

## Etude Systématique des Relations entre les Structures Wadéite et Tétragermanate

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

*Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide ERA No. 305, Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France*

Received April 26, 1974

Systematic study of solid solutions with general formula  $A_{2-x}A_x'(B_{1-z}B_z')Ge_{3-y}Si_yO_9$  ( $A, A' = K, Rb, Cs, Tl; B, B' = Ge, Ti, Sn$ ) has been carried out. These results allow us to propose a tridimensional diagram of existence of wadeite and tetragermanate structures, as a function of the sizes of A, B, Ge, and Si elements. Condition of stability based upon differences of sizes between A and M elements and B and M elements ( $M = Ge, Si$ ) were found. The variation of compactness of wadeite and tetragermanate structures shows up the particular role of M element (Ge, Si).

### Introduction

L'étude des silicates et germanates de formulation  $A_2BM_3O_9$  ( $M = Si, Ge$ ) a permis d'isoler deux familles de composés: l'une est isotype de la wadéite  $K_2ZrSi_3O_9$  (1), l'autre est de structure apparentée, type tétragermanate  $K_2Ge_4O_9$  (2). Ces deux structures sont étroitement liées. Elles se caractérisent par l'existence de couches d'anneaux  $M_3O_9$  ( $M = Si, Ge$ ) liées entre elles par des octaèdres  $BO_6$  ( $B = Ge, Ti, Sn$ ), laissant apparaître des cavités de forme sensiblement tétraédrique, appelées "cages wadéite" et occupées par les éléments d'insertion  $A = K, Rb, Cs, Tl$ .

Des études récentes effectuées au laboratoire (3, 4), ont montré que les stabilités relatives de ces types structuraux dépendent principalement de la nature des éléments A, B, et M. Ainsi par exemple, les silicates  $A_2BSi_3O_9$  ( $A = K, Rb; B = Ti, Sn$ ) et les germanates  $Cs_2BGe_3O_9$  ( $B = Ti, Sn$ ) et  $Tl_2TiGe_3O_9$  sont de type wadéite, alors que les germanates  $A_2BGe_3O_9$  ( $A = K, Rb; B = Ti, Sn$ ) et  $Tl_2SnGe_3O_9$  sont de structure tétragermanate  $K_2Ge_4O_9$ .

L'intérêt fondamental de ces structures tient donc à la possibilité d'observer des évolutions systématiques lorsque l'on modifie

la nature des éléments A, B, ou M. C'est pourquoi, nous avons entrepris l'étude des solutions solides de formule générale  $A_{2-x}A_x'(B_{1-z}B_z')Ge_{3-y}Si_yO_9$  dans le but de préciser les relations entre les structures wadéite et tétragermanate. Nous envisageons d'abord le problème de la recherche de conditions géométriques d'existence faisant intervenir les tailles des éléments A, B, et M. Puis le rôle particulier de l'élément M (Si, Ge) sera précisé à la lumière des résultats de la variation des paramètres a et c de la maille hexagonale, de son volume et de la compacité de ces structures.

### La Systématique des Solutions Solides



Nous nous sommes attaché à déterminer l'étendue respective des domaines tétragermanate, wadéite et des domaines biphasés ( $T + W$ ), en établissant un diagramme tridimensionnel d'existence des structures  $T, W$  et ( $T + W$ ), en fonction des tailles des éléments A, B, et M.

Pour ce faire, nous avons d'abord exploré plusieurs sections bidimensionnelles en fixant à une valeur constante la teneur y en silicium. Huit familles de solutions solides de type  $W$

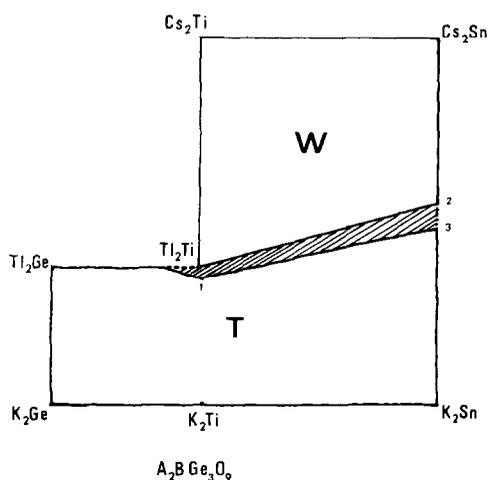


FIG. 1. Les solutions solides  $A_{2-x}A_x'(B_{1-z}B_z')Ge_3O_9$ . 1.  $Rb_2Ti$ ; 2.  $Cs_{0.50}$ ; 3.  $Cs_{0.33}$ .

