

Sur de Nouveaux Germanates et Silicates de Type Bénitoïte

J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle
U.E.R. Sciences—Université de CAEN—14 France*

Received May 25, 1971

Five new "benitoïte" type germanates: $ATaGe_3O_9$ ($A = K, Rb, Tl$), $RbNbGe_3O_9$, $BaSnGe_3O_9$, and the silicate $BaSnSi_3O_9$, were synthesized. Solid solutions $A(Ta_{1-x}Nb_x)Ge_3O_9$, $ATa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ ($A = K, Rb, Tl$) and $BaSn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$, were also studied. Positions of atoms in the hexagonal cell were determined from intensity of X-ray powder diffraction patterns.

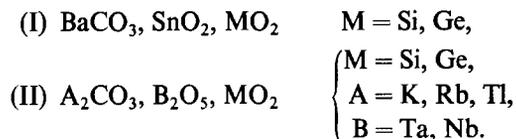
Introduction

Les silicates et germanates dont la structure est constituée d'anneaux M_3O_9 ($M = Si$ ou Ge) sont essentiellement des composés naturels, comme par exemple, la bénitoïte $BaTiSi_3O_9$, la wadéïte $K_2ZrSi_3O_9$, la catapléïte $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$. Les seuls silicates isostructuraux de la bénitoïte $BaTiSi_3O_9$, connus jusqu'à maintenant sont la pabstite $BaTi_{0.23}Sn_{0.77}Si_3O_9$, $BaSnSi_3O_9$, obtenu par synthèse hydrothermale par Gross, Wainwright, et Evans (1), et $BaZrSi_3O_9$, étudié récemment par Blasse et Brill (2). Le germanate $BaTiGe_3O_9$ (3) obtenu par action directe des oxydes a été étudié par Robbins et Levin (4). Ces derniers auteurs mettent en évidence deux formes: une forme haute température stable entre $1130^\circ C$ et $1250^\circ C$ de type bénitoïte et une forme basse température apparentée à celle de la bénitoïte. De plus, les germanates AGe_4O_9 , pour lesquels $A = Ba, Sr, Pb$ isolés par Robbins et Levin (4) présentent une structure dérivée de celle de la bénitoïte.

Il nous a semblé intéressant d'étudier la synthèse et la structure d'oxydes ternaires de type bénitoïte ABM_3O_9 , dans lesquels l'élément M est soit le silicium, soit le germanium, l'élément A un élément monovalent ou bivalent de grande taille (baryum, potassium, rubidium, thallium) et l'élément B un élément de plus petite taille susceptible de prendre facilement la coordinence octaédrique (étain, titane, tantale, niobium).

Méthode Experimentale

Les mélanges de départ utilisés pour la préparation des composés ABM_3O_9 , sont les suivants:



Ces mélanges ont été intimement broyés en mortier d'agate puis chauffés à l'air soit en creusets de platine, soit en nacelles de pythagoras. Les mélanges (I) sont chauffés à des températures variant de $1100^\circ C$ à $1330^\circ C$. Dans ces conditions, on vérifie qu'il y a conservation rigoureuse de la masse, au départ de CO_2 près.

L'étude des réactions à partir des mélanges (II) est plus délicate. Dès $900^\circ C$, la volatilité de l'oxyde A_2O entraîne une légère perte de masse, de l'ordre de 2 à 5% en masse. Nous avons donc opéré en présence d'un faible excès des carbonates A_2CO_3 . Ces mélanges subissent un préchauffage à $550^\circ C$, puis sont chauffés progressivement depuis cette température, jusqu'à une température dont la valeur comprise entre $920^\circ C$ et $1140^\circ C$, dépend de la nature des éléments A, B , et M (voir Fig. 1).

