

## Evolution Structurale de Nouveaux Germanates et Silicates de Type Wadéïte et de Structure Apparentée

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

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, Caen 14000 France*

Received October 13, 1972

The crystal structure of 12 new silicates and germanates with the general formulas:  $A_2BSi_3O_9$  ( $A = K, Rb; B = Ti, Sn$ ) and  $A_2BGe_3O_9$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl; B = Ti, Sn$ ) were determined. Silicates and germanates  $Cs_2BGe_3O_9$  ( $B = Ti, Sn$ ) and  $Tl_2TiGe_3O_9$  belong to wadéïte type structure. Nonplanar cyclic  $Ge_3O_9$  rings are present in germanates  $A_2BGe_3O_9$  ( $A = K, Rb; B = Ti, Sn$ ) and  $Tl_2SnGe_3O_9$ . Structural evolution of these compounds is discussed.

### Introduction

Le minéral wadéïte de formule  $K_2ZrSi_3O_9$  fait partie comme la bénitoïte  $BaTiSi_3O_9$  de la famille des silicates à anneaux  $Si_3O_9$ . Sa structure étudiée par Henshaw (1) est également constituée de couches parallèles d'anneaux  $Si_3O_9$  liés entre eux par des octaèdres  $ZrO_6$ . Elle se distingue cependant de celle de la bénitoïte principalement par l'empilement différent des couches d'anneaux  $Si_3O_9$ , entre lesquelles sont insérés les ions potassium. Jusqu'à maintenant, aucun autre silicate ou germanate de type wadéïte n'est connu. Par contre, différents auteurs, et principalement Wittmann (2), Jolly et Myklebust (3) et Monnaye et Bouaziz (4), ont préparé et étudié une famille de germanates de formule  $A_2Ge_4O_9$  ( $A = Na, K, Rb, Tl, Ag$ ) dont la structure est apparentée à celle de la wadéïte.

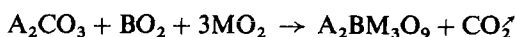
Faisant suite à nos précédentes études des silicates et germanates de formule générale  $ABM_3O_9$  de type bénitoïte (5-7), nous exposons ici les résultats relatifs à la synthèse et à la structure de silicates et germanates inédits de formule  $A_2BM_3O_9$  ( $M = Si, Ge$ ) dans lesquels l'élément A est un élément monovalent de grande taille (K, Rb, Cs, Tl) et l'élément B prend facilement la coordinence octaédrique (Ti, Sn).

### Méthode Expérimentale

Les mélanges de départ utilisés comprennent les oxydes  $BO_2$  ( $B = Ti$  ou  $Sn$ ),  $MO_2$  ( $M = Si$  ou  $Ge$ ), et les carbonates  $A_2CO_3$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl$ ). La méthode de préparation est analogue à celle décrite dans le cas des composés  $ABM_3O_9$  de type bénitoïte (7). Les mélanges subissent un préchauffage à l'air à  $550^\circ C$ , puis sont portés à des températures comprises entre  $830$  et  $1000^\circ C$  suivant la nature des éléments A, B, et M (voir Tableau I). D'une façon générale, l'obtention des silicates nécessite des recuits plus longs et à une température plus élevée que pour les germanates correspondants. De même, au sein de chaque famille (silicates et germanates), les composés renfermant de l'étain sont préparés à plus haute température que les composés homologues renfermant du titane. Ces faits sont en accord avec la plus grande réactivité chimique des oxydes de titane et de germanium respectivement.

### Résultats

Par action directe des oxydes et des carbonates, douze nouvelles phases de type wadéïte ou de structure apparentée, ont été isolées suivant la réaction:



\* Ce travail fait partie d'une thèse de Doctorat d'Etat enregistrée au CNRS sous le No. A.O. 7628.

TABLEAU I

RECAPITULATION DES NOUVELLES PHASES  $A_2BSi_3O_9$  ET  $A_2BGe_3O_9$ 

| Composés $A_2BM_3O_9$ | Tempér. de préparation (°C) | Paramètres $\pm 0.005 \text{ \AA}$ (1) $a'$<br>maille de type tétragermanate | Type structural   |
|-----------------------|-----------------------------|--|-------------------|
| $K_2TiSi_3O_9$        | 900                         | $a = 6.77_4$<br>$c = 9.92_2$   | Type wadéite      |
| $K_2SnSi_3O_9$        | 1150                        | $a = 6.86_0$<br>$c = 10.01_2$  |                   |
| $Rb_2TiSi_3O_9$       | 980                         | $a = 6.89_6$<br>$c = 9.94_3$   |                   |
| $Rb_2SnSi_3O_9$       | 1200                        | $a = 6.94_3$<br>$c = 10.04_0$  |                   |
| $Tl_2TiGe_3O_9$       | 830                         | $a = 6.99_0$ (1) $a' = 12.10_7$<br>$c = 10.26_7$                             |                   |
| $Cs_2TiGe_3O_9$       | 850                         | $a = 7.19_1$ (1) $a' = 12.45_5$<br>$c = 10.36_0$                             |                   |
| $Cs_2SnGe_3O_9$       | 1000                        | $a = 7.28_8$ (1) $a' = 12.62_3$<br>$c = 10.47_2$                             |                   |
| $K_2TiGe_3O_9$        | 840                         | $a = 11.91_6$<br>$c = 10.01_8$   | Type $A_2Ge_4O_9$ |
| $K_2SnGe_3O_9$        | 1060                        | $a = 12.08_2$<br>$c = 10.18_1$   |                   |
| $Rb_2TiGe_3O_9$       | 850                         | $a = 12.19_5$<br>$c = 10.14_8$   |                   |
| $Rb_2SnGe_3O_9$       | 1100                        | $a = 12.30_5$<br>$c = 10.20_5$   |                   |
| $Tl_2SnGe_3O_9$       | 1000                        | $a = 12.35_1$<br>$c = 10.13_4$   |                   |

avec  $\left\{ \begin{array}{l} A = K, Rb, Cs, Tl \text{ et } B = Ti, Sn \text{ pour les} \\ \text{germanates } A_2BGe_3O_9, \\ A = K, Rb, \text{ et } B = Ti, Sn \text{ pour les silicates} \\ A_2BSi_3O_9 \end{array} \right.$

La formation des silicates homologues de thallium et de caesium n'a jamais été observée: la stabilité relativement faible des silicates monovalents de grande taille (8) semble en être la cause.