et sept familles de type *T* de formule générale  $A_{2-x}A_x'(B_{1-z}B_z')Ge_{3-y}Si_yO_9$ , ont été synthétisées pour les valeurs suivantes de  $y$ :  $y = 0$ ; 0.33; 0.50; 0.83; 1; 1.33; 1.50, et 3. Les Figs. 1, 2, 3, et 4 représentent quelques unes de ces sections bidimensionnelles. Pour chacune de ces familles de solution solide, l'étendue de la surface d'existence correspondante a été précisée en fonction des tailles croissantes de l'élément A ( $K \rightarrow Rb \rightarrow Tl \rightarrow Cs$ ) et de l'élément B ( $Ge \rightarrow Ti \rightarrow Sn$ ) simultanément.

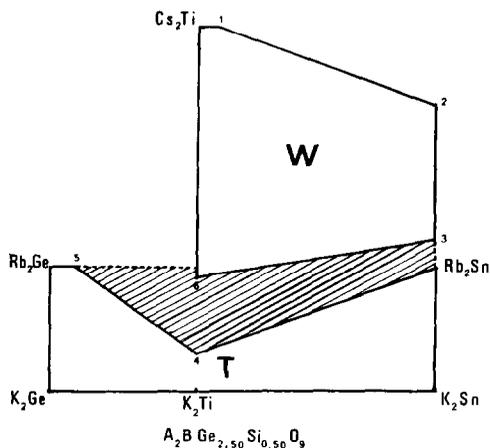


FIG. 2. Les solutions solides  $A_{2-x}A_x'(B_{1-z}B_z')Ge_{2.50}Si_{0.50}O_9$ . 1.  $Ti_{0.83}$ ; 2.  $Tl_{0.66}$ ; 3.  $Cs_{0.08}$ ; 4.  $Rb_{0.60}$ ; 5.  $Ti_{0.16}$ ; 6.  $K_{0.16}$ .

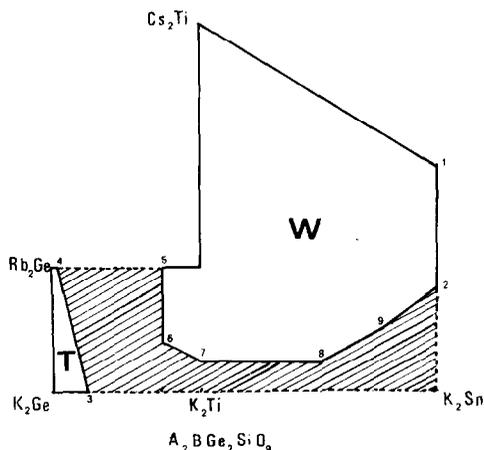


FIG. 3. Les solutions solides  $A_{2-x}A_x'(B_{1-z}B_z')Ge_2SiO_9$ . 1.  $Cs_{0.80}$ ; 2.  $K_{0.33}$ ; 3.  $Ti_{0.25}$ ; 4.  $Ti_{0.04}$ ; 5.  $Ti_{0.75}$ ; 6.  $K_{1.20}Ti_{0.75}$ ; 7.  $K_{1.50}$ ; 8.  $K_{1.50}Sn_{0.50}$ ; 9.  $K_{1.50}Sn_{0.75}$ .

Les traits dominants de l'évolution de ces surfaces d'existence sont les suivants.

La surface wadsite s'étend progressivement aux tailles plus faibles des éléments A et B à mesure que le germanium est remplacé par le silicium, c'est à dire que la taille de l'élément M décroît.

La surface tétragermanate suit la même évolution, en se restreignant rapidement à des tailles de l'élément B proches de celles du germanium.