Resultats

Mise en évidence de cinq nouvelles phases de type bénitoïte

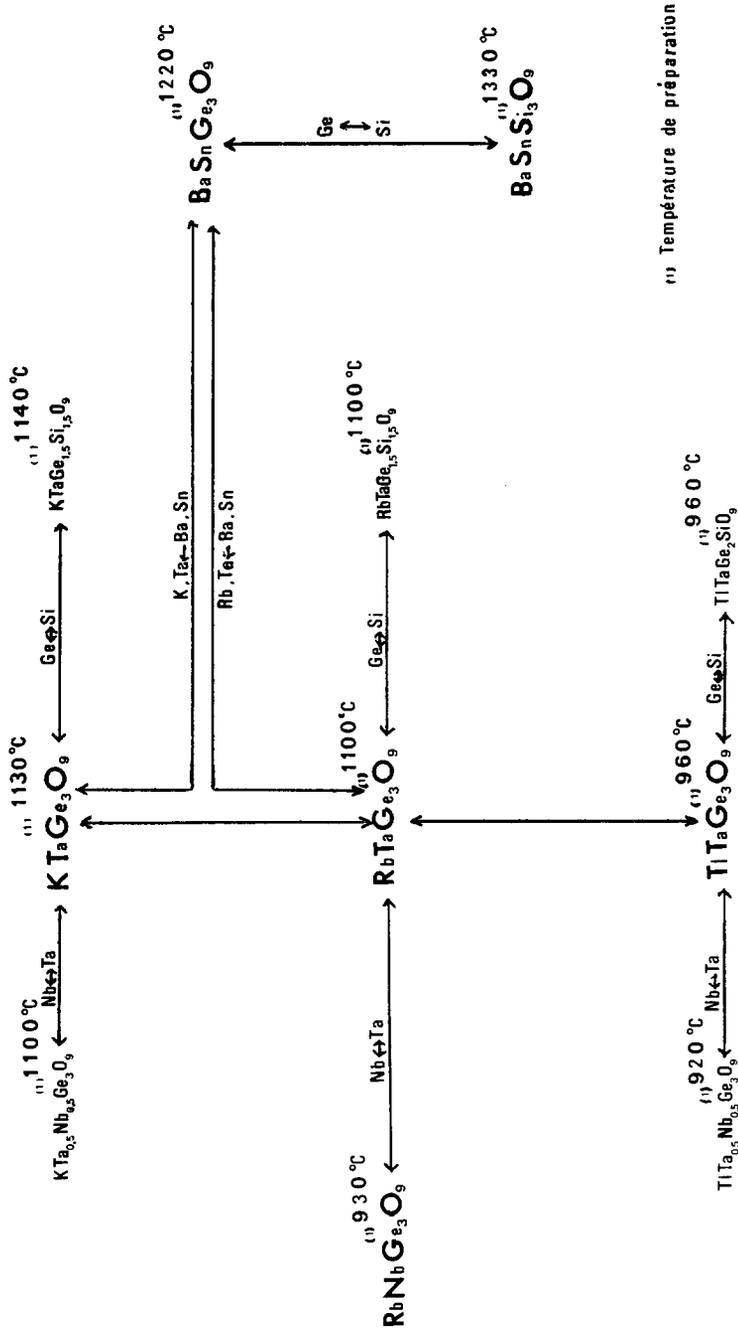
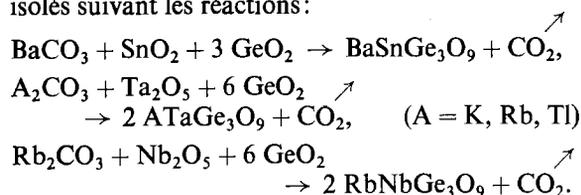


FIG. 1. Tableau récapitulatif des nouvelles phases de type "bénitoïte".

Germanates. Par action directe des oxydes et des carbonates, cinq germanates de type bénitoïte ont été isolés suivant les réactions :



Silicates. Dans le cas des silicates, nous avons préparé de façon quantitative par action directe des oxydes SnO_2 , SiO_2 , et du carbonate BaCO_3 , le silicate $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$, déjà obtenu précédemment par synthèse hydrothermale (I).

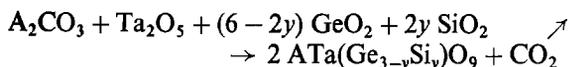
Par contre, nous n'avons jamais observé la formation d'autres silicates de type bénitoïte, quelles que soient les conditions de température. C'est pourquoi, nous avons étudié la substitution du

TABLEAU I
dhk.l OBSERVÉES ET CALCULÉES DES GERMANATES $\text{RbTaGe}_3\text{O}_9$, $\text{RbNbGe}_3\text{O}_9$, $\text{TlTaGe}_3\text{O}_9$

