

Structure Cristalline de $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ de Type 'Tétragermanate' et Étude Structurale Comparée de Germanates en Anneaux

PAR MICHEL GOREAUD ET BERNARD RAVEAU

*Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, E.R.A. 305,
Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France*

(Reçu le 11 juillet 1975, accepté le 10 octobre 1975)

The crystal structure of 'tétragermanate' type has been determined for $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ and $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$, by a precession method. They crystallize trigonally with space group $P\bar{3}c1$ (as does $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$). Lattice parameters are: $a=12.087$, $c=9.865$ Å and $a=12.195$, $c=10.148$ Å respectively, with six $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$ in the unit cell. The final R index is 0.076 for 297 $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ reflexions and 0.081 for 563 $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ reflexions. A comparative study is made between these structures, $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ and wadeites $\text{A}_2\text{BSi}_3\text{O}_9$. Geometrical relationships in the rings built of tetrahedra and the influence of A^+ and B^{4+} size are discussed.

Introduction

La synthèse de nouveaux silicates, germanates et silico-germanates en anneaux, réalisée au laboratoire par Choynet, Deschanvres & Raveau, (1971, 1973, 1975) a permis une étude systématique de l'évolution structurale de ces composés. Ces résultats qui font suite aux travaux de différents auteurs, en particulier de Henshaw (1955) sur le minéral wadéite $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$, de Völlenkle & Wittmann (1971) sur les germanates $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, et de Robbins & Levin (1961) sur le germanate $\text{BaTiGe}_3\text{O}_9$ de type bénoïte ou de structure apparentée, ont conduit à une étude des relations entre ces différents types de structure et principalement entre les structures wadéite et 'tétragermanate'. Dans le cadre de ce travail, il a paru souhaitable d'établir une comparaison entre des structures type 'tétragermanate' de formulation $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$, à partir de données recueillies sur monocristaux.

Nous exposons ici les résultats obtenus pour les composés $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ et nos conclusions concernant la comparaison de leur structure avec celle de $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, établie par Völlenkle & Wittmann (1971) et celle des wadéites décrites par Choynet (1973).

Préparation des cristaux et étude aux rayons X

Les cristaux ont été préparés par refroidissement programmé à partir de la température de fusion des germanates $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$, préalablement formés à 850°C. Nous avons sélectionné des cristaux en aiguille de 0,1 mm d'épaisseur et de 1 mm de longueur, allongés suivant c . Les clichés de diffraction X ont été réalisés au moyen d'une chambre de précession étalonée avec un angle de précession de 20° et la longueur d'onde $\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0,7107$ Å. Ils confirment le groupe spatial $P\bar{3}c1$ et les valeurs des paramètres obtenus précédemment à partir des diagrammes de poudre: $a=12,087$, $c=9,865$ Å pour $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $a=12,195$, $c=10,148$ Å pour $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$. Après intégration sur films, pour des durées d'exposition comprises entre 2

et 48 cycles, les intensités ont été mesurées au micro-photomètre. Le rayonnement utilisé $\text{Mo } K\alpha$, conduit aux coefficients d'absorption $\mu_R=1,36$ et $\mu_R=1,17$ qui ont été négligés.

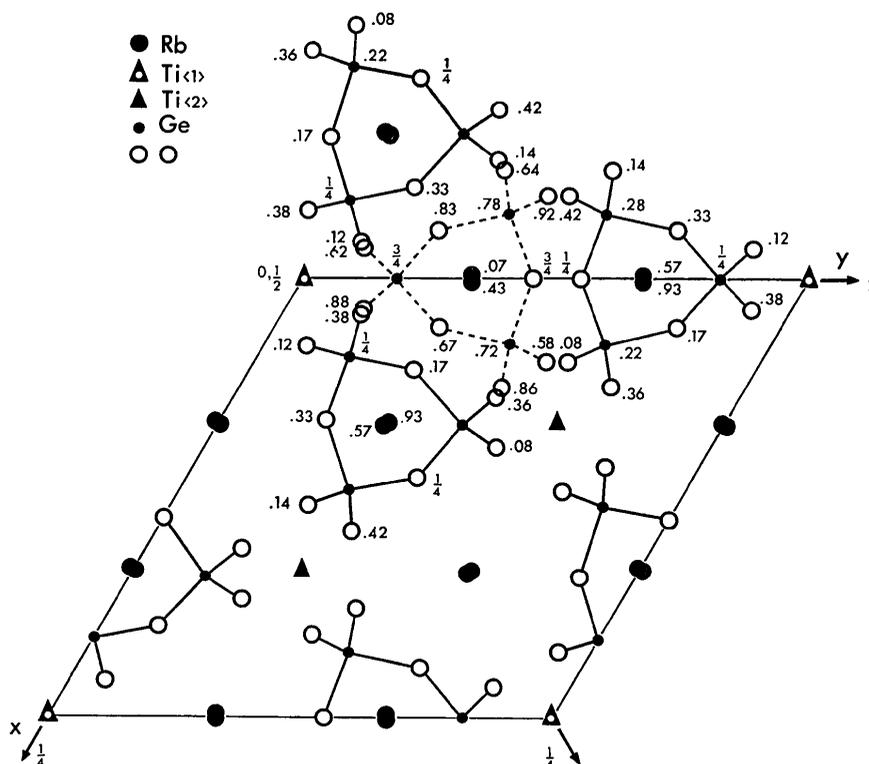
Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique

Atome	Position		$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9^*$	$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$
A	12(g)	x	0,0015 (4)	0,0040 (8)	0,0015 (3)
		y	0,3364 (4)	0,3387 (8)	0,3353 (3)
		z	0,4275 (5)	0,4303 (4)	0,4300 (2)
		B	1,17 (8)	1,19 (6)	1,17 (3)
B(1)	2(b)	x	0	0	0
		y	0	0	0
		z	0	0	0
		B	1,16 (9)	0,72 (26)	1,50 (22)
B(2)	4(d)	x	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
		y	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
		z	0,4623 (4)	0,4705 (8)	0,4733 (6)
		B	0,96 (7)	0,52 (16)	0,10 (9)
Ge(3)	6(f)	x	0	0	0
		y	0,1760 (2)	0,1755 (8)	0,1790 (4)
		z	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
		B	1,08 (6)	0,55 (12)	1,91 (7)
Ge(4)	12(g)	x	0,1508 (2)	0,1500 (6)	0,1481 (2)
		y	0,4860 (2)	0,4824 (6)	0,4802 (2)
		z	0,7146 (2)	0,7201 (4)	0,7235 (2)
		B	0,91 (5)	0,56 (8)	0,21 (3)
O(1)	6(f)	x	0	0	0
		y	0,4764 (14)	0,4773 (44)	0,4562 (58)
		z	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
		B	0,76 (30)	0,93 (80)	2,50 (63)
O(2)	12(g)	x	0,0781 (13)	0,0724 (42)	0,0692 (22)
		y	0,1492 (13)	0,1480 (36)	0,1518 (22)
		z	0,8862 (13)	0,8821 (26)	0,8822 (17)
		B	0,93 (20)	0,89 (45)	1,94 (35)
O(3)	12(g)	x	0,1150 (12)	0,1190 (37)	0,1134 (17)
		y	0,3256 (12)	0,3260 (37)	0,3233 (17)
		z	0,6681 (13)	0,6780 (29)	0,6725 (14)
		B	0,76 (20)	0,81 (62)	0,63 (28)
O(4)	12(g)	x	0,2530 (13)	0,2496 (36)	0,2468 (24)
		y	0,5161 (13)	0,5199 (32)	0,5161 (25)
		z	0,8533 (14)	0,8584 (24)	0,8637 (19)
		B	0,90 (20)	0,53 (44)	2,65 (43)
O(5)	12(g)	x	0,1817 (11)	0,1832 (40)	0,1881 (25)
		y	0,5821 (11)	0,5784 (43)	0,5731 (25)
		z	0,5701 (12)	0,5774 (29)	0,5823 (19)
		B	0,46 (18)	1,52 (63)	2,89 (47)

* D'après Völlenkle & Wittmann (1971).