#### Détermination des Systèmes Cristallins. Evolution des Paramètres

L'isotypie de ces composés soit avec la wadéite, soit avec les tétragermanates  $A_2Ge_4O_9$ , dont la structure est apparentée à celle de la wadéite, a permis d'indexer leurs diffracto-

grammes dans le système hexagonal. Le Tableau I qui résume les conditions de préparation et l'évolution des paramètres de ces nouvelles phases met en évidence les résultats suivants:

Les quatre silicates synthétisés ainsi que les germanates  $Cs_2BGe_3O_9$  ( $B = Ti, Sn$ ) et  $Tl_2TiGe_3O_9$  ont, en raison de leur isotypie avec la wadéite, été indexés dans le système hexagonal avec des paramètres voisins de ceux de la wadéite. L'accord entre les valeurs observées et calculées des distances interréticulaires est bon, comme le montrent à titre d'exemple les indexations des composés  $K_2TiSi_3O_9$  et  $Cs_2SnGe_3O_9$  (voir Tableau II).

Les germanates de potassium et de rubidium ainsi que le germanate  $Tl_2SnGe_3O_9$ , possèdent

TABLEAU II

 $d_{hkl}$  OBSERVÉES ET CALCULÉES DES COMPOSÉS  $K_2TiSi_3O_9$  ET  $Cs_2SnGe_3O_9$ 

| $K_2TiSi_3O_9$     |                    |                    | $Cs_2SnGe_3O_9$    |                    |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $h k.l$            | $d_{obs}$          | $d_{calc}$         | $h k.l$            | $d_{obs}$          | $d_{calc}$         |
| 1 0.0              | 5.867              | 5.866              | 1 0.0              | 6.310              | 6.311              |
| 1 0.1              | 5.047              | 5.050              | 1 0.1              | 5.408              | 5.405              |
| 1 0.2              | 3.788              | 3.788              | 0 0.2              | 5.238              | 5.236              |
| 1 1.0              | 3.385              | 3.387              | 1 0.2              | 4.031              | 4.030              |
| 1 1.1              | 3.206              | 3.205              | 1 1.0              | 3.645              | 3.644              |
| 2 0.0              | 2.936              | 2.933              | 1 1.1              | 3.444              | 3.441              |
| 1 0.3              | 2.882              | 2.881              | 2 0.0              | 3.155              | 3.156              |
| 2 0.1              | 2.811              | 2.813              | 1 0.3              | 3.055              | 3.055              |
| 1 1.2              | 2.797              | 2.797              | 2 0.1              | 3.021              | 3.021              |
| 0 0.4              | 2.481              | 2.481              | 1 1.2              | 2.990              | 2.991              |
| 1 1.3              | 2.366              | 2.366              | 2 0.2              | 2.702 <sub>1</sub> | 2.702 <sub>6</sub> |
| 2 1.0              | 2.218 <sub>6</sub> | 2.217 <sub>3</sub> | 0 0.4              | 2.618 <sub>4</sub> | 2.619 <sub>0</sub> |
| 2 1.1              | 2.163 <sub>7</sub> | 2.163 <sub>9</sub> | 1 0.4              | 2.417 <sub>6</sub> | 2.418 <sub>2</sub> |
| 2 1.2              | 2.023 <sub>7</sub> | 2.024 <sub>3</sub> | 2 1.0              | 2.385 <sub>2</sub> | 2.385 <sub>3</sub> |
| 1 1.4              | 2.001 <sub>6</sub> | 2.001 <sub>2</sub> | 2 0.3              | 2.341 <sub>1</sub> | 2.340 <sub>8</sub> |
| 3 0.0              | 1.955 <sub>6</sub> | 1.955 <sub>5</sub> | 2 1.1              | 2.325 <sub>4</sub> | 2.325 <sub>8</sub> |
| 2 0.4              | 1.894 <sub>4</sub> | 1.894 <sub>1</sub> | 2 1.2              | 2.170 <sub>2</sub> | 2.170 <sub>7</sub> |
| 2 1.3              | 1.841 <sub>5</sub> | 1.841 <sub>7</sub> | 1 1.4              | 2.125 <sub>6</sub> | 2.126 <sub>1</sub> |
| 3 0.2              | 1.819 <sub>4</sub> | 1.819 <sub>3</sub> | 3 0.0              | 2.103 <sub>7</sub> | 2.103 <sub>7</sub> |
| 2 2.0              | 1.693 <sub>5</sub> | 1.693 <sub>5</sub> | 2 0.4              | 2.014 <sub>4</sub> | 2.014 <sub>8</sub> |
| 0 0.6 }<br>2 1.4 } | 1.653 <sub>2</sub> | 1.653 <sub>7</sub> | 1 0.5              | 1.987 <sub>2</sub> | 1.987 <sub>8</sub> |
| 2 0.5              | 1.644 <sub>2</sub> | 1.643 <sub>6</sub> | 2 1.3              | 1.969 <sub>0</sub> | 1.969 <sub>4</sub> |
| 3 1.0              | 1.626 <sub>8</sub> | 1.627 <sub>1</sub> | 3 0.2              | 1.951 <sub>7</sub> | 1.952 <sub>0</sub> |
| 3 1.1 }<br>2 2.2 } | 1.604              | 1.605 <sub>6</sub> | 2 2.0              | 1.821 <sub>6</sub> | 1.821 <sub>8</sub> |
| 1 0.6              | 1.592 <sub>2</sub> | 1.591 <sub>6</sub> | 2 1.4              | 1.762 <sub>9</sub> | 1.763 <sub>2</sub> |
| 3 1.2              | 1.545 <sub>8</sub> | 1.546 <sub>0</sub> | 0 0.6 }<br>2 0.5 } | 1.744 <sub>6</sub> | 1.745 <sub>3</sub> |
| 2 1.5              | 1.478 <sub>9</sub> | 1.478 <sub>7</sub> | 2 0.5 }            |                    | 1.745 <sub>0</sub> |
| 3 1.3              | 1.459 <sub>8</sub> | 1.460 <sub>0</sub> | 3 1.1              | 1.725 <sub>9</sub> | 1.726 <sub>4</sub> |
| 2 0.6              | 1.441 <sub>1</sub> | 1.440 <sub>5</sub> | 2 2.2              | 1.720 <sub>0</sub> | 1.720 <sub>6</sub> |
| 2 2.4              | 1.398 <sub>8</sub> | 1.398 <sub>6</sub> | 1 0.6              | 1.681 <sub>4</sub> | 1.682 <sub>2</sub> |
|                    |                    |                    | 3 1.2              | 1.659 <sub>5</sub> | 1.660 <sub>1</sub> |
|                    |                    |                    | 3 0.4              | 1.640 <sub>4</sub> | 1.639 <sub>9</sub> |