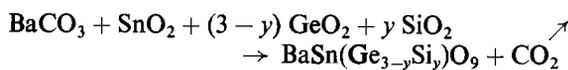
h k.l	$\text{RbTaGe}_3\text{O}_9$		$\text{RbNbGe}_3\text{O}_9$		$\text{TlTaGe}_3\text{O}_9$		h k.l	
	d (obs)	d (calc)	d (obs)	d (calc)	d (obs)	d (calc)		
1 0.0	6.103	6.098	6.079	6.091	6.102	6.093	1 0.0	
0 0.2	n. obs	5.058	n. obs	5.066	5.065	5.062	0 0.2	
1 0.2	3.890	3.893	3.890	3.895	3.898	3.894	1 0.2	
1 1.0	3.520	3.521	3.520	3.517	3.521	3.518	1 1.0	
1 1.1	3.324	3.325	3.321	3.322	3.325	3.323	1 1.1	
2 0.0	3.050	3.049	3.046	3.045	3.049	3.047	2 0.0	
1 1.2	2.890	2.889	2.888	2.889	2.889	2.889	1 1.2	
2 0.2	2.613	2.611	2.612	2.610	2.611	2.610	2 0.2	
0 0.4	2.529	2.529	2.535	2.533	2.531	2.531	0 0.4	
1 1.3	2.434	2.435	n. obs	2.436	n. obs	2.435	1 1.3	
1 0.4	2.336	2.336	2.337	2.339	2.336	2.337	1 0.4	
2 1.0	2.304 ₇	2.304 ₀	2.304	2.302	2.304 ₀	2.303 ₁	2 1.0	
2 1.1	2.246 ₆	2.247 ₁	2.247	2.245	2.246 ₅	2.245 ₇	2 1.1	
2 1.2	2.096 ₉	2.097 ₂	2.094	2.096	2.096 ₀	2.096 ₃	2 1.2	
1 1.4	2.054 ₃	2.054 ₀	2.054	2.055	2.054 ₃	2.054 ₅	1 1.4	
3 0.0	2.032 ₄	2.032 ₆	2.031	2.030	2.030 ₇	2.031 ₁	3 0.0	
2 0.4	1.946 ₅	1.946 ₅	1.948	1.947	1.946 ₂	1.946 ₈	2 0.4	
2 1.3	1.902 ₆	1.902 ₇	1.904	1.902	1.901 ₃	1.902 ₃	2 1.3	
3 0.2	1.885 ₆	1.886 ₀	1.886	1.885	1.885 ₅	1.885 ₅	3 0.2	
2 2.0	1.758	1.760 ₃	1.758	1.758	1.758	1.759 ₀	2 2.0	
1 1.5		1.754 ₂		1.756		1.754 ₉	1 1.5	
2 2.1	n. obs	1.734 ₂	1.733	1.732	n. obs	1.733 ₀	2 2.1	
2 1.4	1.703 ₀	1.703 ₅	1.704 ₂	1.703 ₆	1.703 ₀	1.703 ₄	2 1.4	
3 1.0	1.690 ₈	1.691 ₂	1.689	1.689 ₃	1.689	1.690 ₀	3 1.0	
0 0.6	n. obs	1.686 ₁		1.688 ₇		1.687 ₃	0 0.6	
3 1.1	1.666	1.668 ₀	1.665	1.666 ₃	1.667 ₀	1.666 ₉	3 1.1	
2 2.2		1.662 ₅		1.661 ₁		1.661 ₉	1.661 ₅	2 2.2
1 0.6	1.625 ₂	1.625 ₀	1.627 ₃	1.627 ₃	1.625 ₃	1.626 ₁	1 0.6	
3 1.2	1.603 ₄	1.603 ₉	1.602 ₉	1.602 ₅	1.603 ₄	1.603 ₀	3 1.2	
3 0.4	1.584 ₃	1.584 ₃	1.583 ₃	1.584 ₂	1.584 ₂	1.584 ₁	3 0.4	
2 2.3	1.560 ₈	1.560 ₄	n. obs	1.559 ₆	n. obs	1.559 ₈	2 2.3	
4 0.0	n. obs	1.524 ₄	1.521	1.522 ₇	1.521	1.523 ₃	4 0.0	
1 1.6	1.520 ₇	1.520 ₆		1.522 ₃		1.521 ₄	1.521 ₄	1 1.6
2 1.5		1.520 ₅		1.521 ₁		1.520 ₇	1.520 ₇	2 1.5
3 1.3	1.512 ₂	1.511 ₇	1.511 ₉	1.510 ₈	1.511 ₈	1.511 ₁	3 1.3	
2 0.6	1.475 ₄	1.475 ₄	1.477 ₁	1.476 ₈	1.475 ₈	1.476 ₁	2 0.6	
4 0.2	1.459 ₂	1.459 ₆	1.458 ₄	1.458 ₂	1.458 ₀	1.458 ₇	4 0.2	
2 2.4	1.444 ₆	1.444 ₈	1.445 ₀	1.444 ₄	1.443 ₈	1.444 ₄	2 2.4	
3 1.4	1.405 ₀	1.405 ₈	1.405 ₁	1.405 ₄	1.406 ₀	1.405 ₅	3 1.4	
3 2.0	n. obs	1.398 ₉	n. obs	1.397 ₃	1.397 ₇	1.397 ₉	3 2.0	
3 2.1	1.385 ₁	1.385 ₇	n. obs	1.384 ₂	1.384 ₆	1.384 ₈	3 2.1	

germanium par le silicium dans les composés ATaGe₃O₉ et BaSnGe₃O₉.

Solutions Solides. Deux familles de solutions solides ont été obtenues suivant les réactions :



avec $0 \leq y \leq 1.50$ pour A = K, Rb,
 $0 \leq y \leq 1$ pour A = Tl.



avec $0 \leq y \leq 3$.

A la différence des composés ATa(Ge_{3-y}Si_y)O₉, les composés BaSn(Ge_{3-y}Si_y)O₉ présentent une substitution complète du germanium par le silicium.

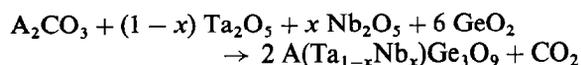
La faible réactivité de la silice nécessitant une augmentation de la température, ainsi que de la

