

Sur une Nouvelle Famille d'Oxydes Ternaires de Niobium, $A_3M_8O_{21}$ à Structure en Cages

DANIEL GROULT, JEAN MICHEL CHAILLEUX,
JACQUES CHOISNET, ET BERNARD RAVEAU

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, Université de Caen,
14032 Caen Cedex, France*

Received June 2, 1976; in revised form June 28, 1976

Une nouvelle série d'oxydes ternaires de formulation $A_3(Nb_{8-x}M_x)O_{21}$ ($A = K, Ba; M = Nb, Ti, Cr, Fe, Ni, Mg, Zn$) a été isolée. Elle cristallise dans le système hexagonal, groupe spatial $P6_3/mcm$, suivant un nouveau type de structure en cages dont une description est donnée. Les positions atomiques, déterminées à partir des diagrammes de poudre, sont précisées pour les trois composés $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$ et $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$.

New compounds of formula $A_3(Nb_{8-x}M_x)O_{21}$ ($A = K, Ba; M = Nb, Ti, Cr, Fe, Ni, Mg, Zn$) have been prepared and described. X-Ray diffraction studies show that they crystallize in the hexagonal system, space group $P6_3/mcm$, with a new type of layer structure which has been discussed. Atom parameters for the compounds $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$ and $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$ have been determined from powder-diffraction patterns.

Introduction

Les précédentes études des silico-niobate et tantalate $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ et $Ba_3Ta_6Si_4O_{26}$ par Shannon et Katz (1, 2) et des composés $Sr_3Ta_6Si_4O_{26}$, $K_6M_6Si_4O_{26}$ ($M = Nb, Ta$) récemment synthétisés au laboratoire (3) mettent en évidence une nouvelle famille de structures à tunnels de section pentagonale. Le "réseau hôte" de ces phases est caractérisé par l'existence de triples files d'octaèdres MO_6 parallèles à l'axe \bar{c} de la maille hexagonale et jointes entre elles par des groupements Si_2O_7 . Le remplacement, dans ces composés, des tétraèdres SiO_4 par des octaèdres MO_6 d'axe ternaire parallèle à \bar{c} devrait conduire à une structure apparentée. Les résultats établis par Evans et Katz (4) lors de l'étude structurale du siliconiobate $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ sont en accord avec ce point de vue. Nous pouvons en effet décrire le "réseau hôte" de cette phase comme résultant de l'empilement suivant \bar{c} de deux

types de feuillets de composition respective $[Nb_6Si_4O_{26}]$ et $[Nb_8O_{21}]$. Les premiers feuillets correspondent à l'enchaînement des polyèdres NbO_6 et SiO_4 de la manière décrite précédemment pour les composés $A_3M_6Si_4O_{26}$ et $K_6M_6Si_4O_{26}$, alors que les seconds sont constitués de blocs de six octaèdres notablement distordus, joints entre eux par les sommets et les arêtes, chaque bloc étant lié aux voisins par l'intermédiaire d'octaèdres NbO_6 d'axe ternaire parallèle à \bar{c} . Une telle description conduit à penser que la structure du siliconiobate $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ résulterait de l'intercroissance de deux structures limites: l'une de type $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ déjà connue, l'autre, hypothétique, correspondrait à la formulation $Ba_3Nb_8O_{21}$.

Le présent travail est donc relatif à la synthèse et à l'étude cristallographique de nouveaux oxydes ternaires de niobium $A_3(Nb_{8-x}M_x)O_{21}$ dans lesquels A est un ion de grande taille, potassium ou baryum, et

M un élément prenant facilement la coordination octaédrique ($M = \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$).

Méthodes Expérimentales

Les mélanges de départ utilisés pour la préparation des composés $A_3(\text{Nb}_{8-x}M_x)\text{O}_{21}$ sont obtenus à partir des carbonates K_2CO_3 et BaCO_3 , préalablement séchés à 200°C , et des oxydes Nb_2O_5 , TiO_2 , $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$), MO ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$) pris en proportions convenables. Ces mélanges sont intimement broyés dans un mortier d'agate puis chauffés en creuset de platine. Dans le cas du composé $\text{K}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ la réaction est effectuée à partir d'un mélange de KNbO_3 , Nb_2O_5 et niobium métallique dans un tube de platine scellé sous vide.

Un premier chauffage à 900°C entraîne la décomposition du carbonate, puis les mélanges sont placés à température croissante jusqu'à 1250°C pour le baryum et 1150°C pour le potassium. Chaque étape du traitement thermique est suivie d'une trempe à l'air, d'un broyage et d'un contrôle par diffraction X. Des recuits successifs ont lieu aux températures d'étude des systèmes 1250 et 1150°C .