Tableau 2. Distances en Å et angles en degrés dans les anneaux Ge_3O_9

Distances et angles	Nombre	$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$
(a) Propres au cycle				
Ge(3)-O(3)	2	$1,796 \pm 0,014$	$1,81 \pm 0,03$	$1,79 \pm 0,015$
Ge(4)-O(1)	2×1	$1,767 \pm 0,017$	$1,81 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,02$
-O(3)	2×1	$1,786 \pm 0,014$	$1,78 \pm 0,04$	$1,81 \pm 0,02$
Valeur moyenne		1,783	1,80	1,77
Ge(4)-O(1)-Ge(4)	1	$127,6 \pm 0,8$	$124,6 \pm 1,0$	$137,9 \pm 1,5$
Ge(3)-O(3)-Ge(4)	2×1	$126,5 \pm 0,8$	$128,0 \pm 2,3$	$124,7 \pm 1,0$
O(3)-Ge(3)-O(3)	1	$105,2 \pm 0,8$	$105,0 \pm 1,8$	$106,6 \pm 0,8$
O(1)-Ge(4)-O(3)	2×1	$106,7 \pm 0,8$	$109,0 \pm 1,4$	$101,3 \pm 1,0$
Valeur moyenne		106,2	107,7	103,1
Inclinaison du plan des O		34,24	29,70	33,28
Inclinaison du plan des Ge		12,64	10,65	9,76
Inclinaison moyenne du cycle		22,87	19,65	20,91
(b) Extérieurs au cycle				
Ge(3)-O(2)	2	$1,743 \pm 0,015$	$1,69 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,02$
Ge(4)-O(4)	2×1	$1,735 \pm 0,015$	$1,72 \pm 0,03$	$1,77 \pm 0,02$
-O(5)	2×1	$1,738 \pm 0,013$	$1,74 \pm 0,04$	$1,74 \pm 0,02$
Valeur moyenne		1,739	1,72	1,74
O(2)-Ge(3)-O(2)	1	$126,8 \pm 0,8$	$125,9 \pm 1,9$	$127,5 \pm 1,1$
O(4)-Ge(4)-O(5)	2×1	$127,5 \pm 0,8$	$124,5 \pm 1,9$	$124,5 \pm 1,2$
Valeur moyenne		127,3	125,0	125,5
(c) Autres angles de tétraèdres				
O(2)-Ge(3)-O(3)	2	$103,4 \pm 0,8$	$105,7 \pm 1,9$	$108,8 \pm 1,0$
-O(3)	2	$108,2 \pm 0,8$	$106,4 \pm 1,9$	$101,9 \pm 1,0$
O(1)-Ge(4)-O(4)	2×1	$115,9 \pm 0,8$	$115,9 \pm 1,3$	$116,6 \pm 1,1$
-O(5)	2×1	$94,4 \pm 0,8$	$92,7 \pm 1,6$	$99,8 \pm 1,2$
O(3)-Ge(4)-O(4)	2×1	$100,9 \pm 0,8$	$102,2 \pm 1,8$	$105,1 \pm 1,0$
-O(5)	2×1	$110,4 \pm 0,8$	$112,0 \pm 1,9$	$107,1 \pm 1,0$
Valeur moyenne		105,5	105,8	106,5

Fig. 1. $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$. Projection de la structure parallèle à c.

Après correction des facteurs de Lorentz-polarisation, des sections de la fonction de Patterson perpendiculaires à $[00.1]$ permettent de localiser les atomes de rubidium. Les facteurs de diffusion atomique de Rb^+ , Ge^{4+} , Ti^{4+} et O, ont été obtenus à partir des tables de Cromer & Waber (1965) et corrigés de la dispersion anormale. La projection de la série différence permet alors de localiser les atomes de germanium, de titane et d'oxygène. Les facteurs d'accord en fin d'affinement se sont abaissés aux valeurs suivantes: $R=0,076$ pour $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $R=0,081$ pour $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$. Les positions atomiques et les facteurs de température sont consignés dans le Tableau 1.*

Description de la structure et étude comparative

La structure des composés $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$ de type 'tétra-germanate' est constituée par des couches successives

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31446: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

d'anneaux Ge_3O_9 aux cotes moyennes $z=\frac{1}{4}$ et $z=\frac{3}{4}$, se correspondant par des axes de symétrie $\bar{3}$ et 3, comme le montre la Fig. 1 relative à la projection de

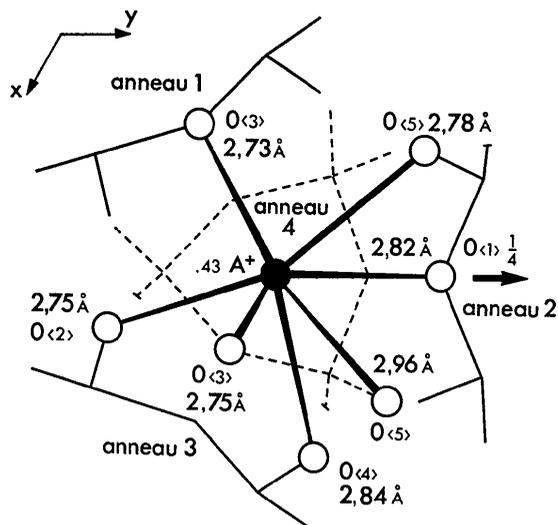


Fig. 2. Environnement des ions A^+ . Les distances indiquées sont relatives à $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ d'après Völlenkle & Wittmann (1971).