TABLEAU II
dhk·l OBSERVÉES ET CALCULÉES DES COMPOSÉS KTaGe₃O₉ ET BaSnSi₃O₉

KTaGe ₃ O ₉			BaSnSi ₃ O ₉		
<i>h k·l</i>	<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (calc)	<i>h k·l</i>	<i>d</i> (obs)	<i>d</i> (calc)
1 0·0	6.045	6.038	1 0·0	5.828	5.826
0 0·2	5.078	5.072	0 0·2	4.913	4.919
1 0·2	3.883	3.883	1 0·2	3.754	3.759
1 1·0	3.485	3.486	1 1·0	3.363	3.364
1 1·1	3.295	3.297	1 1·1	3.182	3.183
2 0·0	3.017	3.019	2 0·0	2.913	2.913
1 1·2	2.873	2.873	1 1·2	2.776	2.777
2 0·2	2.593	2.594	2 0·2	2.507 ₄	2.506 ₇
0 0·4	2.536	2.536	0 0·4	2.459 ₅	2.459 ₅
1 1·3	2.429	2.427	1 1·3	2.349 ₀	2.348 ₂
1 0·4	2.336	2.338	1 0·4	2.265 ₆	2.265 ₉
2 1·0	2.281 ₆	2.281 ₉	2 1·0	2.202 ₅	2.202 ₃
2 1·1	2.226 ₄	2.226 ₅	2 1·1	2.149 ₃	2.149 ₁
2 1·2	2.081 ₃	2.081 ₂	2 1·2	2.010 ₂	2.010 ₀
1 1·4	2.050 ₈	2.050 ₇	1 1·4	1.986 ₀	1.985 ₄
3 0·0	2.012 ₇	2.012 ₆	3 0·0	1.941 ₄	1.942 ₂
2 0·4	1.941 ₈	1.941 ₆	2 0·4	1.879 ₀	1.879 ₃
2 1·3	1.891 ₅	1.891 ₆	2 1·3	1.828 ₇	1.828 ₃
3 0·2	1.871 ₀	1.870 ₇	3 0·2	1.806 ₃	1.806 ₅
1 1·5	1.753 ₃	1.753 ₅	1 1·5	n. obs	1.698 ₄
2 2·0	1.743 ₃	1.743 ₀	2 2·0	1.682 ₂	1.682 ₀
2 2·1	n. obs	1.717 ₈	2 2·1	n. obs	1.657 ₉
2 1·4	1.696 ₆	1.696 ₄	2 1·4	1.641	1.640 ₇
0 0·6	n. obs	1.690 ₇	0 0·6		1.639 ₇
3 1·0	1.674 ₉	1.674 ₆	3 1·0	1.616 ₈	1.616 ₀
3 1·1	1.651	1.652 ₃	3 1·1	1.592	1.594 ₆
2 2·2		1.648 ₄	2 2·2		1.591 ₅
1 0·6	1.627 ₈	1.628 ₁	1 0·6	1.579 ₀	1.578 ₄
3 1·2	1.590 ₂	1.590 ₂	3 1·2	1.535 ₀	1.535 ₃
3 0·4	1.576 ₃	1.576 ₅	3 0·4	1.524 ₄	1.524 ₃
2 2·3	1.549 ₄	1.549 ₃	2 2·3	1.495 ₇	1.496 ₆
1 1·6	1.520	1.521 ₂	1 1·6	1.474 ₇	1.473 ₉
2 1·5		1.516 ₃	2 1·5	n. obs	1.467 ₃
4 0·0	1.510 ₂	1.509 ₅	4 0·0	1.456 ₃	1.456 ₇
3 1·3	1.500 ₃	1.500 ₇	3 1·3	1.450 ₂	1.449 ₃
2 0·6	1.475 ₄	1.475 ₁	2 0·6	1.429 ₈	1.428 ₉
4 0·2	1.446 ₆	1.446 ₈	4 0·2	1.397 ₀	1.396 ₇
2 2·4	1.436 ₃	1.436 ₄	2 2·4	1.388 ₉	1.388 ₄
3 1·4	1.397 ₄	1.397 ₇	3 1·4	1.351 ₄	1.350 ₆
3 2·0	1.385 ₂	1.385 ₃	3 2·0	1.337 ₂	1.336 ₇
3 2·1	1.372 ₁	1.372 ₅	3 2·1	n. obs	1.324 ₆

durée des recuits, les phases de type bénitoïte $ATa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$, plus riches en silicium ($y > 1.50$) n'ont pu être obtenues en raison de la formation facile de verres. Ceci n'exclue pas l'existence de composés $ATaSi_3O_9$, probable du point de vue structural, mais dont l'obtention doit dépendre principalement des méthodes de préparation.

De la même façon, l'étude de la substitution du tantale par le niobium dans les germanates $ATaGe_3O_9$, a permis de mettre en évidence les solutions solides $A(Ta_{1-x}Nb_x)Ge_3O_9$, obtenues suivant les réactions:



avec $0 < x < 0.50$ pour $A = K, Tl$,
 $0 < x < 1$ pour $A = Rb$.

Là également, la formation plus facile de verres dans le cas des composés du potassium et du thallium, empêche la formation des phases de type bénitoïte plus riches en niobium ($x > 0.50$).

L'ensemble des résultats concernant les nouvelles phases synthétisées au cours de ce travail ainsi que les composés étudiés précédemment au laboratoire (5, 6) sont résumés dans la Fig. 1.

Etude Cristallographique

L'isotypie de ces composés avec la bénitoïte a permis d'indexer leurs diffractogrammes dans le

système hexagonal. Les Tableaux I et II donnent les distances interréticulaires observées et calculées pour les composés $ATaGe_3O_9$ ($A = K, Rb, Tl$), $RbNbGe_3O_9$, et $BaSnSi_3O_9$. L'évolution des paramètres de la maille hexagonale dans le cas des solutions solides $ATa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$, $BaSn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$, et $A(Ta_{1-x}Nb_x)Ge_3O_9$, est résumée dans les Tableaux III et IV.

L'examen de ces Tableaux appelle plusieurs remarques:

—Pour un même composé $AB(Ge_{3-y}Si_y)O_9$, les paramètres a et c diminuent lorsque la teneur y en silicium augmente. Ceci est dû au remplacement du germanium par le silicium, de plus petite taille.