également une maille hexagonale, mais de paramètres voisins de ceux des tétragermanates  $A_2Ge_4O_9$  et liés à ceux de la wadéite par les relations suivantes :

$$a \simeq a_{A_2Ge_4O_9} \simeq a_{wadéite} \sqrt{3};$$

$$c \simeq c_{A_2Ge_4O_9} \simeq c_{wadéite}$$

Les diffractogrammes de ces phases, bien qu'apparentés à celui de la wadéite présentent des réflexions supplémentaires qui existent également dans le cas des tétragermanates  $A_2Ge_4O_9$ .

Pour les silicates et germanates de type wadéite comme pour les germanates de structure apparentée, les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille

hexagonale augmentent lorsque la taille des éléments A, B ou M augmente. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus dans le cas des bénitoïtes (7).

#### Détermination des Positions Atomiques des Composés de Type Wadéite

La structure de ces phases a été étudiée à partir des intensités des diffractogrammes. L'existence de la seule condition d'extinction systématique pour les réflexions (00*l*) avec  $l = 2n + 1$ , comme pour la wadéite  $K_2ZrSi_3O_9$ , met en évidence le groupe spatial  $P 6_3/m$ . L'isotypie avec cette dernière conduit à prendre le

TABLEAU III  
POSITIONS DES ATOMES, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE  $B(\text{Å}^2)$  ET FACTEURS DE RELIABILITÉ  $R_I$  DES COMPOSÉS DE TYPE WADÉITE

| Atomes:                           | K, Rb, Cs, Tl en 4(f) |      |      | Ti, Sn en 2(b)     |                    |      | Si, Ge en 6(h)     |                    |      | O en 6(h)          |                    |                    | O en 12(i) |   |   |   |   |  |
|-----------------------------------|-----------------------|------|------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|---|---|---|---|--|
|                                   | z                     | B    |      | B                  | x                  | y    | B                  | x                  | y    | B                  | x                  | y                  | B          | x | y | z | B |  |
| Coordonnées<br>et facteurs B:     |                       |      |      |                    |                    |      |                    |                    |      |                    |                    |                    |            |   |   |   |   |  |
| Composés                          |                       |      |      |                    |                    |      |                    |                    |      |                    |                    |                    |            |   |   |   |   |  |
| $K_2TiSi_3O_9$<br>$R_I = 0.08_5$  | 0.059 <sub>3</sub>    | 1.32 | 0.56 | 0.378 <sub>4</sub> | 0.243 <sub>7</sub> | 0.28 | 0.497 <sub>5</sub> | 0.086 <sub>5</sub> | 0.05 | 0.255 <sub>0</sub> | 0.230 <sub>7</sub> | 0.114 <sub>6</sub> | 0.39       |   |   |   |   |  |
| $Rb_2TiSi_3O_9$<br>$R_I = 0.05_0$ | 0.060 <sub>7</sub>    | 0.85 | 0.10 | 0.379 <sub>1</sub> | 0.239 <sub>9</sub> | 0.57 | 0.495 <sub>6</sub> | 0.089 <sub>8</sub> | 0.13 | 0.250 <sub>4</sub> | 0.211 <sub>1</sub> | 0.115 <sub>0</sub> | 0.73       |   |   |   |   |  |
| $K_2SnSi_3O_9$<br>$R_I = 0.09_2$  | 0.057 <sub>9</sub>    | 1.86 | 0.57 | 0.384 <sub>7</sub> | 0.254 <sub>6</sub> | 0.49 | 0.493 <sub>3</sub> | 0.086 <sub>9</sub> | 0.81 | 0.253 <sub>9</sub> | 0.243 <sub>9</sub> | 0.107 <sub>6</sub> | 0.11       |   |   |   |   |  |
| $Rb_2SnSi_3O_9$<br>$R_I = 0.09_6$ | 0.061 <sub>9</sub>    | 1.87 | 0.10 | 0.387 <sub>4</sub> | 0.247 <sub>1</sub> | 0.10 | 0.506 <sub>1</sub> | 0.097 <sub>5</sub> | 0.10 | 0.252 <sub>5</sub> | 0.224 <sub>6</sub> | 0.119 <sub>8</sub> | 0.10       |   |   |   |   |  |
| $Tl_2TiGe_3O_9$<br>$R_I = 0.10_3$ | 0.055 <sub>7</sub>    | 1.20 | 0.05 | 0.367 <sub>6</sub> | 0.243 <sub>4</sub> | 1.00 | 0.465 <sub>2</sub> | 0.064 <sub>2</sub> | 0.05 | 0.220 <sub>2</sub> | 0.218 <sub>7</sub> | 0.115 <sub>9</sub> | 0.05       |   |   |   |   |  |
| $Cs_2TiGe_3O_9$<br>$R_I = 0.05_4$ | 0.059 <sub>9</sub>    | 0.55 | 0.20 | 0.371 <sub>3</sub> | 0.228 <sub>7</sub> | 1.00 | 0.488 <sub>5</sub> | 0.079 <sub>9</sub> | 0.97 | 0.217 <sub>0</sub> | 0.195 <sub>3</sub> | 0.122 <sub>0</sub> | 1.92       |   |   |   |   |  |
| $Cs_2SnGe_3O_9$<br>$R_I = 0.06_5$ | 0.061 <sub>5</sub>    | 0.66 | 0.05 | 0.382 <sub>7</sub> | 0.233 <sub>2</sub> | 1.16 | 0.492 <sub>7</sub> | 0.065 <sub>7</sub> | 1.98 | 0.237 <sub>7</sub> | 0.216 <sub>1</sub> | 0.116 <sub>7</sub> | 0.16       |   |   |   |   |  |