Tableau 3. Environnement des ions A^+ : distances A-O en Å

Voisins	Wadéites A=K	Wadéites A=Rb	$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$	
Anneau 4	O extérieurs	3,05–3,07	3,10–3,16	2,96	2,99 (4)	3,06 (2)
				3,33	3,38 (4)	3,35 (2)
	O du cycle	~3,42	~3,44	3,44	3,45 (4)	3,43 (3)
				2,75	2,85 (4)	2,85 (2)
O extérieurs	anneau 1	2,72–2,82	2,89–2,95	3,57	3,58 (3)	3,57 (3)
				>4	>4	>4
				3,91–>4	>4	>4
				2,78	2,90 (6)	3,03 (4)
O du cycle	anneau 2	3,12–3,17	3,17–3,22	2,75	2,88 (5)	2,90 (3)
				2,84	2,93 (3)	2,96 (2)
				2,73	2,82 (3)	2,84 (1)
				2,82	2,87 (4)	3,13 (5)
	anneau 3			3,59	3,55 (4)	3,69 (2)

Tableau 4. Environnement des ions B^{4+}

Distances B-O en Å et écarts angulaires en degrés.

Distances et angles	Nombre	$\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$
B(1)–O(2)	6	1,893	1,94 (4)	2,00 (2)
B(2)–O(4)	3	1,878	1,90 (3)	1,94 (2)
–O(5)	3	1,883	1,90 (4)	1,91 (3)
Valeur moyenne		1,880	1,90	1,925
(a) Écarts maximum				
à 60° B(1)		1,32	2,62	2,25
B(2)		1,71	1,73	2,71
à 90° B(1)		1,16	2,33	2,00
B(2)		2,15	2,12	2,71
(b) Écarts minimum				
à 60° B(1)		0,66	1,31	1,13
B(2)		0,05	0,09	0,76
à 90° B(1)		1,16	2,33	2,00
B(2)		0,27	0,14	0,26

$\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ dans le plan (00.1). Sur cette figure nous n'avons représenté qu'un seul anneau à la cote moyenne $z = \frac{3}{4}$. Contrairement à ce qu'on observe dans la structure de type wadéite, les cycles Ge_3O_3 sont déformés et inclinés par rapport au plan $z = \frac{1}{4}$ ou $z = \frac{3}{4}$, leur seul élément de symétrie étant un axe d'ordre 2.

Les ions métalliques A^+ , de grande taille, se placent dans des sites 12(g) correspondant aux 'cages wadéites' que l'on peut représenter par un tétraèdre formé par un anneau d'une couche et trois anneaux de la couche suivante. Les ions B^{4+} (Ge^{4+} ou Ti^{4+} dans le cas présent) occupent deux types de sites octaédriques constitués par les atomes d'oxygène extérieurs aux cycles, à savoir les positions 2(b) (0, 0, 0) correspondant à un centre de symétrie, et les positions 4(d) ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$) situées sur un axe 3.

Bien que les structures des composés $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ soient très voisines comme le montrent les paramètres atomiques du Tableau 1, on peut mettre en évidence des différences relatives à la géométrie des anneaux et à l'environnement des ions A^+ et B^{4+} , qui seraient fonction de la taille de ces derniers.