—Les paramètres des composés $A(Ta_{1-x}Nb_x)Ge_3O_9$, par contre, évoluent peu en fonction de la teneur x en niobium, en raison de la grande similitude de taille des éléments tantale et niobium.

—L'examen de l'évolution des paramètres des composés $ATa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ ou des composés $A(Ta_{1-x}Nb_x)Ge_3O_9$, en fonction de la nature de l'élément A , montre que le paramètre c évolue peu, alors que le paramètre a croît quand la taille de l'élément A augmente: $a_K < a_{Rb} \simeq a_{Tl}$.

Afin de confirmer l'isotypie de ces composés avec la bénitoïte, nous avons étudié la structure des germanates $ATaGe_3O_9$ ($A = K, Rb, Tl$), $RbNbGe_3O_9$, et $BaSnGe_3O_9$, et celle du silicate

TABLEAU III

PARAMÈTRES a ET $c \pm 0.005 \text{ \AA}$ DES COMPOSÉS $ATa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ ET $BaSn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$

y	$KTa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$	$RbTa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$	$TlTa(Ge_{3-y}Si_y)O_9$	$BaSn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$
0	$a = 6.97_2$ $c = 10.14_4$	$a = 7.04_1$ $c = 10.11_6$	$a = 7.03_6$ $c = 10.12_4$	$a = 6.89_4$ $c = 10.23_3$
0.50	$a = 6.94_1$ $c = 10.09_4$	$a = 7.01_5$ $c = 10.07_4$	$a = 7.01_3$ $c = 10.08_8$	$a = 6.87_1$ $c = 10.17_2$
1	$a = 6.90_3$ $c = 10.03_2$	$a = 6.98_0$ $c = 10.02_4$	$a = 6.99_1$ $c = 10.04_6$	$a = 6.83_8$ $c = 10.12_0$
1.50	$a = 6.87_6$ $c = 9.97_0$	$a = 6.92_9$ $c = 9.95_4$	—	$a = 6.79_8$ $c = 10.01_3$
2	—	—	—	$a = 6.77_5$ $c = 9.97_1$
2.50	—	—	—	$a = 6.75_1$ $c = 9.89_0$
3	—	—	—	$a = 6.72_8$ $c = 9.83_8$

TABLEAU IV
PARAMÈTRES a ET $c \pm 0.005 \text{ \AA}$ DES COMPOSÉS $A(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Ge}_3\text{O}_9$

x	$\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Ge}_3\text{O}_9$	$\text{Rb}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Ge}_3\text{O}_9$	$\text{Tl}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Ge}_3\text{O}_9$
0	$a = 6.97_2$ $c = 10.14_4$	$a = 7.04_1$ $c = 10.11_6$	$a = 7.03_6$ $c = 10.12_4$
0.25	$a = 6.97_0$ $c = 10.14_4$	$a = 7.04_1$ $c = 10.12_0$	$a = 7.03_2$ $c = 10.12_0$
0.50	$a = 6.96_2$ $c = 10.14_5$	$a = 7.04_3$ $c = 10.12_2$	$a = 7.02_7$ $c = 10.11_7$
0.75	—	$a = 7.04_0$ $c = 10.12_8$	—
1	—	$a = 7.03_8$ $c = 10.13_2$	—

$\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$, à partir des intensités des raies de diffraction sur poudre.

L'existence de la seule condition d'extinction systématique pour les réflexions ($h0l$) avec $l = 2n + 1$, conduit au groupe spatial $D_{3h}^2 - P\bar{6}c2$.

L'isotypie de ces composés avec la bénomite permet de retenir comme modèle de départ les positions atomiques suivantes :

Groupe spatial $P\bar{6}c2$ —Origine en 312

2K ou Rb ou Tl ou Ba:	en 2(e)	$2/3 \ 1/3 \ 0; \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2$
2Ta ou Nb ou Sn:	en 2(c)	$1/3 \ 2/3 \ 0; \ 1/3 \ 2/3 \ 1/2$
6 Ge ou Si:	en 6(k)	$x \ y \ 1/4$
6 O:	en 6(k)	$x \ y \ 1/4$
12 O:	en 12(l)	$x \ y \ z$

Les calculs des facteurs de structure ont été effectués avec les facteurs d'agitation thermique suivants $B (\text{Å}^2)$:

$$\left. \begin{array}{l} \text{K, Rb, Tl, Ba} \\ \text{Ta, Nb, Sn} \end{array} \right\} B = 1 \quad \begin{array}{l} \text{Ge, O} \rightarrow B = 0.6 \\ \text{Si} \rightarrow B = 0.4 \end{array}$$

Les valeurs des coordonnées x, y, z variables [Si 6(k) ou Ge 6(k), O 6(k) et O 12(l)] sont résumées dans le Tableau V.

Le Tableau VI donne à titre d'exemple les intensités observées et calculées pour le composé $\text{TlTaGe}_3\text{O}_9$. Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas des germanates $\text{RbTaGe}_3\text{O}_9$, KTaGe_3O_9 , $\text{RbNbGe}_3\text{O}_9$, et du silicate $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$. Les facteurs de reliabilité obtenus sur les intensités et sur les facteurs de structure, pour l'ensemble des nouveaux composés étudiés (Tableau VII) montrent le bon accord entre les valeurs observées et calculées.