Sans préjuger de la nature des liaisons entre les éléments A, B, et M et les atomes d'oxygène, nous pouvons utiliser la notion de rayon ionique pour discuter l'existence des structures

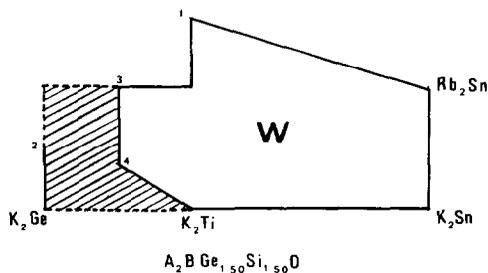


FIG. 4. Les solutions solides  $(A_{2-x}A_x')(B_{1-z}B_z')Ge_{1.50}Si_{1.50}O_9$ . 1.  $Cs_{0.50}$ ; 2.  $K_1$ ; 3.  $Ti_{0.50}$ ; 4.  $K_{1.25}Ti_{0.50}$ .

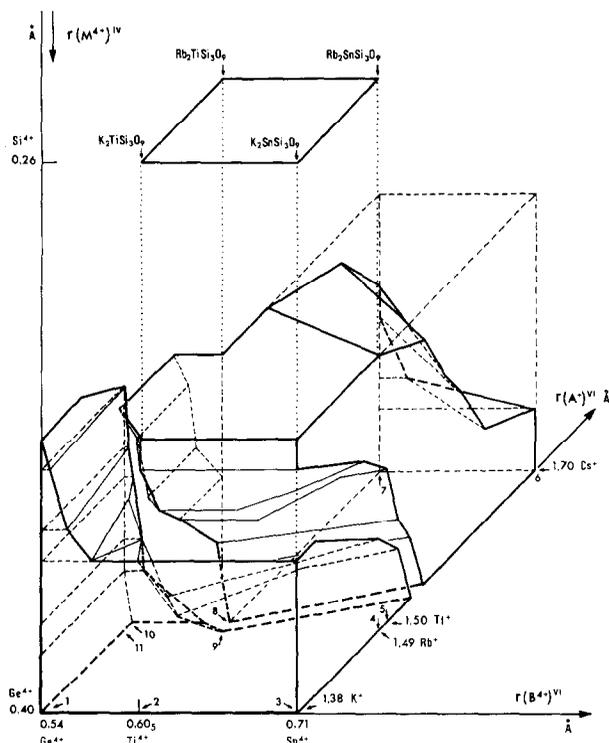


FIG. 5. 1.  $K_2GeGe_3O_9$ ; 2.  $K_2TiGe_3O_9$ ; 3.  $K_2SnGe_3O_9$ ; 4.  $Rb_2SnGe_3O_9$ ; 5.  $Tl_2SnGe_3O_9$ ; 6.  $Cs_2SnGe_3O_9$ ; 7.  $Cs_2TiGe_3O_9$ ; 8.  $Tl_2TiGe_3O_9$ ; 9.  $Rb_2TiGe_3O_9$ ; 10.  $Tl_2GeGe_3O_9$ ; 11.  $Rb_2GeGe_3O_9$ .

$W$  et  $T$ , en tenant compte des différentes coordinences manifestées, comme l'ont fait Shannon et Prewitt (5). Le choix des éléments  $A$ ,  $B$ , et  $M$ :  $A = K, Rb, Tl, Cs$ ;  $B = Ge, Ti, Sn$  et  $M = Ge, Si$ , conduit aux limites suivantes de variation du rayon des ions:  $1.38 \text{ \AA} \leq (rA^+)^{VI} \leq 1.70 \text{ \AA}$ ;  $0.54 \text{ \AA} \leq (rB^{4+})^{VI} \leq 0.71 \text{ \AA}$ ;  $0.26 \text{ \AA} \leq (rM^{4+})^{IV} \leq 0.40 \text{ \AA}$ . Il est alors possible d'établir un diagramme tridimensionnel d'existence des structures  $W$  et  $T$ . Sur la Fig. 5, nous avons tracé les contours des domaines  $W$  et  $T$ , en nous limitant aux valeurs de  $(rM^{4+})^{IV} \leq 0.33 \text{ \AA}$  (teneur égale en  $Si$  et  $Ge$ ). Le domaine  $T$  apparaît au premier plan, séparé du domaine  $W$ , à l'arrière plan, par la "vallée" biphasée ( $T+W$ ).