Les anneaux Ge_3O_3

Les distances $\text{Ge}-\text{O}$ et les angles $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ qui caractérisent les anneaux Ge_3O_3 , rassemblés dans le Tableau 2, montrent que la géométrie des tétraèdres GeO_4 varie peu, quelle que soit la nature des ions A^+ et B^{4+} . L'examen de ce tableau fait ressortir la différence de comportement des atomes d'oxygène appartenant au cycle Ge_3O_3 d'une part et des atomes d'oxygène extérieurs à ce cycle d'autre part. On constate en effet que les angles $\text{O}_c-\text{Ge}-\text{O}_c$ propres au cycle Ge_3O_3 , compris entre 101 et 109° , sont proches de la valeur idéale pour un tétraèdre régulier, alors que les angles $\text{O}_e-\text{Ge}-\text{O}_e$

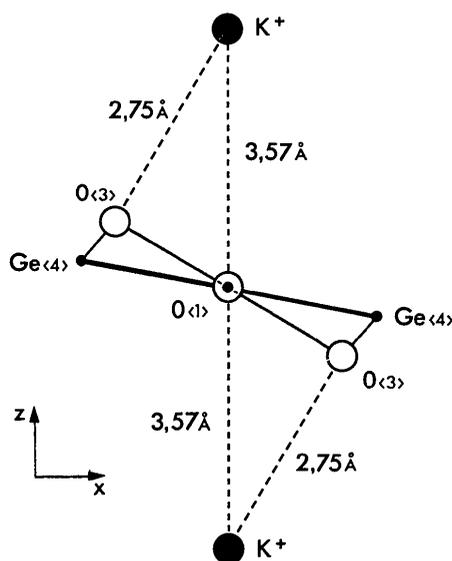


Fig. 3. Inclinaison et déformation du cycle Ge_3O_3 . Projection parallèle à l'axe 2 dans le cas de $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$.

extérieurs au cycle sont très déformés et varient de 124 à 127° environ. De même, les distances $\text{Ge}-\text{O}_e$ extérieures au cycle sont en général plus courtes que les distances $\text{Ge}-\text{O}_c$ du cycle.

Environnement des ions A^+

L'environnement des ions métalliques de grande taille A^+ apparaît sur la Fig. 2 où les anneaux de cotes différentes sont représentés en traits pleins et tiretés. Le Tableau 3 permet de comparer les distances $\text{A}-\text{O}$ entre elles et avec celles obtenues par Henshaw (1955) pour $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ et par Choynet (1973) dans le cas des wadéites au potassium et au rubidium $\text{A}_2\text{BSi}_3\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ et $\text{B}=\text{Ti}, \text{Sn}$). Dans ce dernier type de structure, la symétrie est telle que les voisins se classent en quatre groupes de trois ayant chacun une distance $\text{A}-\text{O}$ caractéristique, ces douze atomes d'oxygène formant les 'cages wadéites'. Les distances les plus courtes ($2,72$ à $2,95$ Å selon le composé) correspondent à des oxygènes extérieurs des anneaux 1, 2 et 3 de la Fig. 2, les distances les plus longues ($3,42$ à $3,44$ Å) étant relatives aux atomes d'oxygène propres au cycle de l'anneau 4.

Dans les structures type 'tétragermanate', l'environnement devient beaucoup moins homogène du fait de la déformation et de l'inclinaison des anneaux, qui, dans chaque groupe de voisins, rapproche certains atomes et en éloigne d'autres. En définitive, on peut retenir pour A^+ une coordinence de VII, les distances variant de $2,73$ à 3 Å environ, ce qui est compatible avec la somme des rayons ioniques. Les autres voisins de la 'cage wadéite' sont nettement plus éloignés comme le montrent les données du Tableau 3.

La coordinence des ions A^+ dans la structure 'tétragermanate' se différencie surtout de celle observée dans les wadéites par les valeurs des distances de ces ions aux atomes d'oxygène propres aux cycles Ge_3O_3 : $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ présentent trois distances $\text{A}-\text{O}_c$ nettement inférieures à 3 Å, comprises entre $2,73$ et $2,87$ Å, $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ est également caractérisé par deux distances $\text{A}-\text{O}_c$ de valeurs voisines ($2,84$ – $2,85$ Å), alors que les distances $\text{A}-\text{O}_c$ dans les wadéites sont beaucoup plus élevées et nettement supérieures à 3 Å ($3,12$ à $3,44$ Å).

Environnement des ions B^{4+}

La symétrie de la structure 'tétragermanate', moins élevée que celle de la wadéite, entraîne la différenciation des ions B^{4+} en deux groupes, la coordinence octaédrique régulière de B n'étant plus nécessairement respectée. Les distances $\text{B}-\text{O}$ sont portées dans le Tableau 4 ainsi que les écarts maximum et minimum aux angles de 60 et 90° d'un octaèdre régulier.