TABLEAU V
POSITIONS DES ATOMES DE GERMANIUM, DE SILICIUM ET D'OXYGÈNE

Atomes	6(k)	Ge ou Si	6(k)	O	12(l)	O	
coordonnées	x	y	x	y	x	y	z
KTaGe_3O_9	0.07 ₂	0.29 ₂	0.25 ₅	0.19 ₅	0.09 ₈	0.44 ₀	0.11 ₀
$\text{RbTaGe}_3\text{O}_9$	0.07 ₁	0.28 ₉	0.25 ₃	0.19 ₃	0.10 ₅	0.45 ₀	0.11 ₅
$\text{RbNbGe}_3\text{O}_9$	0.07 ₁	0.28 ₉	0.25 ₃	0.19 ₃	0.09 ₈	0.44 ₀	0.11 ₀
$\text{TlTaGe}_3\text{O}_9$	0.07 ₁	0.28 ₉	0.25 ₃	0.19 ₃	0.09 ₈	0.44 ₀	0.11 ₀
$\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$	0.07 ₂	0.29 ₅	0.25 ₈	0.19 ₇	0.09 ₀	0.43 ₉	0.10 ₉
$\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$	0.07 ₀	0.28 ₅	0.25 ₀	0.19 ₁	0.08 ₇	0.42 ₄	0.10 ₉

TABLEAU VI
COMPARAISON DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES $\text{TiTaGe}_3\text{O}_9$

$h\ k\ l$	I_o	I_c	$h\ k\ l$	I_o	I_c
1 0·0	17.8	18.7	4 0·4	16.5	14.6
0 0·2	2.5	1.5	3 0·6		
1 0·2	72.6	73.8	3 1·5		
1 1·0	21.6	18.6	3 2·3		
1 1·1	12.4	13.5	4 1·2		
2 0·0	30.1	23.8	0 0·8	2.2	2.2
1 1·2	100	85.8	1 0·8	1	1.5
2 0·2	2.5	3	4 1·3		
0 0·4	15.3	15	2 1·7	1.5	2.7
1 1·3	n. obs	0.7	3 2·4		
1 0·4	1.9	1.2	5 0·0	3.3	3.3
2 1·0	10.7	11.6	2 2·6		
2 1·1	5.7	6	3 1·6	2.7	3.1
2 1·2	7.1	6.1	1 1·8	3.9	4.5
1 1·4	14.4	12.8	5 0·2	0.5	0.5
3 0·0	12.9	11.6	4 1·4	5.9	5.8
2 0·4	13.7	14.4	3 3·0		
2 1·3	3.5	3.5	2 0·8	1.8	2.1
3 0·2	13.7	13.8	3 3·1		
2 2·0	7	7.2	4 2·0	1.5	1.7
1 1·5			3 2·5		
2 2·1	n. obs	0	4 2·1	4.1	3.7
2 1·4	11.4	11.3	3 3·2		
3 1·0	1.3	1.4	4 0·6	1	1.2
0 0·6			4 2·2		
3 1·1	10.2	11.5	2 2·7	3.5	4.2
2 2·2			4 1·5		
1 0·6			5.1		
3 1·2	9.5	9.9	3 3·3	2.5	3
3 0·4	8.3	9	3 1·7		
2 2·3	n. obs	0.1	5 0·4	2.5	3
4 0·0	11.4	13.5	5 1·0		
1 1·6			4 2·3		
2 1·5			5 1·1		
3 1·3	5.7	4.2	3 2·6	4	4.7
2 0·6	0.6	0.8	3 0·8		
4 0·2	3.8	3.9	1 1·9	1.3	1.3
2 2·4	8.3	8.2	5 1·2		
3 1·4	0.5	0.7	3 3·4	4.7	4.7
3 2·0	1.5	2.3	4 2·4		
3 2·1			4 1·6		
2 1·6	0.5	1.4	5 1·3	1.6	2.1
3 2·2	3.2	2.7	2 2·8		
1 1·7	0.5	0.8	6 0·0	1.5	1.4
4 1·0	6.3	6	3 3·5		
2 2·5			3 1·8		
4 1·1			0 0·10		
	1.6	1.9	2 1·9		

TABLEAU VII
FACTEURS DE RELIABILITÉ R_I ET R_F

Composés	$R_I = \frac{\sum I_o - I_c}{\sum I_o}$	$R_F = \frac{\sum F_o - F_c}{\sum F_o}$
KTaGe ₃ O ₉	0.11 ₈	0.08 ₀
RbTaGe ₃ O ₉	0.12 ₁	0.05 ₉
RbNbGe ₃ O ₉	0.12 ₈	0.07 ₄
TiTaGe ₃ O ₉	0.11 ₂	0.07 ₁
BaSnGe ₃ O ₉	0.08 ₅	0.07 ₆
BaSnSi ₃ O ₉	0.13 ₁	0.10 ₃

Discussion

Ces résultats nous conduisent à étudier l'influence de la nature des atomes A, B, ou M sur l'évolution de la structure "bénitoïte" des oxydes ternaires ABM₃O₉.

Cette structure peut être décrite (voir Fig. 2 et 3) comme une charpente de tétraèdres MO₄ (M = Ge ou Si) joints par les sommets de façon à former des anneaux M₃O₉, disposés en couches parallèles. Ces anneaux sont liés entre eux par les atomes B en coordination octaédrique. Les atomes A de grande taille, occupent les "canaux" formés par cette charpente; les six atomes d'oxygène les plus proches sont aux sommets d'un octaèdre déformé.