Les produits obtenus se présentent sous forme de poudre très frittée, dont la couleur

dépend de la nature de l'oxyde $M_2\text{O}_3$ on MO associé à Nb_2O_5 . Ils ont été caractérisés par leurs diffractogrammes X enregistrés au moyen d'un goniomètre Philips pour la radiation $K\alpha\text{Cu}$. Afin d'éviter les phénomènes d'orientation qui peuvent être importants dans ces composés, des broyages prolongés ont été effectués sur les échantillons destinés à l'étude cristallographique.

Cette étude a été réalisée à partir des diffractogrammes de poudre suivant un programme d'affinement sur les intensités mis au point au laboratoire (5), les facteurs de diffusion des atomes neutres étant empruntés aux tables de Cromer et Waber (6) et corrigés du facteur de diffusion anormale. La recherche du groupe spatial a été effectuée par diffraction électronique à l'aide du microscope électronique Philips EM.200.

Résultats

Par action directe, à l'air, des oxydes métalliques TiO_2 , $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$) et MO ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$) sur le pentoxyde de niobium et le carbonate de potassium ou de baryum, douze nouvelles phases $A_3(\text{Nb}_{8-x}M_x)\text{O}_{21}$ dont la couleur varie suivant la nature de l'élément M , ont été isolées (Tableau I). Dans le cas des composés

TABLEAU I
COULEUR, PARAMÈTRES CRISTALLINS, ET DENSITÉS OBSERVÉS POUR LES COMPOSÉS $A_3(\text{Nb}_{8-x}M_x)\text{O}_{21}$

Composition	Couleur	a (Å) $\pm 0,004$	c (Å) $\pm 0,008$	V (Å) ³	d Observed (g/cm ³)	d Calculated (g/cm ³)
$\text{K}_3\text{Nb}_8\text{O}_{21}$	noir	9,153	12,066	875,4	4,55	4,54
$\text{K}_3(\text{Nb}_7\text{Ti})\text{O}_{21}$	blanc	9,107	12,011	862,6	4,42	4,43
$\text{K}_3(\text{Nb}_{7,5}\text{Cr}_{0,5})\text{O}_{21}$	vert	9,126	12,041	868,4	4,55	4,50
$\text{K}_3(\text{Nb}_{7,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{21}$	jaune	9,129	12,045	869,3	4,49	4,50
$\text{K}_3(\text{Nb}_{7,66}\text{Ni}_{0,33})\text{O}_{21}$	jaune	9,138	12,059	872,0	4,51	4,51
$\text{K}_3(\text{Nb}_{7,66}\text{Mg}_{0,33})\text{O}_{21}$	blanc	9,146	12,066	874,0	4,48	4,46
$\text{K}_3(\text{Nb}_{7,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_{21}$	blanc	9,145	12,072	874,3	4,50	4,51
$\text{Ba}_3(\text{Nb}_4\text{Ti}_4)\text{O}_{21}$	blanc	9,040	11,767	832,9	5,23	5,23
$\text{Ba}_3(\text{Nb}_6\text{Cr}_2)\text{O}_{21}$	vert	9,084	11,875	848,6	5,54	5,52
$\text{Ba}_3(\text{Nb}_6\text{Fe}_2)\text{O}_{21}$	brun	9,125	11,868	855,8	5,47	5,50
$\text{Ba}_3(\text{Nb}_{6,66}\text{Ni}_{1,33})\text{O}_{21}$	jaune	9,161	11,920	866,3	5,52	5,54
$\text{Ba}_3(\text{Nb}_{6,66}\text{Mg}_{1,33})\text{O}_{21}$	blanc	9,174	11,940	870,2	5,38	5,34
$\text{Ba}_3(\text{Nb}_{6,66}\text{Zn}_{1,33})\text{O}_{21}$	blanc	9,188	11,935	872,5	5,56	5,54