Le premier groupe d'atomes, soit B(1), comporte six voisins oxygène O(2) situés à la même distance qui correspond bien à la somme des rayons ioniques. Les écarts angulaires, bien que toujours très faibles, sont nettement inférieurs pour $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, qui posséderait donc l'octaèdre B(1) O_6 le moins déformé. Les écarts à

l'octaèdre parfait sont un peu plus marqués dans le cas des octaèdres du deuxième groupe, soit $\text{B}(2)\text{O}_6$, sauf en ce qui concerne $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ dont les distances $\text{B}(2)-\text{O}$ sont en fait égales, alors que la symétrie laisse prévoir deux groupes de trois distances identiques. Les écarts angulaires sont en général voisins dans $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et nettement inférieurs à ceux observés dans $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$. L'octaèdre $\text{Ti}(2)\text{O}_6$ est le plus déformé que nous ayons observé, les écarts restant néanmoins très limités. Quoi qu'il en soit, les deux types d'octaèdres BO_6 sont pratiquement réguliers et cette tendance à une coordinence octaédrique régulière est vraisemblablement une des déterminantes principales de ce type de structure.

Discussion

Les distances des ions A^+ aux plus proches voisins oxygène des cycles Ge_3O_3 observées dans les structures de type 'tétragermanate', très inférieures à celles obtenues dans le cas des wadéites, laissent penser que les ions A^+ ont une influence directe sur la déformation et l'inclinaison des cycles Ge_3O_3 . Ceci peut être mis en évidence si on considère en particulier l'angle d'inclinaison du plan des atomes d'oxygène propres au cycle. Le schéma du cycle projeté parallèlement à son axe 2 est représenté sur la Fig. 3 dans le cas de $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$.

Il est clair que le remplacement du potassium par le rubidium de plus grande taille, entraîne par augmentation de la distance $\text{A}-\text{O}(3)$, une inclinaison plus faible du plan des atomes d'oxygène du cycle Ge_3O_3 par rapport au plan (00.1). La distance $\text{A}-\text{O}(3)$ passe alors de 2,75 Å pour $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ à 2,85 Å pour $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, ce qui reflète parfaitement la valeur du rayon de l'ion A^+ d'après les tables de Shannon & Prewitt (1969). L'inclinaison du plan des atomes de germanium du cycle varie dans le même sens, mais plus faiblement, car ces atomes sont liés aux oxygènes extérieurs au cycle, formant les octaèdres BO_6 . Il en résulte une diminution de la déformation du cycle Ge_3O_3 lorsque la taille de l'ion A^+ augmente.

L'augmentation de la taille de l'ion B^{4+} semble jouer en sens contraire si on compare les anneaux de $\text{Rb}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$: l'inclinaison du plan des oxygènes du cycle Ge_3O_3 augmente, celle du plan des atomes de germanium diminue faiblement lorsqu'on remplace Ge par Ti dans les sites octaédriques. Il en résulte une déformation plus importante du cycle Ge_3O_3 , les distances $\text{Rb}-\text{O}(3)$ restant inchangées. Ce dernier effet semble lié à la coordinence octaédrique de l'ion B^{4+} qui tend à être la plus régulière possible.

Ces observations sont en accord avec les critères proposés par Choynet *et al.* (1975) pour expliquer les stabilités relatives des structures wadéite et 'tétragermanate': l'existence de la structure type 'tétragermanate' requiert une taille de l'élément A toujours inférieure à une valeur limite voisine de celle du thallium.

Nous tenons à remercier particulièrement M Choynet, Maître Assistant au Laboratoire, pour sa collaboration à la synthèse des cristaux et les fructueuses discussions concernant ce sujet, ainsi que MM Frey, Leclair et Labbé du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Caen pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée dans l'utilisation des programmes de calcul.

Références

- CHOISNET, J. (1973). Thèse de Doctorat d'Etat, Caen.
 CHOISNET, J., DESCHANVRES, A. & RAVEAU, B. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 1504-1507.
 CHOISNET, J., DESCHANVRES, A. & RAVEAU, B. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 408-417.
 CHOISNET, J., DESCHANVRES, A. & RAVEAU, B. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 223-230.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
 HENSHAW, D. E. (1955). *Miner. Mag.* **30**, 585-595.
 ROBBINS, C. R. & LEVIN, E. M. (1961). *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **65**, 127-131.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 928-929.
 VÖLLENKLE, H. & WITTMANN, A. (1971). *Mh. Chem.* **102**, 1245-1254.