

Spectres vibrationnels des silicates et germanates renfermant des anneaux M_2O_9 ($M = \text{Si}, \text{Ge}$)—II. Étude des spectres vibrationnels des silicogermanates de type bénitoïte: mise en évidence des anneaux mixtes (GeSi_2O_9) et (Ge_2SiO_9)

J. CHOISNET et A. DESCHANVRES

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide. ERA n° 305. Laboratoire de Chimie Minérale Industrielle, Université de Caen 14032 Caen Cedex, France

et

P. TARTE

Laboratoire de Chimie Générale, Université de Liège, Sart Tilman par Liège, Belgique

(Received 9 January 1975)

Abstract—The i.r. spectra of solid solutions between silicates and germanates with the benitoïte structure have been investigated. A comparison with the results obtained for "pure" Si_2O_9 and Ge_2O_9 rings is made in terms of the possible existence of new types of rings namely GeSi_2O_9 and Ge_2SiO_9 .

Two characteristic i.r. bands are observed in the $650\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ region. One of these bands shows a $^{28}\text{Si} \rightarrow ^{30}\text{Si}$ isotopic shift (7 cm^{-1}) and the other has a $^{76}\text{Ge} \rightarrow ^{78}\text{Ge}$ isotopic shift (4 cm^{-1}). These bands are missing in the spectra of pure compounds (Si_2O_9 or Ge_2O_9) and are thus assigned to valence vibrations of the "mixed" rings SiGe_2O_9 and Si_2GeO_9 . They correspond to valence motions ν (MOM_2') of $MM_2'O_9$ rings.

The problem of the distribution of the four different types of rings: Si_2O_9 , Ge_2O_9 , GeSi_2O_9 and Ge_2SiO_9 , has been investigated by measuring the intensity of typical bands. Although this method is not very accurate, it shows that the evolution of the experimental distribution of the different rings is in good agreement with a random distribution of silicon and germanium.

INTRODUCTION

L'étude systématique des composés de type bénitoïte a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs familles de phases "mixtes", c'est-à-dire renfermant du silicium et du germanium, à la fois [1, 2]. Ces silicogermanates, de formule générale $AB(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$ avec $A = \text{Ba}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ti}$ et $B = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ta}$, possèdent des diffractogrammes de poudre isotypes de celui de la bénitoïte $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. Aucun phénomène d'ordre, dû à la présence simultanée de silicium et de germanium, n'a pu être décelé.

Il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude des spectres vibrationnels de ces composés mixtes dans un but de comparaison avec les résultats observés pour les silicates et les germanates [3]. Nous essaierons de relier les éventuels changements dans ces spectres à l'existence d'espèces d'anneaux différents, les anneaux mixtes de formules (GeSi_2O_9) et (Ge_2SiO_9). La présence de ces anneaux mixtes est, en effet, compatible avec le modèle de répartition statistique des éléments silicium et germanium.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres d'absorption i.r. sont enregistrés sur spectrophotomètre Beckman i.r. 12* ou Perkin-Elmer 225† dans la région $1500\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. La méthode des pastilles avec IK a été utilisée.

ANALYSE THEORIQUE

Deux types de spectres vibrationnels peuvent être envisagés pour les phases $AB(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$, suivant que ces composés renferment seulement des anneaux purs ou peuvent présenter des anneaux mixtes.

Dans le premier cas, les spectres consistent en la superposition des spectres caractéristiques des silicates et des germanates avec, cependant, des perturbations dans tout le domaine des fréquences observées, dues aux différences d'interaction dans une même maille. Les perturbations seront

* Laboratoire du Professeur P. TARTE, Université de Liège.

† Service de spectrométrie I.R. de l'U.E.R. de Sciences, Université de Caen.

Tableau 1. Comparaison des modes vibratoires de l'anneau M_3O_9 plan et de l'anneau $MM_2'O_9$ plan.

Anneau M_3O_9 plan C_{3h}			Anneau plan $MM_2'O_9$ C_{2v}		
$\nu_{as} O^-M^+O^-$	mode A"	I.R.	ν_{as} mixte $O^-(M,M')O^-$	mode B ₁	I.R., Raman
$\nu_{as} O^-M^+O^-$	mode E"	Raman	$\nu_{as} O^-M^+O^-$	mode B ₁	I.R., Raman
			$\nu_{as} O^-M^+O^-$	mode A ₂	Raman
$\nu_g O^-M^+O^-$	mode E'	I.R., Raman	$\nu_g O^-M^+O^-$	mode A ₁	I.R., Raman
			$\nu_g O^-M^+O^-$	mode B ₂	I.R., Raman
$\nu_g O^-M^+O^-$	mode A'	Raman	$\nu_g O^-(M,M')O^-$ mixte	mode A ₁	I.R. Raman
$\nu_{as} M^+M^-M^+$	mode E'	I.R., Raman	$\nu_{as} M^+M^-M^+$ mixte	mode A ₁	I.R., Raman
			$\nu_{as} M^+M^-M^+$	mode B ₂	I.R., Raman
$\nu_{as} M^+M^-M^+$	mode A'	Raman	$\nu_{as} M^+M^-M^+$ mixte	mode B ₂	I.R., Raman
$\nu_g M^+M^-M^+$	mode E'	I.R., Raman	$\nu_g M^+M^-M^+$ mixte	mode A ₁	I.R., Raman
			$\nu_g M^+M^-M^+$	mode B ₂	I.R., Raman
$\nu_g M^+M^-M^+$	mode A'	Raman	$\nu_g M^+M^-M^+$ mixte	mode A ₁	I.R., Raman