#### Conditions d'Existence des Structures Wadéite et Tétragermanate

Les stabilités relatives des structures wadéite et tétragermanate semblent déterminées par des facteurs géométriques mettant en jeu les

tailles des éléments  $A$ ,  $B$ , et  $M$ . Il est difficile cependant de mettre en évidence une influence spécifique de chaque élément. Un critère simple tel que celui envisagé pour rendre compte de l'existence de la structure bénitoïte (4) le rapport  $\rho = (rB^{4+})^{VI}/(rM^{4+})^{IV}$ , n'est pas suffisant.

L'examen détaillé des résultats précédents montre que l'on ne peut discuter les stabilités relatives des structures wadéite et tétragermanate qu'en prenant en considération plusieurs facteurs géométriques simultanément. La première condition observée, impose des limites aux valeurs possibles des tailles des éléments  $B$  et  $A$  respectivement, et ce, quelle que soit la taille de l'élément  $M$ . Ainsi, l'existence du type wadéite requiert une taille de l'élément  $B$  toujours supérieure à une valeur limite  $(rB^{4+})_w^{VI} \simeq 0.57 \text{ \AA}$ , alors que le type tétragermanate nécessite une taille de l'élément  $A$  toujours inférieure à une valeur limite:  $(rA^+)_T^{VI} \simeq 1.53 \text{ \AA}$ .

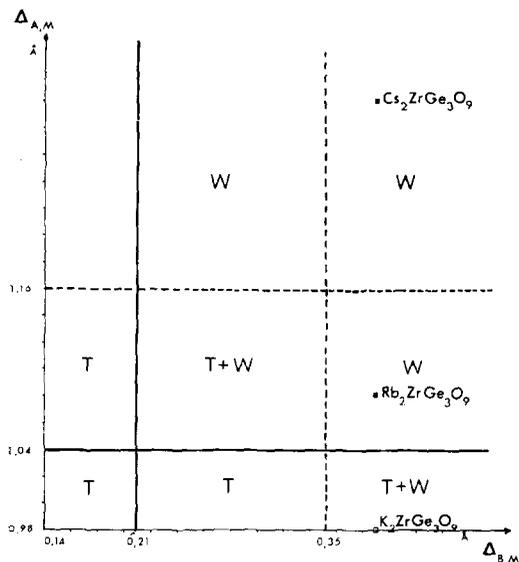


Fig. 6. Existence des structures wadéite et tétragermanate en fonction des valeurs de  $\Delta_{A,M} = [(rA^+)^{VI} - (rM^{4+})^{IV}]$  et  $\Delta_{B,M} = [(rB^{4+})^{VI} - (rM^{4+})^{VI}]$ .

Deux critères particuliers permettent de définir des conditions suffisantes d'existence de types wadéite et tétragermanate. Il s'agit de la différence de taille des éléments A et M d'une part, et de celle des éléments B et M d'autre part. Ces différences de taille sont représentées par les expressions  $\Delta_{A,M} = ((rA^+)^{VI} - (rM^{4+})^{IV})$  et  $\Delta_{B,M} = ((rB^{4+})^{VI} - (rM^{4+})^{IV})$ .

Les résultats en fonction des valeurs de  $\Delta_{A,M}$  et  $\Delta_{B,M}$  sont représentés graphiquement sur la Fig. 6. Le domaine monophasé wadéite correspond à des valeurs de  $\Delta_{A,M}$  et  $\Delta_{B,M}$  toujours supérieures à des valeurs limites  $\Delta_{A,M}^W \simeq 1.04 \text{ \AA}$  et  $\Delta_{B,M}^W \simeq 0.21 \text{ \AA}$ . A l'inverse, le domaine monophasé tétragermanate est caractérisé par des valeurs de  $\Delta_{A,M}$  et  $\Delta_{B,M}$  inférieures aux valeurs limites  $\Delta_{A,M}^T \simeq 1.16 \text{ \AA}$  et  $\Delta_{B,M}^T \simeq 0.35 \text{ \AA}$ .