Les atomes de silicium ou de germanium et les atomes d'oxygène 6(k) constituent le cycle plan (M₃O₃) de l'anneau M₃O₉. Les atomes d'oxygène 12(l), situés au dessus et au dessous du plan (M₃O₃) sont liés à deux types d'atomes: les atomes M et les atomes B.

L'étude structurale de nos composés montre que les coordonnées x, y, z variables correspondant aux positions 6(k) des atomes de silicium ou de germanium et des atomes d'oxygène varient très peu avec la nature des éléments A, B, ou M. Ces positions sont d'ailleurs très voisines de celles obtenues par Fischer (7) après affinement de la structure de la bénitoïte BaTiSi₃O₉. Par contre, les positions des atomes d'oxygène 12(l) sont plus sensibles à la nature des éléments A, B, ou M.

Il est intéressant de remarquer que la géométrie des cycles plans (M₃O₃) est pratiquement conservée dans tous les composés étudiés. En effet, les angles des liaisons constituant ces cycles ont des valeurs toujours très voisines:

$$\text{O } 6(k)\text{-M-O } 6(k) \simeq 107^\circ \quad \text{M-O } 6(k)\text{-M} \simeq 133^\circ$$

Les distances des liaisons M-O 6(k) dans ces cycles dépendent principalement de la nature de l'élément M (Ge ou Si): Ge-O 6(k) de 1.72 à 1.75 Å et Si-O 6(k) de 1.62 à 1.64 Å.

Le remplacement des éléments A et B par des éléments plus volumineux entraîne une augmenta-

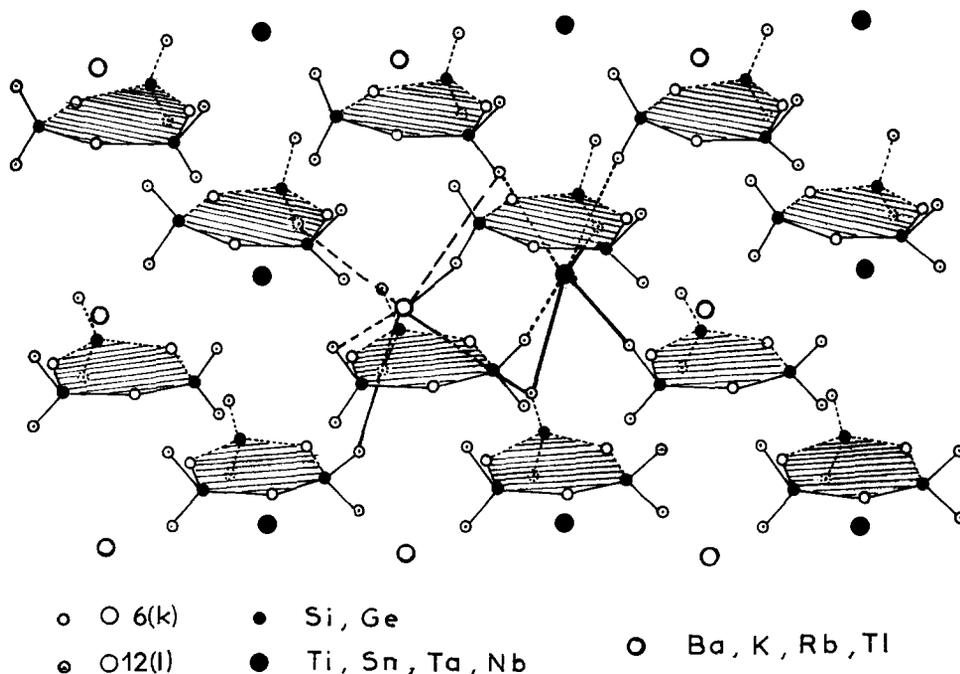


FIG. 2. Représentation des couches d'anneaux M₃O₉ (M = Si, Ge) de la structure "bénitoïte".

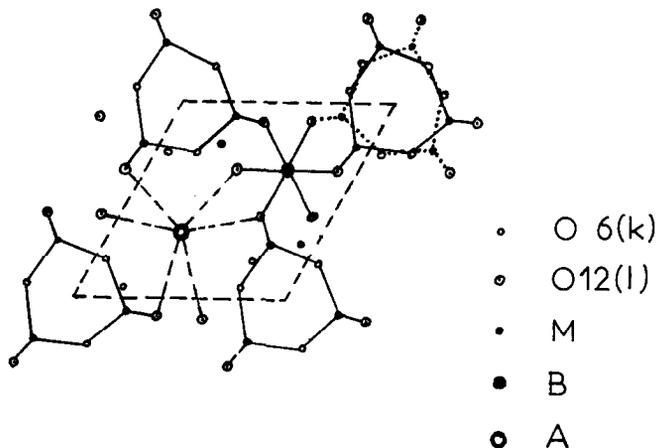


FIG. 3. Projection suivant l'axe c de la structure "bénitoïte".

tion de l'écartement entre les cycles (M_3O_9) des anneaux M_3O_9 dans les plans (00.1). Le paramètre a de la maille hexagonale croît avec la taille de l'élément A ou B; on observe en effet l'évolution suivante du paramètre a :