modèle suivant des positions atomiques, déjà retenu par Henshaw (1):

Groupe spatial  $P6_3/m$ . Origine en  $(\bar{3})$

|                       |    |                                   |
|-----------------------|----|-----------------------------------|
| 4 K ou Rb ou Cs ou Tl | en | $4(f): \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ |
| 2 Ti ou Sn            | en | $2(b): 0 0 0$                     |
| 6 Si ou Ge            | en | $6(h): x y \frac{1}{4}$           |
| 6 O                   | en | $6(h): x y \frac{1}{4}$           |
| 12 O                  | en | $12(i): x y z$                    |

Suivant les composés étudiés, 56 à 77 réflexions ( $hk.l$ ) sont visibles avec ou sans superposition. A partir de valeurs voisines de celles obtenues pour la wadéite, un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés<sup>1</sup> a été effectué sur les intensités de l'ensemble des réflexions ( $hk.l$ ) possibles. Les valeurs des coordonnées variables  $x, y, z$ , des facteurs d'agitation thermique isotrope B ( $\text{Å}^2$ ) et celles du facteur de reliabilité  $R_I$  calculé sur les intensités, obtenues après affinement, sont résumées dans le Tableau III. Le facteur  $R_I$  se stabilise après 4 cycles d'affinement à une valeur inférieure ou égale à 0.10.

#### Détermination des Positions Atomiques des Germanates de Type $A_2Ge_4O_9$

Afin de confirmer l'isotypies des germanates  $A_2BGe_3O_9$  ( $A = K, Rb; B = Ti, Sn$ ) et  $Tl_2SnGe_3O_9$  avec les tétragermanates  $A_2Ge_4O_9$ , nous avons étudié leur structure à partir des intensités des diffractogrammes. La structure de  $K_2Ge_4O_9$  récemment déterminée par Völlenknecht et Wittmann (9) a été prise comme modèle de départ. Le groupe spatial  $P\bar{3}c1$  avec la seule condition d'extinction systématique pour les raies ( $h0.l$ ) avec  $l = 2n + 1$ , a ainsi été retenu. Les six motifs  $A_2BGe_3O_9$  de la maille hexagonale sont décrits par les 10 familles d'atomes indépendants suivants:

Groupe spatial  $P\bar{3}c1$ . Origine en  $(\bar{3})$

|                  |    |                                   |
|------------------|----|-----------------------------------|
| 12 K ou Rb ou Tl | en | $12(g): x y z$                    |
| 2 Ti ou Sn (1)   | en | $2(b): 0 0 0$                     |
| 4 Ti ou Sn (2)   | en | $4(d): \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ |
| 6 Ge (1)         | en | $6(f): 0 y \frac{1}{4}$           |
| 12 Ge (2)        | en | $12(g): x y z$                    |
| 6 O (1)          | en | $6(f): 0 y \frac{1}{4}$           |
| 12 O (2)         | en | $12(g): x y z$                    |
| 12 O (3)         |    |                                   |
| 12 O (4)         |    |                                   |
| 12 O (5)         |    |                                   |
| 12 O (6)         |    |                                   |

Comme pour les composés de type wadéite, un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés a été fait. Suivant les composés étudiés, 68 à 126 réflexions ( $hk.l$ ) visibles avec ou sans superposition ont été retenues. Le Tableau IV rassemble les valeurs des coordonnées variables  $x, y, z$ , des facteurs d'agitation thermique isotrope B ( $\text{Å}^2$ ) et celles du facteur de reliabilité  $R_I$ , obtenues après 6 cycles d'affinement. Les facteurs de reliabilité  $R_I$  sont tous égaux ou inférieurs à 0.09.

#### Discussion

Les structures wadéite et tétragermanate peuvent être décrites comme un arrangement de couches parallèles d'anneaux  $M_3O_9$ . Ces anneaux sont liés entre eux par des octaédres  $BO_6$  et des éléments de grande taille qui prennent place entre les couches.

Dans la wadéite, les atomes de silicium ou de germanium et les atomes d'oxygène  $6(h)$  constituent le cycle plan  $M_3O_3$  de l'anneau  $M_3O_9$  (voir Fig. 1). Les atomes B sont au centre d'un octaèdre constitué par les atomes d'oxygène  $12(i)$  extérieurs au cycle plan  $M_3O_3$  (voir Fig. 1 et 2). Les atomes A situés sur l'axe hélicoïdal  $6_3$ , occupent des positions symétriques au-dessus et au-dessous du centre de chaque anneau. Alors que les octaédres  $BO_6$  assurent le lien entre 6 anneaux  $M_3O_9$ —3 par couche successive—les atomes A réalisent une insertion entre deux couches au centre de ce que l'on peut appeler une "cage wadéite" de forme tétraédrique, constituée par un anneau d'une couche et trois anneaux de la couche suivante (voir Fig. 2).