Il est donc possible d'être informé sur la nature de la structure d'un composé  $A_2BM_3O_9$ , à partir des seules données des tailles respectives des éléments A, B, et M. Le cas des composés  $A_2(\text{Zr,Hf})M_3O_9$  avec  $A = \text{K, Rb, Cs}$ , et  $M = \text{Si, Ge}$  synthétisés et étudiés par Caruba, Baumer, et Turco (6) est intéressant à examiner. Les valeurs de  $\Delta_{A,M}$  et  $\Delta_{B,M}$  calculées placent d'emblée ces silicates et germa-

nates dans le domaine monophasé wadéite à l'exception de  $\text{K}_2\text{ZrGe}_3\text{O}_9$  (voir Fig. 6) qui se situe dans un secteur biphasé. Ces prévisions confirment bien l'isotypie de ces composés avec la wadéite  $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$  telle que ces auteurs l'ont déduite de l'indexation des diffractogrammes de poudre.

### La Transition Wadéite-Tétragermanate et le Rôle de L'Element M

La transition wadéite-tétragermanate telle qu'elle est observée chez les composés  $A_2B(\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y)\text{O}_9$  (4, 7) s'accompagne d'effets particuliers sur les caractéristiques fondamentales de la maille hexagonale.

L'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  se traduit par une discontinuité lors du passage  $T \rightarrow W$ , comme le montrent les Figs. 7 et 8. De manière à pouvoir comparer entre elles les différentes valeurs de  $a$ , nous avons retenu  $a_T$ , type tétragermanate pour tous les composés, c'est à dire  $a_W \cdot \sqrt{3}$  lorsque la structure est de type wadéite, compte tenu de la relation  $a_T = a_W \cdot \sqrt{3}$  précédemment mise en évidence (3).

La décroissance du paramètre  $c$  est régulière dans les deux domaines  $T$  et  $W$  et les pentes des droites représentatives sont assez voisines. Toutefois, les valeurs observées pour les composés limites du domaine  $T$  et du domaine  $W$ , appelées  $L_T$  et  $L_W$ , diffèrent notablement, le paramètre  $c$  du composé limite  $L_W$  étant toujours supérieur au paramètre  $c$  du composé limite  $L_T$ .

Le paramètre  $a$  décroît faiblement dans le domaine  $T$ . Dans le domaine  $W$ , au contraire, la diminution des valeurs de  $a$  est rapide. De plus, la valeur de  $a$  pour le composé limite  $L_W$  est inférieure à celle du composé limite  $L_T$  et également inférieure à la valeur que l'on obtiendrait par extrapolation de la droite  $a = f(y)$  dans le domaine  $T$ .

Nous sommes en présence d'effets inverses sur l'évolution des paramètres  $a$  et  $c$ . Ainsi le passage  $T \rightarrow W$  du type tétragermanate au type wadéite par remplacement progressif du germanium par le silicium, voit le paramètre  $c$  augmenter et le paramètre  $a$  diminuer. Une conséquence de la disparition de la déformation des anneaux  $M_3O_9$ , modification structurale caractérisant le passage  $T \rightarrow W$ , est la