Pour les composés A $TaGe_3O_9$: $a_K < a_{Rb} \simeq a_{Tl}$

Pour les composés Ba B Ge_3O_9 : $a_{Tl} < a_{Sn}$

De la même façon la distance entre les couches M_3O_9 suivant c croît avec la taille de l'élément B. Ainsi par exemple la substitution du titane par l'étain dans les composés $BaBSi_3O_9$, entraîne une augmentation importante du paramètre c . Par contre, cette dernière distance dépend peu de la nature de l'élément A; la faible variation du paramètre c en fonction de la nature de l'élément A dans les oxydes $ATaGe_3O_9$, souligne le caractère particulier de ces composés dont la structure présente de véritables canaux dans lesquels sont insérés les éléments de grande taille.

La modification essentielle de la géométrie des anneaux M_3O_9 concerne les positions des oxygènes 12(l) extérieurs au cycle (M_3O_9). Bien que les distances M–O 12(l) soient peu affectées par la nature des éléments A et B: de 1.71 à 1.72, Å pour les germanates et 1.63 Å pour $BaSnSi_3O_9$, les angles des liaisons O 12(l)–M–O 12(l) varient de 105° dans les germanates $TiTaGe_3O_9$ et $RbNbGe_3O_9$, à 114° dans $BaSnGe_3O_9$. Ces résultats s'expliquent par l'influence notable de la nature des éléments A et B sur les atomes d'oxygène extérieurs au cycle (M_3O_9).

La synthèse de ces nouvelles bénitoïtes ainsi que celles effectuées par les précédents auteurs dans le cas des tétragermanates AGe_4O_9 , montrent que la stabilité de telles structures est peu sensible à la

nature de l'élément B: Ti, Sn, Ge, Ta, Nb, à condition que celui-ci prenne aisément la coordinence octaédrique. Par contre, l'existence de la structure bénitoïte, caractérisée par la planéité du cycle (M_3O_9) de l'anneau M_3O_9 , dépend de la nature des éléments B et M et plus précisément de leurs tailles relatives.

Bien que les notions d'ions et de rayons ioniques soient approximatives dans ces composés, le rapport des rayons des ions B^{n+} (Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+}) en coordinence 6 et des ions M^{4+} (Si^{4+} , Ge^{4+}) en coordinence 4, permet de discuter les stabilités relatives des structures bénitoïte et tétragermanate. Les valeurs des rayons ioniques utilisées sont tirées des tables établies par Shannon et Prewitt (8). Pour les valeurs élevées du rapport $R(B^{n+})/R(M^{4+})$ seule la forme bénitoïte est observée: c'est le cas des silicates $BaBSi_3O_9$ ($B = Ti, Sn, Zr$) pour lesquels $R(B^{4+})/R(Si^{4+}) > 2.35$ et des germanates $ATaGe_3O_9$, ($A = K, Rb, Tl$) et $BaSnGe_3O_9$ pour lesquels $R(Ta^{5+})/R(Ge^{4+}) \simeq R(Sn^{4+})/R(Ge^{4+}) \simeq 1.75$.

Lorsque le rapport $R(B^{n+})/R(M^{4+})$ diminue, la structure bénitoïte fait place progressivement à la structure de type tétragermanate. Le germanate $BaTiGe_3O_9$, pour lequel $R(Ti^{4+})/R(Ge^{4+}) \simeq 1.53$, présente en effet deux formes structurales (4): une forme haute température de type bénitoïte et une forme stable à température ordinaire, intermédiaire entre la bénitoïte et la structure AGe_4O_9 . Ce dernier composé correspond à la valeur minimum du rapport $R(B^{n+})/R(M^{4+})$: $R(Ge^{4+})/R(Ge^{4+}) \simeq 1.35$.

De plus les structures de type AGe_4O_9 peuvent être obtenues pour des composés A de plus petite taille $A = Sr, Pb$ (4). Par contre, des essais de préparation au laboratoire de bénitoïtes $SrBM_3O_9$, ont échoué. Il semble donc que la présence d'un

élément A plus volumineux soit nécessaire à la stabilité de la structure bénitoïte.

Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons réalisé la synthèse et étudié la structure de nouvelles bénitoïtes dont les plus originales sont les phases $ABGe_3O_9$, dans lesquelles l'élément A est un élément monovalent de grande taille. L'évolution de la structure en fonction de la nature des éléments A, B, et M a été discutée. Nous avons montré que les stabilités relatives des bénitoïtes et des structures de type AGe_4O_9 , dépendent des tailles relatives des éléments B et M et de la taille de l'élément A.

Bibliographie

1. E. B. GROSS, I. E. N. WAINWRIGHT, ET B. W. EVANS, *Amer. Mineral.* **50**, 1164 (1965).
2. G. BLASSE ET A. BRIL, *J. Solid State Chem.* **2**, 105 (1970).
3. C. R. ROBBINS, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 160 (1960).
4. C. R. ROBBINS ET E. M. LEVIN, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* **65**, 127 (1961).
5. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci. série C* **270**, 1003 (1970).
6. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci. série C* **271**, 1308 (1970).
7. VON K. FISCHER, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie, Kristallphys. Kristallchem.* **129**, 222 (1969).
8. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **25**, 925 (1969).