Les germanates  $A_2BGe_3O_9$ , isotypes des tétragermanates  $A_2Ge_4O_9$ , ont une structure très apparentée à celle de la wadéite et la charpente caractéristique de la wadéite est conservée. Les différences essentielles peuvent être expliquées à partir de la déformation de l'anneau  $Ge_3O_9$ , qui a perdu le caractère plan. La symétrie d'ordre 3 de l'anneau est levée et la symétrie nouvelle est un axe d'ordre 2 qui joint l'atome d'oxygène (1) en  $6(f)$  du cycle  $M_3O_3$  à l'atome de germanium (2) opposé. Cette déformation symétrique de l'anneau  $Ge_3O_9$  entraîne l'inclinaison de celui-ci par rapport au plan situé à la cote fixe  $z = \frac{1}{4}$  ou  $z = \frac{3}{4}$  (voir Figs. 3 et 4). La distance minimum

<sup>1</sup> Nous remercions ici Monsieur Chi-Cong Pham du Centre de Calculs de l'Université de Caen pour l'aide qu'il nous a apportée.

TABLEAU IV

POSITIONS DES ATOMES, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE  $B(\text{Å}^2)$  ET FACTEURS DE RELIABILITÉ  $R_I$  DES COMPOSÉS DE TYPE TÉTRAGERMANATE

| Atomes:                       | O(1) en 6(f)       | O(2) en 12(g) | O(3) en 12(g)      | O(4) en 12(g)      | O(5) en 12(g)      |      |                    |                    |                    |      |                    |                    |                    |      |                    |                    |                    |      |
|-------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|------|
| Coordonnées et<br>facteurs B: | y                  | x             | y                  | z                  | B                  | x    | y                  | z                  | B                  |      |                    |                    |                    |      |                    |                    |                    |      |
| $K_2TiGe_3O_9$                | 0.438 <sub>0</sub> | 2.86          | 0.798 <sub>5</sub> | 0.659 <sub>1</sub> | 0.841 <sub>5</sub> | 0.05 | 0.869 <sub>8</sub> | 0.930 <sub>6</sub> | 0.902 <sub>8</sub> | 2    | 0.704 <sub>1</sub> | 0.463 <sub>7</sub> | 0.669 <sub>0</sub> | 0.10 | 0.607 <sub>2</sub> | 0.438 <sub>2</sub> | 0.923 <sub>4</sub> | 0.10 |
| $Rb_2TiGe_3O_9$               | 0.453 <sub>1</sub> | 0.10          | 0.784 <sub>4</sub> | 0.675 <sub>4</sub> | 0.795 <sub>6</sub> | 0.10 | 0.811 <sub>1</sub> | 0.902 <sub>6</sub> | 0.903 <sub>3</sub> | 0.10 | 0.661 <sub>1</sub> | 0.433 <sub>7</sub> | 0.639 <sub>3</sub> | 0.05 | 0.645 <sub>5</sub> | 0.437 <sub>1</sub> | 0.938 <sub>4</sub> | 2    |
| $K_2SnGe_3O_9$                | 0.465 <sub>8</sub> | 0.10          | 0.791 <sub>0</sub> | 0.681 <sub>2</sub> | 0.825 <sub>6</sub> | 2.58 | 0.793 <sub>8</sub> | 0.897 <sub>7</sub> | 0.888 <sub>8</sub> | 1.93 | 0.728 <sub>0</sub> | 0.470 <sub>5</sub> | 0.673 <sub>2</sub> | 0.10 | 0.651 <sub>2</sub> | 0.436 <sub>0</sub> | 0.927 <sub>6</sub> | 0.10 |
| $Rb_2SnGe_3O_9$               | 0.452 <sub>9</sub> | 1.46          | 0.782 <sub>4</sub> | 0.669 <sub>2</sub> | 0.842 <sub>5</sub> | 0.76 | 0.804 <sub>6</sub> | 0.912 <sub>3</sub> | 0.897 <sub>8</sub> | 2.66 | 0.736 <sub>9</sub> | 0.478 <sub>0</sub> | 0.651 <sub>8</sub> | 0.19 | 0.640 <sub>5</sub> | 0.436 <sub>1</sub> | 0.939 <sub>2</sub> | 1.78 |
| $Tl_2SnGe_3O_9$               | 0.490 <sub>7</sub> | 0.10          | 0.784 <sub>2</sub> | 0.669 <sub>7</sub> | 0.820 <sub>5</sub> | 0.10 | 0.817 <sub>3</sub> | 0.896 <sub>6</sub> | 0.887 <sub>7</sub> | 0.10 | 0.683 <sub>5</sub> | 0.464 <sub>1</sub> | 0.639 <sub>3</sub> | 0.10 | 0.605 <sub>2</sub> | 0.400 <sub>3</sub> | 0.918 <sub>3</sub> | 0.10 |