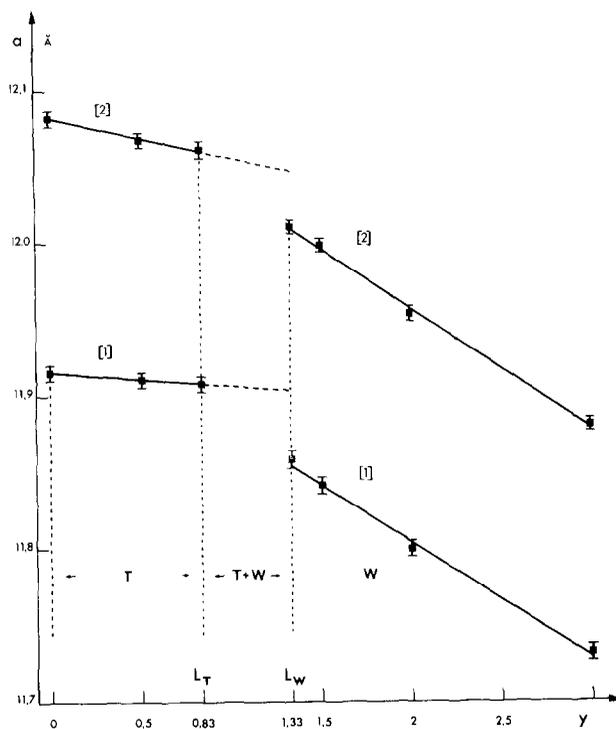


FIG. 7. Paramètres  $a$  des composés  $K_2B(Ge_{3-y}Si_y)O_9$  avec  $B = Ti, Sn$ . [1]  $K_2Ti(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ ; [2]  $K_2Sn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ .

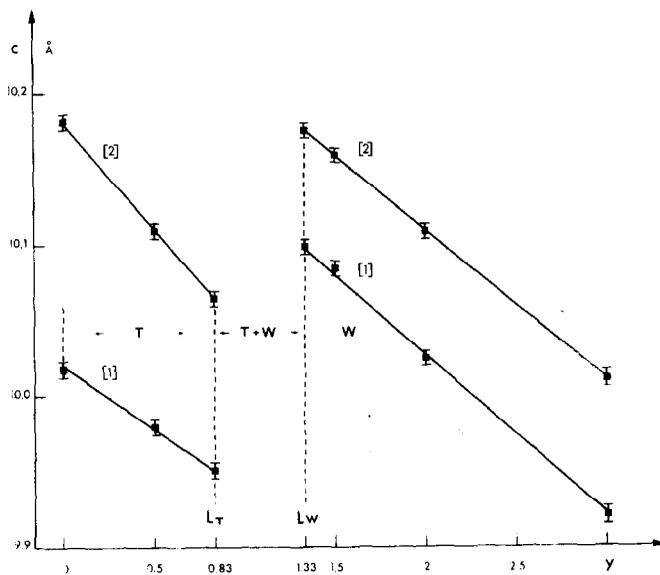


FIG. 8. Paramètres  $c$  des composés  $K_2B(Ge_{3-y}Si_y)O_9$  avec  $B = Ti, Sn$ . [1]  $K_2Ti(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ ; [2]  $K_2Sn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ .

redistribution des valeurs de l'écartement des couches d'anneaux suivant l'axe  $c$ , d'une part et de la distance qui sépare les anneaux du sein d'une même couche, d'autre part.

L'examen de l'évolution du volume  $V$  des mailles des composés  $A_2BM_3O_9$  et de la compacité  $\tau$  de la structure que l'on peut en déduire, est susceptible de nous renseigner de façon plus approfondie sur le rôle de l'élément  $M$ . Dans chaque domaine ( $W$  ou  $T$ ), le volume de la maille varie de façon sensiblement linéaire. Le passage  $T \rightleftharpoons W$  s'accompagne d'une rupture de la pente des droites représentatives. Les composés du rubidium présentent un léger écart à la linéarité au voisinage des composés  $Rb_2BSi_3O_9$  et  $Rb_2BGe_3O_9$ . En effet, la variation du volume des phases  $Rb_2B(Ge_{3-y}Si_y)O_9$  avec  $B = Ti, Sn$ ,

ne donne pas par extrapolation les valeurs des volumes des composés  $Rb_2BSi_3O_9$  ou  $Rb_2BGe_3O_9$ , respectivement. Il est probable que cet effet particulier témoigne de la moins grande aptitude des composés  $Rb_2BM_3O_9$  à accueillir deux éléments  $M$  simultanément.