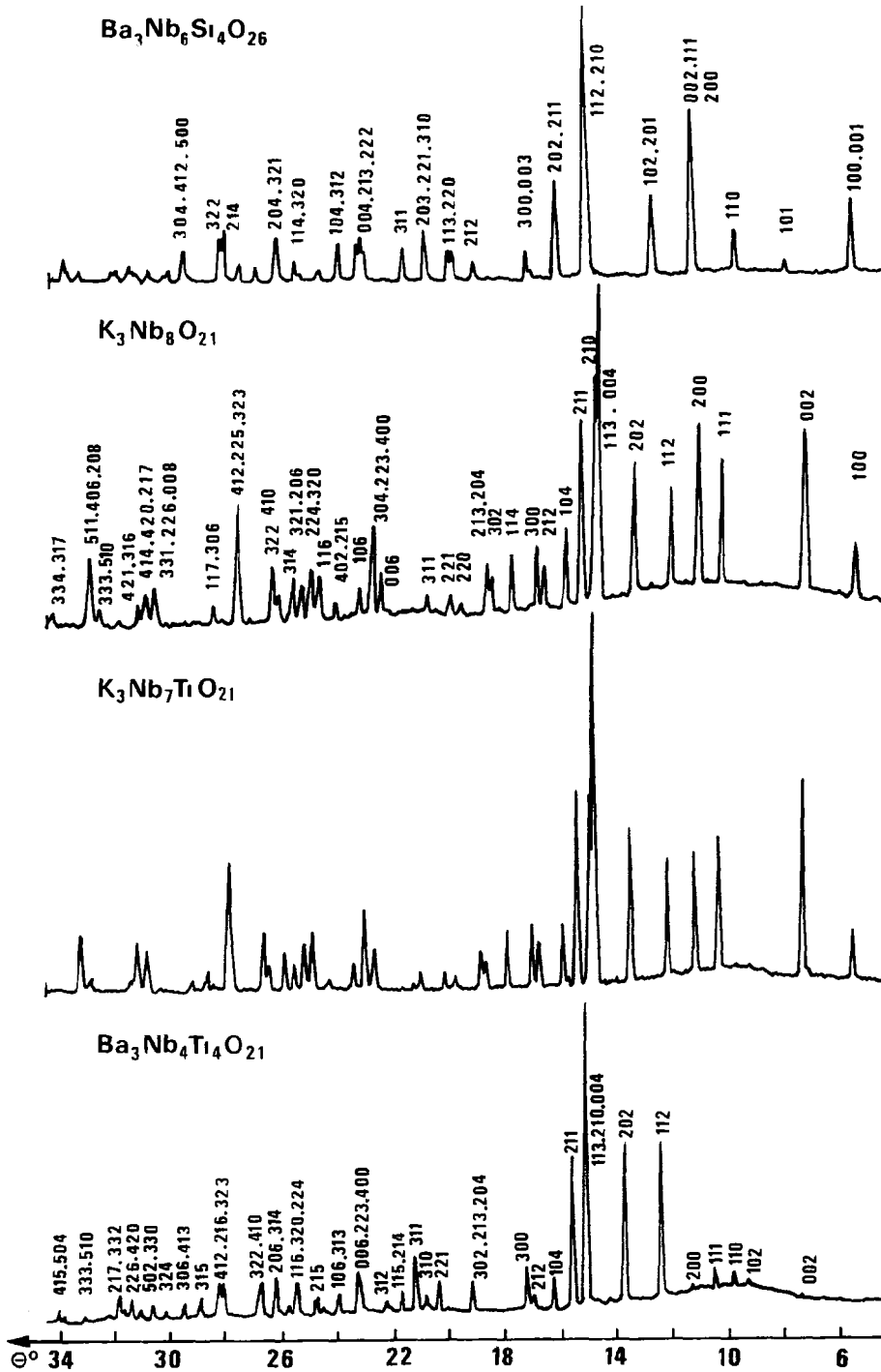


FIG. 1. Comparaison entre les diffractogrammes de $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$, $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$, et $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$

mettant en oeuvre le niobium aux degrés d'oxydation IV et V, seul l'oxyde $K_3Nb_8O_{21}$ de couleur noire, a pu être obtenu à l'état pur suivant le schéma réactionnel: $3KNbO_3 + 12/5 Nb_2O_5 + 1/5 Nb \rightarrow K_3(Nb^V_7Nb^{IV})O_{21}$. Les essais de synthèse du composé $Ba_3Nb_8O_{21}$, qui correspond à un taux de niobium IV relativement élevé, ont échoué.

Portées à des températures supérieures à $1300^\circ C$ dans le cas du baryum et $1150^\circ C$ dans le cas du potassium, les phases solides obtenues fondent de façon congruente et conduisent, après refroidissement lent, à l'obtention de plaquettes de forme hexagonale, difficilement exploitables par diffraction X. En l'absence, dans l'état actuel de nos recherches, de monocristaux de taille convenable, l'étude structurale des phases nouvelles ainsi isolées a été réalisée sur poudre.

La comparaison des diagrammes de diffraction X de nos composés (Fig. 1) avec ceux des siliconiobates $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ (4) et $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ (3) bien qu'indiquant une certaine analogie entre eux, ne permet pas d'établir une isotypie très nette. Une étude par diffraction électronique des microcristaux de $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$ et $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$ a donc été entreprise. Elle nous a permis de

mettre en évidence pour chacune de ces phases, une maille hexagonale de paramètre a voisin de celui observé pour $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ et $Ba_3Nb_6Si_4O_{26}$ mais de paramètre c très différent et proche de 12 \AA . En accord avec ces résultats, les diffractogrammes X de l'ensemble de nos composés, ont été indexés dans le système hexagonal avec les valeurs des paramètres cristallins données dans le Tableau I.

Les densités observées, mesurées à $25^\circ C$ par pycnométrie dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone impliquent deux motifs $A_3(Nb_{8-x}M_x)O_{21}$ par maille élémentaire.

Etude structurale des composés $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$ et $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$.

Afin de vérifier le modèle structural que l'on pouvait prévoir à partir des données cristallographiques de Evans et Katz (4) pour le siliconiobate $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$, les composés $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$ et $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$ ont été étudiés de façon plus approfondie.