| Atomes:                        | Ti ou Sn           |                    |                    |         |      |                    | Ge(1)                |                    |      |                    |                    |                    | Ge(2)         |   |   |                |   |   |   |   |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|------|--------------------|----------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|---|---|----------------|---|---|---|---|
|                                | K, Rb, Tl en 12(g) |                    |                    | en 2(b) |      |                    | Ti ou Sn (2) en 4(d) |                    |      | en 6(f)            |                    |                    | Ge(1) en 6(f) |   |   | Ge(2) en 12(g) |   |   |   |   |
| Coordonnées et facteurs B:     | x                  | y                  | z                  | B       | x    | y                  | z                    | B                  | x    | y                  | z                  | B                  | x             | y | z | B              | x | y | z | B |
| $K_2TiGe_3O_9$ $R_I = 0.09\%$  | -0.014             | 0.318 <sub>7</sub> | 0.423 <sub>3</sub> | 0.05    | 0.10 | 0.469 <sub>3</sub> | 0.10                 | 0.179 <sub>8</sub> | 2.44 | 0.671 <sub>4</sub> | 0.520 <sub>8</sub> | 0.790 <sub>0</sub> | 0.75          |   |   |                |   |   |   |   |
| $Rb_2TiGe_3O_9$ $R_I = 0.08\%$ | -0.001             | 0.336 <sub>4</sub> | 0.423 <sub>7</sub> | 0.05    | 0.10 | 0.461 <sub>6</sub> | 0.05                 | 0.178 <sub>4</sub> | 2.40 | 0.665 <sub>2</sub> | 0.518 <sub>3</sub> | 0.781 <sub>3</sub> | 0.75          |   |   |                |   |   |   |   |
| $K_2SnGe_3O_9$ $R_I = 0.05\%$  | -0.009             | 0.321 <sub>8</sub> | 0.426 <sub>9</sub> | 0.10    | 1.46 | 0.465 <sub>5</sub> | 0.78                 | 0.174 <sub>6</sub> | 1.37 | 0.657 <sub>7</sub> | 0.521 <sub>3</sub> | 0.794 <sub>7</sub> | 0.64          |   |   |                |   |   |   |   |
| $Rb_2SnGe_3O_9$ $R_I = 0.08\%$ | -0.001             | 0.338 <sub>3</sub> | 0.425 <sub>7</sub> | 2.72    | 0.39 | 0.469 <sub>9</sub> | 0.68                 | 0.186 <sub>5</sub> | 2.32 | 0.660 <sub>8</sub> | 0.515 <sub>8</sub> | 0.785 <sub>6</sub> | 0.48          |   |   |                |   |   |   |   |
| $Tl_2SnGe_3O_9$ $R_I = 0.081$  | 0.016              | 0.339 <sub>0</sub> | 0.420 <sub>5</sub> | 0.67    | 2.50 | 0.454 <sub>5</sub> | 0.10                 | 0.169 <sub>0</sub> | 0.10 | 0.652 <sub>5</sub> | 0.524 <sub>8</sub> | 0.780 <sub>5</sub> | 0.67          |   |   |                |   |   |   |   |

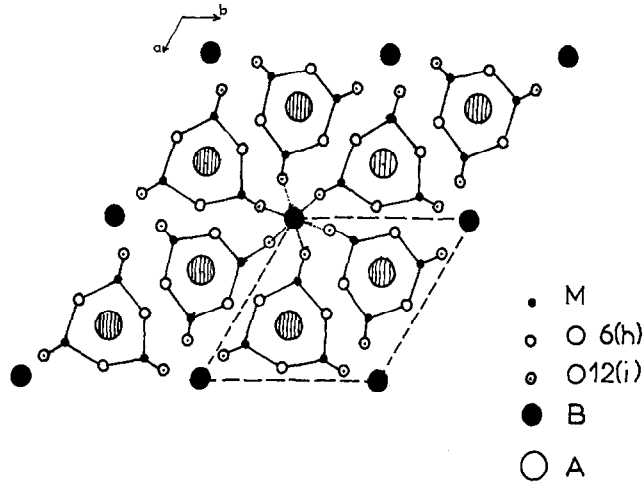
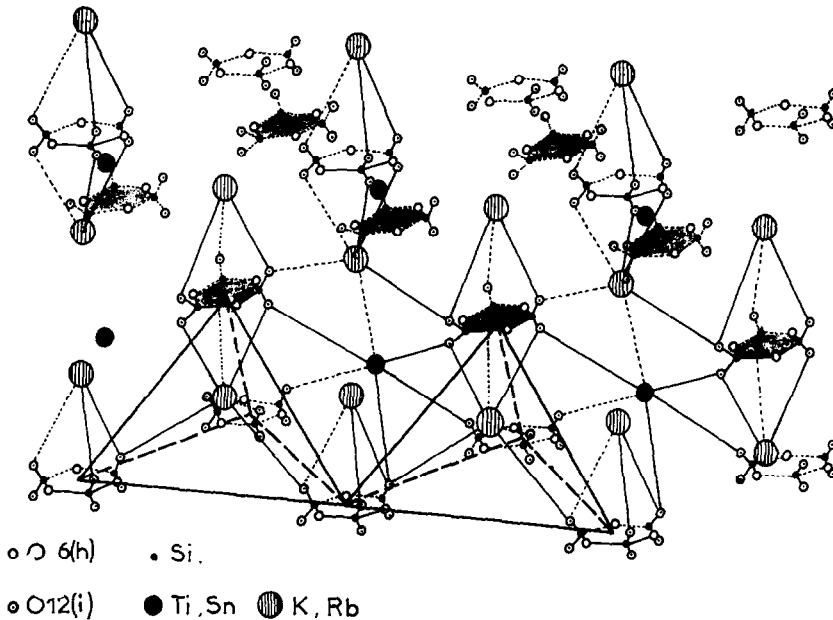


FIG. 1. Structure de la wadéite d'après Bragg (11).

qui sépare deux anneaux d'un plan (00.1) présentant une déformation identique, augmente et conduit au paramètre  $a = a_{\text{wadéite}} \sqrt{3}$ , diagonale de la maille primitive (voir Fig. 4). Les autres conséquences de la déformation de l'anneau  $\text{Ge}_3\text{O}_9$  sont relatives à l'environnement des atomes B et A. Le tiers seulement des atomes B garde six atomes d'oxygène voisins, à égale distance, mais la coordinence octaédrique n'est pas obligatoirement respectée. Pour le reste des atomes B, cet ensemble de 6 plus proches voisins éclate en 2 sous-groupes de 3 voisins

chacun, situés à distance respectivement plus faible et plus importante que précédemment. L'absence de symétrie d'ordre 3 pour les anneaux  $\text{Ge}_3\text{O}_9$  entraîne que les atomes de grande taille, A, n'occupent plus des positions centrales de chaque côté de l'anneau. L'entourage de l'atome A n'a donc plus de symétrie propre, mais il appartient toujours à un ensemble de 4 anneaux qui constituent la "cage wadéite."

*L'étude Structurale des Germanates et Silicates de Type Wadéite* montre que les coordonnées des différents atomes de la maille hexagonale varient

FIG. 2. Représentation des "cages wadéite" entre les couches d'anneaux  $\text{M}_3\text{O}_9$  de la structure de la wadéite.