La compacité  $\tau$  peut être reliée au volume  $V$  de la maille de la façon suivante:

$$\tau = (n(2V_{A^+} + V_{B^{4+}} + 9V_{O^{2-}}) + n \cdot 3V_{M^{4+}}) / V = (K_V + V_M) / V, \quad (1)$$

avec:  $K_V = n(2V_{A^+} + V_{B^{4+}} + 9V_{O^{2-}})$ ;  $V_M = n \cdot 3V_{M^{4+}}$ ,  $n$  est le nombre de motifs par maille; les volumes des ions  $A^+$ ,  $B^{4+}$ ,  $M^{4+}$ ,  $O^{2-}$  sont calculés à partir des rayons ioniques de Shannon et Prewitt (5). Ils permettent d'avoir des informations sur l'évolution de l'encombrement du motif  $AB_2M_3O_9$ , sans lui conférer

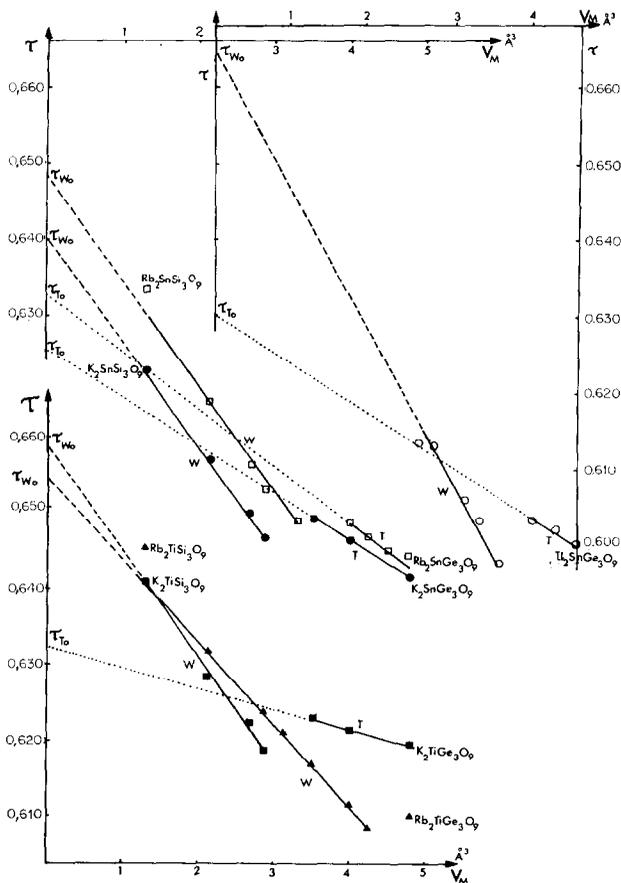


FIG. 9. Compacité des structures des composés  $A_2B(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ , avec  $A = K, Rb$ ;  $B = Ti, Sn$  et  $Tl_2Sn(Ge_{3-y}Si_y)O_9$ .

TABLEAU I  
COMPARAISON DE  $K_V = n(2V_{A^+} + V_{B^{4+}} + 9V_{O^{2-}})$  THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTAL

Nature de $K_V$		$\tau_0$ exp.	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$K_V$ exp. (Å <sup>3</sup> )	$K_V$ thé. (Å <sup>3</sup> )
(K <sub>2</sub> + Ti + O <sub>9</sub> )	<i>T</i>	0.633 <sub>4</sub>	1195.5	757.2	758.3
	<i>W</i>	0.661 <sub>2</sub>	1145	757.1	
(K <sub>2</sub> + Sn + O <sub>9</sub> )	<i>T</i>	0.626 <sub>0</sub>	1217.8	762.3	761.8
	<i>W</i>	0.641 <sub>6</sub>	1186	760.9	
(Rb <sub>2</sub> + Ti + O <sub>9</sub> )	<i>W</i>	0.656 <sub>2</sub>	1203.5	789.7	792.5
(Rb <sub>2</sub> + Sn + O <sub>9</sub> )	<i>T</i>	0.633 <sub>0</sub>	1256.5	795.4	795.9
	<i>W</i>	0.648 <sub>4</sub>	1225.5	794.6	
(Tl <sub>2</sub> + Sn + O <sub>9</sub> )	<i>T</i>	0.631 <sub>6</sub>	1262	797.1	799.3
	<i>W</i>	0.666 <sub>2</sub>	1196	796.8	

une signification physique précise, ceci en raison du caractère covalent marqué de la charpente M<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

La Fig. 9 montre que la compacité décroît linéairement lorsque le volume de l'élément M augmente. La discontinuité marquant la transition  $W \rightleftharpoons T$  donne lieu à une rupture de la pente des droites.