L'exploitation des clichés de diffraction électronique de ces phases nous ayant permis de mettre en évidence une extinction systématique des réflexions ($h0l$) telles que $l = 2n + 1$, nous avons donc retenu, compte tenu

TABLEAU II

PARAMÈTRES ATOMIQUES DES COMPOSÉS $A_3(Nb_{8-x}M_x)O_{21}$ ($A = K, Ba; M = Nb, Ti$)^a

Atome		A	M ₁ (Nb, Ti) ^b	M ₂ (Nb, Ti) ^b	O ₁	O ₂	O ₃
Position		6(g)	12(k)	4(d)	6(g)	12(k)	24(l)
$K_3Nb_8O_{21}$	x	0,598 (2)	0,248 (2)	$\frac{1}{3}$	0,226 (3)	0,792 (2)	0,177 (2)
	y	0	0	$\frac{2}{3}$	0	0	0,494 (2)
	z	$\frac{1}{4}$	0,099 (1)	0	$\frac{1}{4}$	0,083 (2)	0,102 (1)
	B (\AA) ²	1,8 (5)	1,0 (1)	1,1 (2)	1,1 (8)	0,6 (8)	2,0 (6)
$K_3Nb_7TiO_{21}$	x	0,590 (2)	0,248 (1)	$\frac{1}{3}$	0,226 (3)	0,794 (2)	0,171 (2)
	y	0	0	$\frac{2}{3}$	0	0	0,495 (2)
	z	$\frac{1}{4}$	0,096 (2)	0	$\frac{1}{4}$	0,085 (2)	0,093 (1)
	B (\AA) ²	1,8 (4)	0,9 (5)	0,7 (2)	1,5 (7)	1,5 (7)	1,0 (5)
$Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$	x	0,596 (1)	0,244 (1)	$\frac{1}{3}$	0,238 (5)	0,795 (4)	0,173 (3)
	y	0	0	$\frac{2}{3}$	0	0	0,507 (4)
	z	$\frac{1}{4}$	0,093 (9)	0	$\frac{1}{4}$	0,086 (3)	0,107 (2)
	B (\AA) ²	0,7 (2)	1,1 (2)	1,0 (4)	0,7 (9)	0,8 (9)	2,9 (8)

^a Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

^b Répartition statistique.

TABLEAU III

 VALEURS DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR $K_3Nb_8O_{21}$

$h k . l$	I_o	I_c	$h k . l$	I_o	I_c	$h k . l$	I_o	I_c
10.0	8,1	10,5	33.1	12,2	12,2	43.4	2,0	1,6
00.2	28,8	28,7	22.6			10.10		
11.1	22,8	23,8	00.8			52.4		
20.0	30,8	27,7	41.4	18,0	18,6	11.10	3,7	4,0
11.2	21,0	23,9	42.0			51.6		
20.2	23,7	23,6	21.7			32.8		
11.3	100,0	100,0	42.1			22.9		
00.4			31.6			61.3		
21.0			10.8			20.10		
21.1	36,9	36,9	33.2	1,0	0,7			
10.4	14,0	13,6	42.2					
21.2	8,8	8,8	32.5					
30.0	14,9	13,8	33.3	20,3	20,8			
11.4	11,5	12,3	51.0					
30.2			51.1					
21.3	15,9	14,9	40.6					
20.4			20.8					
22.0	2,0	2,2	41.5					
22.1	3,4	3,3	42.3	1,3	0,8			
31.1	4,0	4,4	50.4	1,0	0,7			
22.2	2,0	2,0	51.2	4,0	4,0			
11.5			22.7					
00.6	8,8	8,8	33.4	8,1	7,2			
22.3			31.7					
30.4	19,0	20,9	32.6					
40.0			21.8					
10.6	5,4	6,2	51.3	1,3	1,7			
40.2	2,4	2,7	42.4					
21.5			41.6					
11.6			30.8	2,7	2,4			
22.4	25,2	27,6	60.2					
32.0			33.5					
32.1	8,2	9,1	11.9	1,7	1,9			
20.6			51.4					
31.4	13,6	11,5	52.1					
32.2	22,1	18,8	22.8	10,5	9,9			
41.0			32.7					
21.6			50.6					
41.2	42,0	36,3	31.8	12,5	12,2			
22.5			52.2					
32.3			43.3					
40.4			33.6					
31.5			52.3					
11.7	5,4	5,6	60.4					
30.6			61.0					
41.3	2,0	2,0	00.10					
50.0			61.1					
			42.6					
			40.8					

de leur parenté avec $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$, le groupe spatial $P6_3/mcm$. Des calculs d'intensité, portant sur les 50 premières réflexions visibles avec ou sans superposition, soit 102 à 110 hkl , ont été effectués en utilisant comme modèle de départ les positions atomiques suivantes :

	groupe $P6_3/mcm$	origine en $\bar{3}1m$.
A (K, Ba) en 6 (g):	$x 0 \frac{1}{4}$	O_I en 6 (g): $x 0 \frac{1}{4}$
Nb ou (Nb, Ti) en 12 (k):	$x 0 z$	O_I en 12 (k): $x 0 z$
Nb ou (Nb, Ti) en 4 (d):	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$	O_{III} en 24 (l): $x y z$.