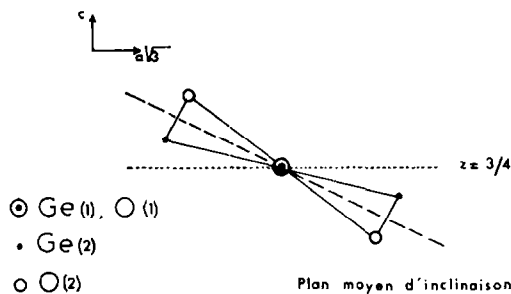


FIG. 3. Représentation de l'inclinaison de l'anneau  $Ge_3O_9$  dans la maille d'un composé à structure de type  $A_2Ge_4O_9$ .

peu avec la nature des éléments A, B ou M (voir Tableau III). Seules les positions des atomes d'oxygène  $12(i)$  paraissent être sensibles essentiellement à la taille de l'élément A. Ainsi, dans le cas des germanates  $Cs_2BGe_3O_9$  ( $B = Ti, Sn$ ), on observe une contraction de la distance  $Ge-O$   $12(i)$ : 1.68–1.71 Å contre 1.77 Å pour la distance  $Ge-O$   $6(h)$ . L'encombrement important de l'ion caesium doit imposer cette légère distorsion des tétraèdres  $GeO_4$ . Pour l'ensemble des composés de type wadéite, les valeurs moyennes observées des distances dans l'anneau  $M_3O_9$ :  $Si-O \approx 1.61$  Å et  $Ge-O \approx 1.73$  Å ainsi que les angles de liaison:  $O-M-O \approx 109^\circ$  ( $M = Si, Ge$ ),  $Si-O$   $6(h)-Si \approx 135^\circ$  et  $Ge-O$   $6(h)-Ge \approx 130^\circ$  témoignent de la conservation de la géométrie de l'anneau  $M_3O_9$ .

Dans les octaèdres  $BO_6$ , les valeurs observées

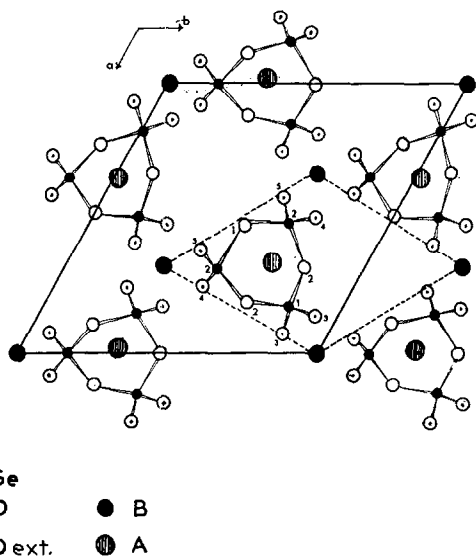


FIG. 4. Projection sur le plan (00.1) d'une couche d'anneaux de la structure de type  $A_2Ge_4O_9$ .

des distances  $Ti-O$   $12(i)$ : 1.95–1.99 Å et  $Sn-O$   $12(i)$ : 2.04–2.06 Å sont voisines de celles habituellement rencontrées dans de nombreux oxydes ternaires.

Les distances de l'élément d'insertion A avec ses voisins oxygène immédiats, peuvent être classées en 4 groupes de 3 valeurs égales, soit au total 12 voisins oxygène. Deux de ces groupes, c'est à dire six atomes d'oxygène  $12(i)$ , extérieurs au cycle plan  $M_3O_3$ , constituent les plus proches voisins. Les valeurs observées pour ces distances  $A-O$   $12(i)$  varient légèrement en fonction de la nature des atomes A et B:

|                | Å         | Groupe |
|----------------|-----------|--------|
| $K-O$ $12(i)$  | 2.72–2.78 | I      |
|                | 3.05–3.07 | II     |
| $Tl-O$ $12(i)$ | 2.89      | I      |
|                | 3.31      | II     |
| $Rb-O$ $12(i)$ | 2.89–2.95 | I      |
|                | 3.10–3.16 | II     |
| $Cs-O$ $12(i)$ | 3.05–3.13 | I      |
|                | 3.36–3.43 | II     |

Les distances  $A-O$   $12(i)$  minimum (groupe I) obtenues pour cette série de composés sont en bon accord avec celles calculées à partir des rayons ioniques. Les groupes de voisins les plus éloignés sont constitués par les atomes d'oxygène  $6(h)$  appartenant au cycle plan  $M_3O_3$ : les distances  $A-O$   $6(h)$  observées dans ce cas varient entre 3.41 et 3.68 Å suivant la nature de l'atome A. Les facteurs d'agitation thermique assez élevés obtenus pour les éléments  $A = K, Rb, Tl$ , supérieurs à ceux obtenus pour le caesium, plus volumineux, sont d'ailleurs en accord avec la grande taille de la "cage wadéite."

L'étude Structurale des Germanates  $A_2BGe_3O_9$  de Type  $K_2Ge_4O_9$ , met en évidence une variation importante des coordonnées des atomes de la maille hexagonale en fonction de la nature des éléments A et B (voir Tableau IV). Ces résultats soulignent l'influence de ces éléments sur la déformation de l'anneau  $Ge_3O_9$  et son inclinaison dans la maille, déjà observées dans le tétragermanate  $K_2Ge_4O_9$  (9).