Compte tenu de la variation linéaire du volume  $V$  de la maille en fonction du volume  $V_M$  de l'élément M qui peut être exprimée sous la forme

$$V = V_0 + p \cdot V_M \quad (2)$$

où  $V_0$  est le volume de la maille extrapolé à  $V_M = 0$  et  $p$  la pente de la droite  $V = f(V_M)$ , la formule (1) définissant la compacité devient:

$$\tau = \frac{K_V + V_M}{V_0 + p \cdot V_M} \quad (3)$$

Le graphe de la fonction définie par l'expression (3) est une hyperbole. La représentation linéaire

$$\tau = \tau_0 + bV_M \quad (4)$$

avec  $\tau_0$  compacité extrapolée à  $V_M$  nul et  $b$  pente de la droite  $\tau = f(V_M)$ , mise en évidence expérimentalement n'est pas incompatible avec la formulation théorique définie par l'expression (3). Il suffit en effet de négliger le terme  $p \cdot V_M$  dans (3). Cette approximation est justifiée:  $V_M$  ne prend que de faibles valeurs (de 1.3 à 4.8 Å<sup>3</sup>) et le produit  $p \cdot V_M$  ne représente que 1 à 3% du volume  $V_0$ . La pente  $b$  de la droite représentative de la variation de  $\tau$  est alors égale à

$$\frac{1 - \tau_0 p}{V_0} \quad (5)$$

Il est de plus intéressant de noter que l'utilisation de ce modèle défini par la formule (3) impose l'existence d'une relation entre les volume et compacité extrapolés à  $V_M = 0$ :

$$\tau_0 V_0 = K_V. \quad (6)$$

Le calcul de  $K_V$  à partir des valeurs expérimentales de  $\tau_0$  et  $V_0$  conduit à des valeurs  $K_{V_{exp}}$  toujours très proches de  $K_{V_{thé}}$ , comme le montrent les résultats donnés dans le Tableau I.

La variation de la compacité pour une série de composés A<sub>2</sub>B(Ge<sub>3-y</sub>Si<sub>y</sub>)O<sub>9</sub> en fonction de la taille de l'élément M, constitue un élément d'interprétation nouveau de la transition  $W \rightleftharpoons T$ . La valeur de la compacité n'est que faiblement affectée par la transition  $W \rightleftharpoons T$  (variation de l'ordre de 1%); la pente, elle, est modifiée de telle sorte que pour un composé A<sub>2</sub>B(Ge<sub>3-y</sub>Si<sub>y</sub>)O<sub>9</sub> donné, c'est généralement le type structural (*T* ou *W*) présentant la compacité le plus élevée, qui est observé.

## Conclusion

L'étude systématique des solutions solides entre les différents composés de formule générale A<sub>2</sub>BM<sub>3</sub>O<sub>9</sub> a permis de préciser les conditions de stabilité propres à la structure wadéite et à la structure tétragermanate type K<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Ces conditions mettent en jeu les trois éléments A, B, et M simultanément. Le type structural semble déterminé par les valeurs des différences de taille des éléments A et M (cage wadéite) et B et M (octaèdre). Des valeurs critiques de ces différences de taille ont pu être calculées.

Le passage de la structure wadéite à la structure tétragermanate (et inversement) a lieu par l'intermédiaire d'un domaine biphasé. L'étude de la variation de la compacité en fonction du volume de l'élément M montre que la condition de compacité la plus élevée pour un type structural donné est respectée.

### Références

1. D. E. HENSHAW, *Mineral Mag.* **30**, 585 (1955).
2. H. VOLLENKLE ET A. WITTMANN, *Mh. Chem.* **102**, 1245 (1971).
3. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **7**, 408 (1973).
4. J. CHOISNET, Thèse de Doctorat d'Etat, 1973.
5. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.* **25B**, 925 (1969).
6. R. CARUBA, A. BAUMER, ET G. H. TURCO, *Chem. Géol.* **11**, 49 (1973).
7. J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, ET B. RAVEAU, *C.R. Acad. Sci.* **273C**, 1504 (1971).