Après plusieurs cycles d'affinement portant successivement sur les coordonnées numériques des atomes métalliques, puis des oxygènes et sur les facteurs d'agitation thermique, des valeurs minimales du facteur de confiance, calculé sur les intensités $R_I = \Sigma[I_o - I_c]/\Sigma I_o$ sont obtenues pour les paramètres atomiques donnés au Tableau II. Les valeurs ainsi obtenues, respectivement de 0,054 pour $K_3Nb_8O_{21}$, 0,068 pour $K_3Nb_7TiO_{21}$ et 0,056 pour $Ba_3Nb_4Ti_4O_{21}$ montrent le bon accord entre les intensités observées

et calculées comme en témoignent, à titre d'exemple, le Tableau III pour le niobate $K_3Nb_8O_{21}$.

Ces valeurs les plus faibles correspondent par ailleurs, dans le cas du titane, à une répartition statistique des ions niobium et titane sur les sites 12 (k) et 4 (d), une répartition

ordonnée de Nb et Ti entre ces deux types de sites entraînant une augmentation sensible du facteur de confiance. Ainsi pour $K_3Nb_7TiO_{21}$, une occupation totale des sites 12 (k) par le niobium conduit à un facteur R plus élevé et égal à 0,130.

Discussion

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Fig. 2 la structure de l'oxyde $K_3Nb_8O_{21}$. L'unité de base de cette structure est constituée par un bloc élémentaire de composition

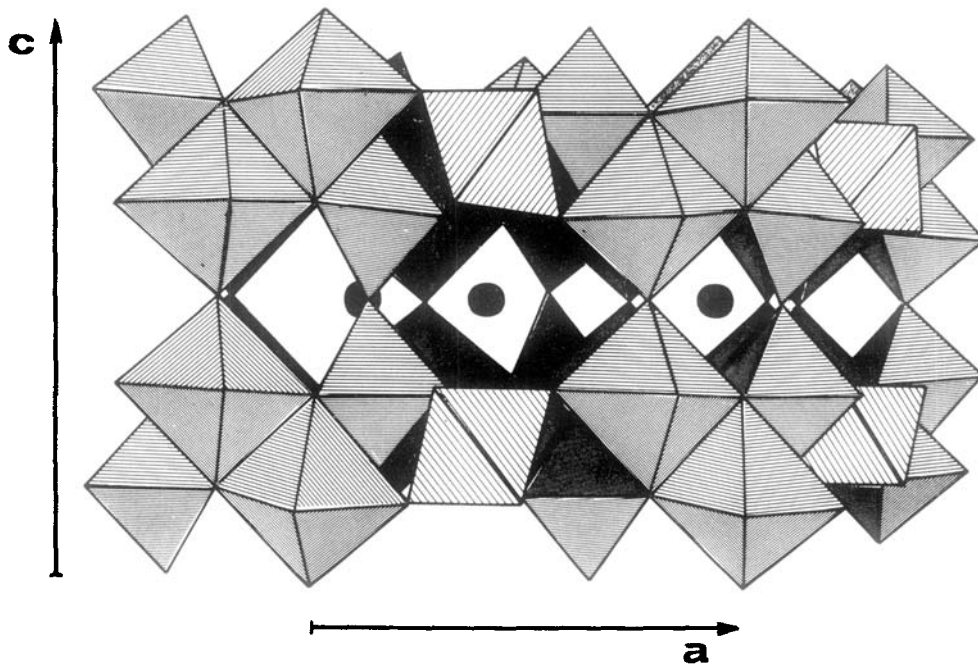
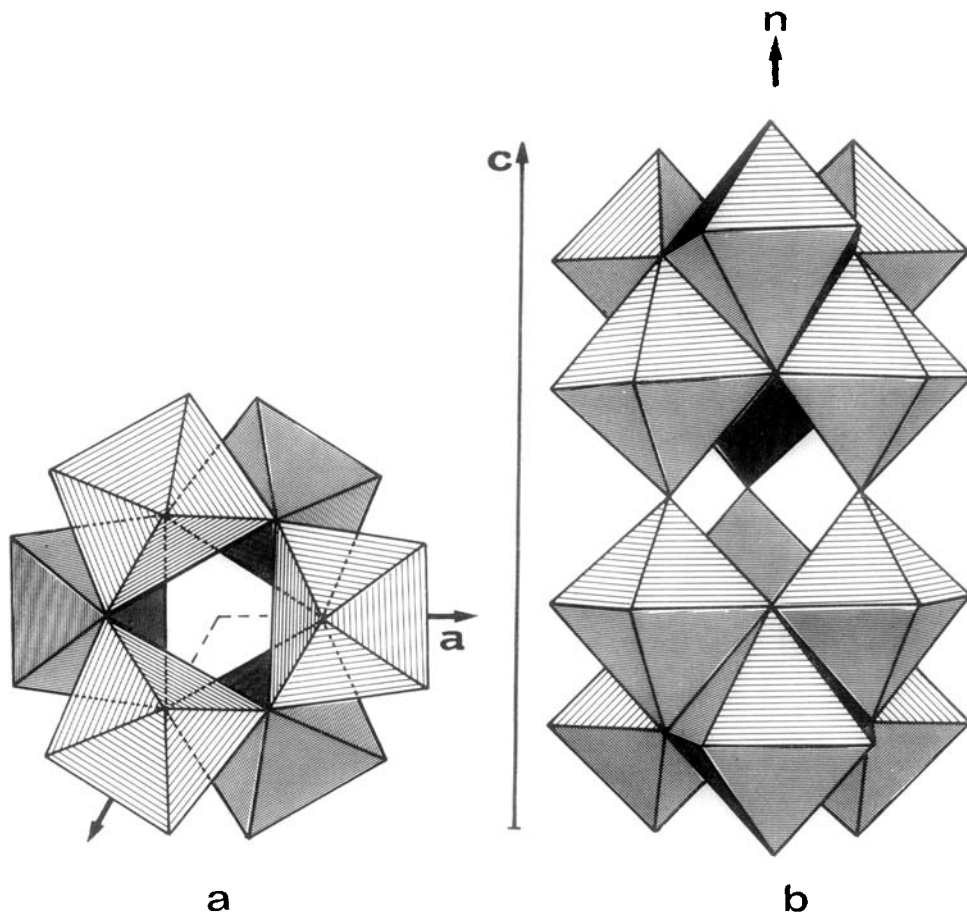