Les distances  $Ge-O$  et les angles de liaison  $O-Ge-O$  (voir Tableau V) concordent avec ceux obtenus par Völlenklee et Wittmann (9) pour le tétragermanate  $K_2Ge_4O_9$  et par Robbins, Perloff et Block (10) dans le cas du composé  $BaGe_4O_9$ , dont la structure apparentée à celle de la bénomite est également caractérisée par une déformation notable des anneaux  $Ge_3O_9$ . Les écarts entre les



TABLEAU V  
DISTANCES INTERATOMIQUES ET ANGLES DANS LES GERMANATES  $A_2BGe_3O_9$

| Composés         | (I) Ge-O du cycle moyenne (Å) | (II) Ge-O ext. au cycle moyenne (Å) | Ecart (I)-(II) | Angles O-Ge-O du cycle moyenne | Ecart à la valeur idéale |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------|
| $K_2TiGe_3O_9$   | 1.78                          | 1.69                                | 0.09           | 107°6                          | 1°7                      |
| $K_2SnGe_3O_9$   | 1.74                          | 1.75                                | 0.01           | 106°8                          | 2°5                      |
| $Rb_2TiGe_3O_9$  | 1.70                          | 1.82                                | 0.12           | 96°5                           | 12°8                     |
| $Rb_2SnGe_3O_9$  | 1.79                          | 1.87                                | 0.08           | 103°5                          | 5°8                      |
| $Tl_2SnGe_3O_9$  | 1.80                          | 1.78                                | 0.02           | 113°4                          | 4°1                      |
| $K_2Ge_4O_9$ (9) | 1.783                         | 1.739                               | 0.044          | 106°2                          | 3°1                      |

distances moyennes Ge-O: oxygène extérieur au cycle  $M_3O_3$  et Ge-O: oxygène appartenant au cycle  $M_3O_3$  ainsi que les écarts des angles O-Ge-O du cycle  $M_3O_3$  à la valeur idéale, font apparaître une déformation importante des tétraèdres  $GeO_4$ . Ils ne permettent pas, cependant, d'établir une loi d'évolution de cette déformation en fonction de la nature des éléments A et B.

L'inclinaison régulière des anneaux  $Ge_3O_9$  dans la maille, est une donnée caractéristique de la structure des composés  $A_2BGe_3O_9$ , qui dépend elle aussi des éléments A et B. Le plan moyen d'un cycle  $Ge_3O_3$  peut alors être défini comme le plan bissecteur du dièdre formé par les plans germanium d'une part et oxygène d'autre part (voir Fig. 3). L'angle  $\alpha$  entre ce plan moyen et le plan horizontal de cote  $z = \frac{3}{4}$  (ou  $z = \frac{1}{4}$ ) correspondant au plan  $M_3O_3$  de l'anneau  $M_3O_9$  de la wadéite est donné pour les différents composés dans le Tableau VI. L'examen de ce tableau montre que l'inclinaison de l'anneau  $Ge_3O_9$  est assez importante et varie peu avec la nature des éléments A et B sauf pour le germanate  $Rb_2TiGe_3O_9$  qui présente une inclinaison notablement plus faible. Il est intéressant de remarquer que ce dernier composé présente, en revanche, la déformation la plus forte des anneaux  $Ge_3O_9$  (voir Tableau V).

Les valeurs moyennes observées des distances B-O, légèrement inférieures à celles obtenues dans le cas des composés de type wadéite sont toutefois proches des valeurs calculées à partir des rayons ioniques:  $Ti-O \approx 1.86-1.88$  Å et  $Sn-O \approx 1.98-2.06$  Å. Ces valeurs décroissent sensiblement lorsque la taille de l'élément A augmente.

Bien qu'il soit impossible de définir un polyèdre de coordination régulier pour les plus proches voisins d'un atome A occupant une "cage wadéite," une valeur moyenne calculée à partir des 9 plus proches voisins, conduit à des valeurs très acceptables des distances A-O:  $K-O \approx 2.93$  Å;  $Rb-O \approx 2.92-3.05$  Å;  $Tl-O \approx 3.01$  Å. Ces valeurs sont peu sensibles à la nature de l'élément A. Il semble donc que le volume de la "cage wadéite" soit peu affecté par les modifications de la géométrie de l'anneau  $M_3O_9$ .

### Conclusion

Le problème est alors posé de la stabilité relative des structures wadéite et tétragermanate. L'ensemble des résultats acquis jusqu'à maintenant montre que l'existence de l'une ou l'autre de ces structures est liée à la nature des éléments A, B et M. Cependant, des conditions

TABLEAU VI  
ANGLES  $\alpha$  ENTRE LE PLAN MOYEN DE L'ANNEAU  $Ge_3O_9$  ET LE PLAN DE COTE FIXE<sup>a</sup>

| Composés:      | $K_2TiGe_3O_9$ | $K_2SnGe_3O_9$ | $Rb_2TiGe_3O_9$ | $Rb_2SnGe_3O_9$ | $Tl_2SnGe_3O_9$ |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Angle $\alpha$ | 24°            | 24°9           | 15°7            | 24°9            | 21°3            |

<sup>a</sup>  $z = \frac{3}{4}$  ou  $z = \frac{1}{4}$ .

d'existence précises telles que celles envisagées dans le cas de la structure bénitoïte (7) ne peuvent encore être formulées. Une étude systématique des solutions solides entre les différents composés  $A_2BGe_3O_9$  et  $A_2BSi_3O_9$  est actuellement en cours, afin de définir des domaines de type wadéite et de type tétragermanate. L'existence et l'étendue de chacun de ces domaines devraient permettre d'établir des relations géométriques caractéristiques faisant intervenir simultanément la taille des éléments A, B et M.

### Références

1. D. E. HENSHAW, *Mineral. Mag.* **30**, 585 (1955).
2. A. WITTMANN, *Fortschr. Mineral.* **43**, 230 (1966).
3. J. H. JOLLY ET R. L. MYKLEBUST, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 460 (1968).
4. B. MONNAYE ET R. BOUAZIZ, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **271**, 1581 (1970).
5. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **270**, 1003 (1970).
6. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **271**, 1308 (1970).
7. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *J. Solid. State Chem.* **4**, 209 (1972).
8. Z. D. ALEKSEEVA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **14**, 1408 (1969).
9. H. VÖLLENKLE ET A. WITTMANN, *Monatsh. Chem.* **102**, 1245 (1971).
10. C. ROBBINS, A. PERLOFF, ET S. BLOCK, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A* **70**, 385 (1966).
11. L. BRAGG, "The Crystalline State," 44 Cornell Univ. Press, Ithaca, NY (1965).