nécessairement peu importantes et donneront lieu à des déplacements de fréquence ou au plus, à l'apparition de bandes nouvelles, peu intenses.

Dans le second cas, la présence d'anneaux mixtes dans les phases $AB(Ge_{3-x}Si_x)_9$ sera responsable d'un net changement de l'allure des spectres. La raison en est l'abaissement de la symétrie moléculaire caractérisant le passage de l'anneau M_3O_9 à l'anneau $MM_2'O_9$, c'est-à-dire, de la symétrie C_{3h} précédemment retenue à la symétrie C_{2v} , symétrie maximum de l'anneau $MM_2'O_9$ ayant un cycle $MM_2'O_3$ plan. Le nombre des modes normaux actifs en i.r. est alors de $25(10A_1 + 7B_1 + 8B_2)$ alors que 30 modes normaux sont actifs en Raman ($10A_1 + 5A_2 + 7B_1 + 8B_2$).

Il est utile d'avoir une idée précise de la façon dont les modes vibratoires de valence—les seuls que nous considérons—se correspondent pour l'anneau M_3O_9 de symétrie C_{3h} et l'anneau $MM_2'O_9$ de symétrie C_{2v} . Ces résultats sont indiqués dans le Tableau 1. Les vibrations de valence les plus caractéristiques de l'anneau mixte sont celles qui mettent en jeu les deux éléments M simultanément. Elles sont au nombre de six, actives en Raman comme en i.r. Deux d'entre elles seulement, sont dues à des groupes $O^-(M,M')O^-$ externes, et quatre par contre, ont pour origine des mouvements affectant le cycle mixte $MM_2'O_3$. Dans ces conditions, on recherche en priorité dans les spectres des bandes typiques du cycle mixte $MM_2'O_3$. Pour les groupes externes $O^-(M,M')O^-$, en effet, le risque de superposition des fréquences avec celles provenant des anneaux M_3O_9 sera grand.

L'analyse théorique indique la possibilité d'identifier un spectre vibrationnel propre à l'anneau

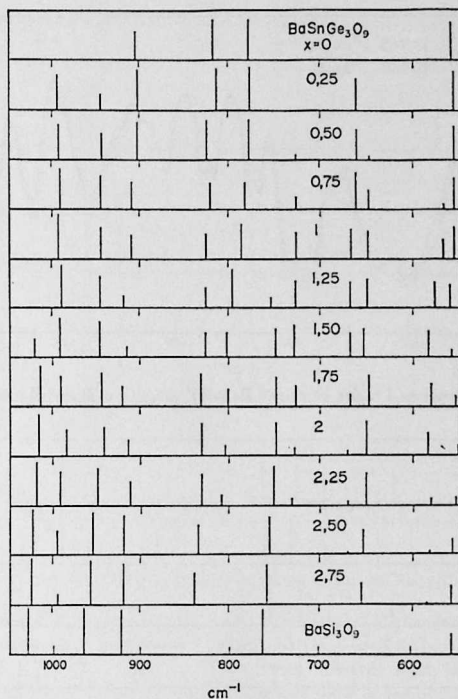
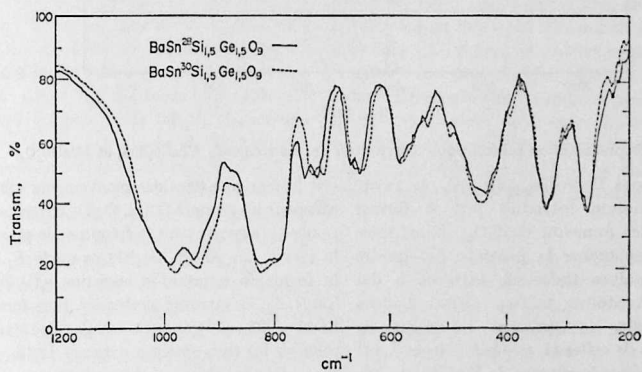
mixte. Malheureusement, comme un composé $AB(Ge_{3-x}Si_x)_9$ renfermera vraisemblablement plusieurs espèces d'anneaux, l'interprétation des spectres sera rendue difficile. Nous nous intéresserons surtout au cas où l'un des éléments (Si ou Ge) est en faible proportion (moins de 10%): cette substitution quasi-isotopique [4] permettra de retenir l'existence d'un seul type d'anneau mixte de formule $MM_2'O_9$.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