FIG. 2. Structure de $K_3Nb_8O_{21}$ vue en perspective.


 FIG. 3. a/ bloc élémentaire $[Nb_6O_{24}]$ b/ chaîne $[Nb_6O_{21}]_n$.

$[Nb_6O_{24}]$, formé de (3×2) octaédres joints entre eux par les arêtes et les sommets (Fig. 3a).

Chacun de ces blocs se développe suivant \bar{c} en formant des chaînes infinies $[Nb_6O_{21}]_n$ (Fig. 3b), associées latéralement entre elles par l'intermédiaire d'octaédres NbO_6 dont l'axe ternaire est parallèle à \bar{c} , constituant ainsi, parallèlement au plan (00.1) des couches de composition $[Nb_8O_{21}]_n$. La représentation d'une de ces couches, vue en projection sur le plan (00.1), est donnée Fig. 4. L'empilement de ces couches suivant \bar{c} , détermine des cages prismatiques dans lesquelles sont insérés les ions potassium. Les distances interatomiques et angles des trois composés étudiés sont rassemblés dans le Tableau IV. L'examen de ce tableau montre que les octaédres MO_6

appartenant aux blocs $[M_6O_{24}]$ (M en 12 (k)) sont notablement distordus (Fig. 5a); les distances $M-O$ pour ce type d'octaédres peuvent différer sensiblement de celles attendues d'après les rayons ioniques de Shannon et Prewitt (7). Les valeurs observées, comprises entre 1,84 et 2,22 Å sont voisines de celles obtenues dans les feuilletts de même type pour $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ (1,84–2,13 Å); elles sont aussi en bon accord avec celles présentées par les composés $KTiNbO_5$ (8) (1,69–2,32 Å) et $BaTi_4O_9$ (9) (1,77–2,32 Å) dont les structures sont également caractérisées par l'existence d'octaédres MO_6 ($M = Ti, Nb$ ou Ti) joints par les arêtes. Cette distorsion des octaédres MO_6 compense les contraintes qu'impose l'association de (3×2) octaédres par les côtés.

