étain) sur les sites tétraédriques. Le Tableau 1 donne ces rapports dans le cas de $Ge_3Ti_2CaNa_2O_{12}$.

La valeur expérimentale trouvée: $I(420)/I(422) = 2,13$ montre clairement que la totalité des sites 24d est occupée par le germanium. On obtient un résultat identique dans le cas du composé $Ge_3Sn_2CaNa_2O_{12}$.

On se trouve donc en présence de deux composés du type grenat avec la répartition atomique suivante:

24 Ge en 24d
16 Ti(Sn) en 16a
16 Na + 8 Ca en 24c
96 O en 96h

avec

$$x = 0,035, y = 0,050, z = 0,645.$$

Leurs principales caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 2.

Le Tableau 3 rassemble les dépouillements de ces deux composés (diffractogrammes effectués à la radiation du cobalt) ainsi que les intensités calculées avec la répartition atomique donnée plus haut.

C'est à notre connaissance le premier exemple de composés du type grenat où la totalité des sites 16a se trouve occupée par du titane ou de l'étain. Dans cet exemple on retrouve une fois de plus la forte préférence de l'ion titane tétravalent pour les sites octaédriques. Nous pensons que la présence de titane dans certains grenats naturels peut s'expliquer de la manière suivante: soit un grenat de formule brute $(3-x)SiO_2, (x)TiO_2, AlO_2O_3, (3)CaO$. La forte préférence du titane pour les sites octaédriques et l'indifférence de l'aluminium pour une coordination oxygène octa- ou tétraédrique* suggère plutôt une répartition du type $\{Si_{3-x}Al_x\}(Ti_xAl_{2-x})Ca_3O_{12}$, où $\{ \}$ représente les sites tétraédriques et $()$ les sites octaédriques. Une étude cristallographique des composés de ce type est en cours.

Nous remercions M. Bertaut, Directeur de Recherches, pour ses conseils tout au long de cette étude.

Bibliographie

- BERTAUT, E. F. & FORRAT, F. (1956). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **242**, 382.
MACHATCHSKI, F. (1930). *Zbl. Min. Geol. Paläont., A*, p. 255-67.
MACHATCHSKI, F. (1938). *Naturwissenschaften*, **26**, 86.

* La totalité des sites octaédriques et tétraédriques d'un composé du type grenat peut être occupée par des ions Al, Fe^{III} ou Ga. Voir E. F. Bertaut & F. Forrat (1956).

Notes and News

Announcements and other items of crystallographic interest will be published under this heading at the discretion of the Editorial Board. The notes (in duplicate) should be sent to the General Secretary of the International Union of Crystallography (D. W. Smits, Mathematisch Instituut, University of Groningen, Reijndiepsskade 4, Groningen, The Netherlands).

Teaching Syllabuses in Crystallography

The Commission on Crystallographic Teaching of the International Union of Crystallography desires to make a collection of syllabuses of courses in various branches of crystallography, of which copies could be provided on request, so that anyone planning a new course can see what is being done elsewhere. Some material has already been collected, especially from British Universities, but the Commission would be very grateful for copies of further syllabuses from all countries. They should be sent to Dr Sven Furberg, Institute of Chemistry, University of Oslo, Blindern-Oslo, Norway, to whom those interested in having copies of the syllabuses should also write.

The syllabuses should preferably be accompanied by a note of the time allocated, the stage of the student's career for which the course is intended, and whether it is planned as a subsidiary course for some other branch of science, e. g. chemistry, physics or metallurgy. Even if existing courses are not considered wholly satisfactory by those who designed them or use them, it will still be desirable to have them in the collection, with or without comments on their defects; and courses which have been planned but not actually used may also be helpful. Normally the name of the University and Department, as well as the year, would be attached to the syllabus when filed; but the names would be left off if desired by the sender.