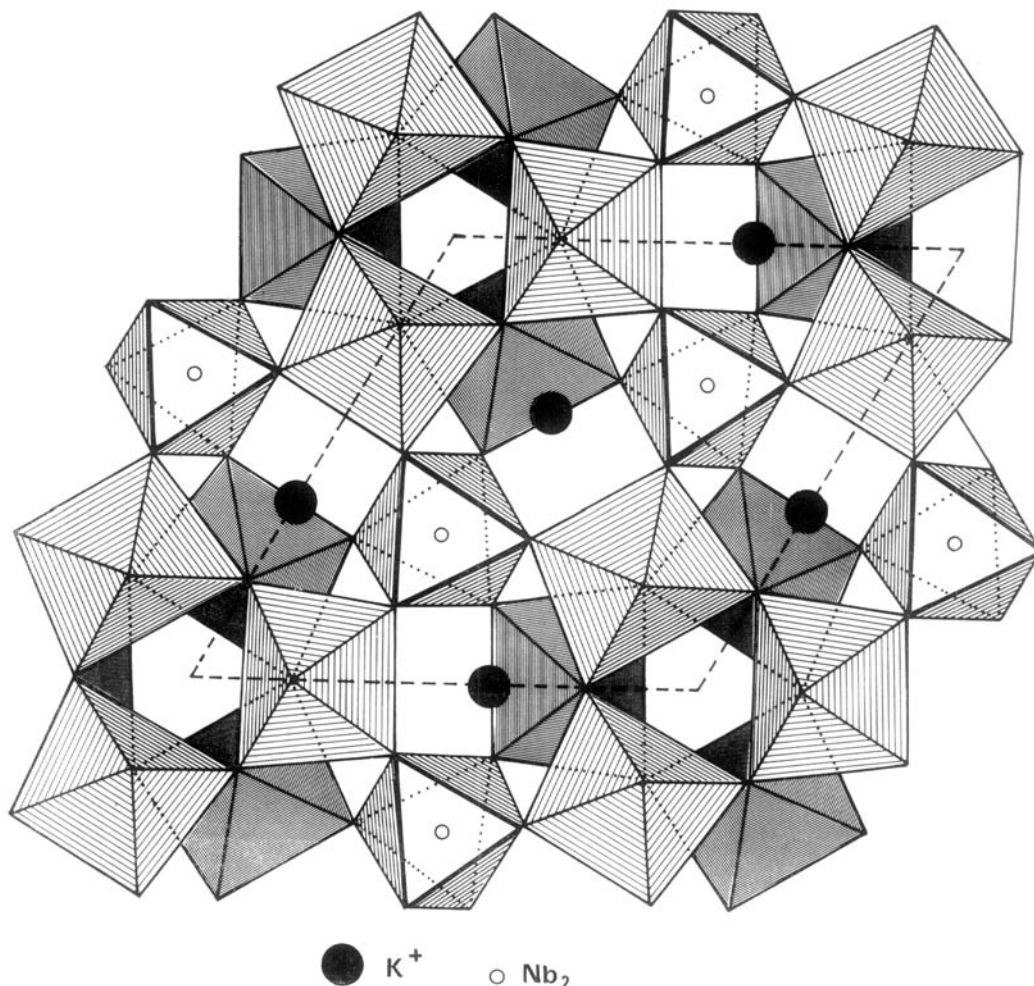


FIG. 4. Couche $[Nb_8O_{21}]_n$ vue en projection sur le plan (00.1).

Les octaèdres MO_6 pour lesquels M est en 4 (d) et qui assurent au sein des feuillets $[M_8O_{21}]_n$ la jonction entre les différents blocs $[M_6O_{24}]$ par mise en commun de leurs sommets, sont par contre plus réguliers (Fig. 5b); les distances $M-O$ comprises entre 1,89 et 1,95 Å sont en effet en bon accord avec les valeurs des rayons ioniques de Shannon et Prewitt. Les ions Ba^{2+} et K^+ présentent une coordinence 10 + 3 (Fig. 5c), dix oxygènes se situant aux sommets d'un prisme à base pentagonale, les trois autres étant localisés sur les normales aux faces de ce prisme. Les distances $K-O$ et $Ba-O$ qui varient de 2,6 à 3,4 Å sont assez proches de celles que l'on

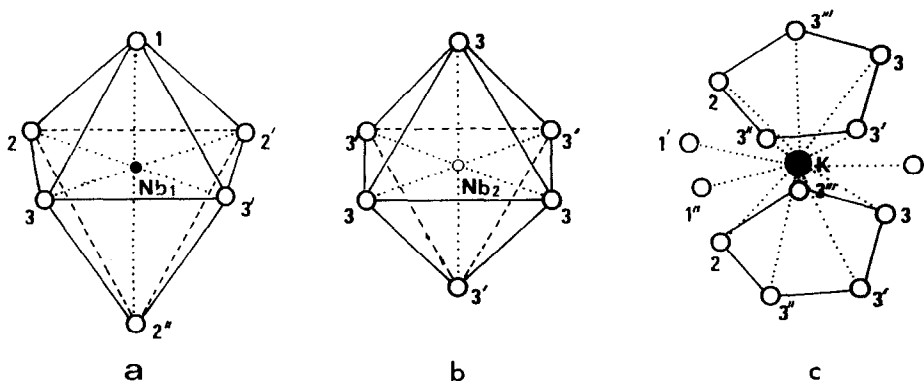
rencontre dans des structures apparentées: bronzes quadratiques K_xWO_3 (10) (distances $K-O$ comprise entre 2,8 et 3,4 Å) et siliconiobate $Ba_{6+x}Nb_{14}Si_4O_{47}$ (4) (distances $Ba-O$ variant de 2,6 à 3,4 Å).

L'examen de l'évolution structurale des composés $A_3M_8O_{21}$ (Tableau I) montre que pour un même élément A , le volume de la maille hexagonale augmente avec le rayon moyen des éléments M des sites octaédriques. Par contre, pour une taille moyenne identique de M , les dimensions de la maille sont plus petites dans le cas du baryum, malgré les valeurs très voisines du rayon des ions Ba^{2+} et K^+ . Il est possible que la charge positive

TABLEAU IV

 DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES O-M-O CALCULÉS POUR $K_3Nb_8O_{21}$, $K_3(Nb_7Ti)O_{21}$, ET $Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$

	$K_3Nb_8O_{21}$	$K_3(Nb_7Ti)O_{21}$	$Ba_3(Nb_4Ti_4)O_{21}$
Distance A-O (A = K, Ba) Å			
A-O ₍₁₎	3,40	3,31	3,24
A-O _{(1'),(1'')}	3,19	3,24	3,18
A-O ₍₂₎	2,69	2,71	2,64
A-O _{(3),(3')}	2,87	2,84	2,68
A-O _{(3''),(3''')}	3,14	3,25	3,16
Distance M ₍₁₎ -O (M ₁ = Nb, Ti) Å			
M ₍₁₎ -O ₍₁₎	1,84	1,86	1,84
M ₍₁₎ -O ₍₂₎	2,12	2,10	2,05
M ₍₁₎ -O _(2')	2,12	2,10	2,05
M ₍₁₎ -O _(2'')	2,22	2,21	2,14
M ₍₁₎ -O ₍₃₎	2,01	2,00	2,09
M ₍₁₎ -O _(3')	2,01	2,00	2,09
Distance M ₍₂₎ -O (M ₂ = Nb, Ti) Å			
M ₍₂₎ -O ₍₃₎	1,95	1,89	1,92
M ₍₂₎ -O _(3')	1,95	1,89	1,92
Angles O-M ₍₁₎ -O (degrés)			
O ₍₁₎ -M ₍₁₎ -O _{(2)-(2')}	91,2	89,7	91,4
O ₍₁₎ -M ₍₁₎ -O _{(3)-(3')}	93,5	95,5	87,0
O _(2'') -M ₍₁₎ -O _{(2)-(2')}	78,9	80,1	81,6
O _(2'') -M ₍₁₎ -O _{(3)-(3')}	97,8	96,2	101,4
O _{(2)-(2')} -M ₍₁₎ -O _{(3)-(3')}	84,5	86,5	88,4
O ₍₂₎ -M ₍₁₎ -O _(2')	102,1	101,5	102,7
O ₍₃₎ -M ₍₁₎ -O _(3')	88,4	84,9	80,4
Angles O-M ₍₂₎ -O (degrés)			
O ₍₃₎ -M ₍₂₎ -O ₍₃₎	84,4	88,5	81,6
O _(3') -M ₍₂₎ -O _(3')	84,4	88,5	81,6
O ₍₃₎ -M ₍₂₎ -O _(3')	90,7 et 100,8	88,3 et 94,4	98,5 et 98,3


 FIG. 5. Polyèdres de coordination des ions métalliques dans $K_3Nb_8O_{21}$.

portée par les ions M soit à l'origine de ce phénomène. Les composés du baryum sont en effet caractérisés par une charge positive portée par les ions M inférieure à celle qu'ils présentent dans le cas du potassium. Il pourrait en résulter une répulsion moins importante entre les ions positifs appartenant au même bloc élémentaire [M_6O_{24}].

La présence d'un taux important de niobium à l'état d'oxydation + 4 ne semble pas favorable à l'existence d'une telle structure. Une étude systématique de la substitution des éléments A et M , actuellement en cours, devrait permettre d'en déterminer les conditions de stabilité.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude, mettent en évidence une famille d'oxydes ternaires de formulation $A_3M_8O_{21}$ cristallisant suivant un nouveau type de structure en cages. Ils permettent d'envisager, par ailleurs, l'existence d'une nouvelle série de siliconiobates

qui résulteraient de l'intercroissance de deux structures: l'une à tunnels, de formule $A_3M_6Si_4O_{26}$, l'autre en cages, de type $A_3M_8O_{21}$. Les mécanismes de non stoechiométrie dans ces dernières phases feront l'objet d'une étude ultérieure.

Bibliographie

1. J. R. SHANNON ET L. KATZ, *Acta Crystallogr.* **B26**, 105 (1970).
2. J. R. SHANNON ET L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **1**, 399 (1970).
3. J. CHOISNET, N. NGUYEN, D. GROULT, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **8**, (1976) sous presse.
4. D. M. EVANS ET L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **8**, 150 (1973).
5. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Bull. Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci.* **61**, 473 (1975).
6. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **12**, 104 (1965).
7. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
8. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **17**, 623 (1964).
9. D. H. TEMPLETON ET C. H. DAUBEN, *J. Chem. Phys.* **32**, 1515 (1960).
10. A. MAGNELI, *Ark. Kemi.* **1**, 213 (1949).