Les résultats expérimentaux sont relatifs aux phases $BaSn(Ge_{3-x}Si_x)_9$ ($0 < x < 3$) ainsi qu'aux phases analogues $AB(Ge_{3-x}Si_x)_9$ avec $0 < x < 1,50$ pour $A = K, Rb$, et $B = Ta$, $0 < x < 1$ pour $A = Tl$ et $B = Ta$, et $0,875 < x < 1,50$ pour $A = Ba$ et $B = Ge$. La Fig. 1 schématise l'évolution des spectres i.r. pour différents composés $BaSn(Ge_{3-x}Si_x)_9$. Les spectres i.r. concernant les substitutions isotopiques $^{28}Si-^{30}Si$ et $^{70}Ge-^{76}Ge$ dans ces mêmes composés, font l'objet des Fig. 2 et 3. Les Figs. 4 et 5 représentent schématiquement les spectres i.r. des composés $ATaGe_2Si_9$ ($A = K, Rb, Tl$) et $BaGe(Ge_{3-x}Si_x)_9$.

Les composés $BaSn(Ge_{3-x}Si_x)_9$ (Fig. 1)

Le nombre élevé des bandes observées dans les spectres i.r. au-dessus de 500 cm^{-1} —de 8 à 14—est déjà significatif. La position en fréquences et l'intensité de ces bandes sont plus caractéristiques. Deux bandes nouvelles, en particulier, existent pour tous les composés tels que $0,50 < x < 2,50$ (une seule pour $x = 0,25$ et $x = 2,75$), aux environs de 650 cm^{-1} , là où ne se trouve

Fig. 1. Evolution des spectres i.r. des composés $BaSn(Ge_{3-x}Si_x)_2O_9$.Fig. 2. Spectres i.r. des composés $BaSn^{28}Si_{1,5}Ge_{1,5}O_9$ et $BaSn^{30}Si_{1,5}Ge_{1,5}O_9$.

aucune bande pour les composés $BaSnGe_3O_9$ et $BaSnSi_3O_9$. Leur intensité varie de façon bien régulière avec la valeur de x , teneur en silicium. De tels faits sont difficilement imputables à une interaction entre anneaux Ge_3O_9 et Si_3O_9 ; la position en fréquences relativement élevée et l'intensité toujours notable de ces bandes l'indiquent. Ces bandes sont révélatrices de mouvements vibratoires d'un type nouveau qui ne peuvent affecter que des espèces d'anneaux différents des anneaux M_3O_9 , donc des anneaux mixtes MM'_2O_9 .

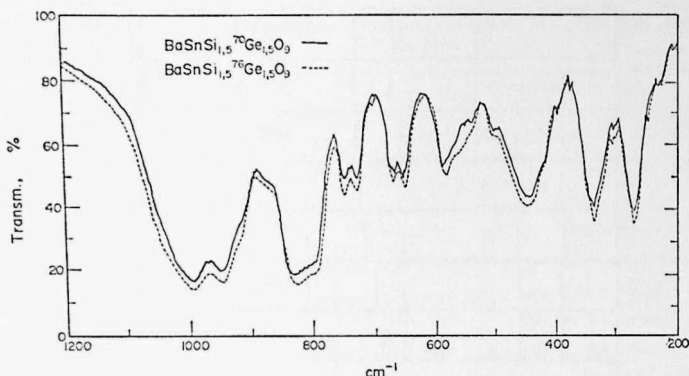


Fig. 3. Spectres i.r. des composés $\text{BaSnSi}_{1,5}^{70}\text{Ge}_{1,50}\text{O}_9$ et $\text{BaSnSi}_{1,5}^{76}\text{Ge}_{1,50}\text{O}_9$.

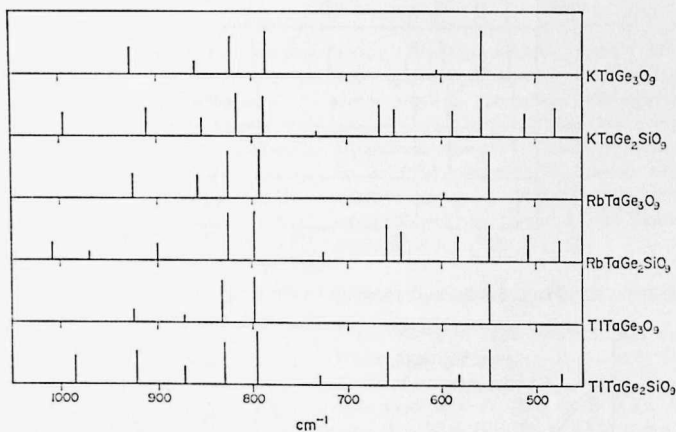
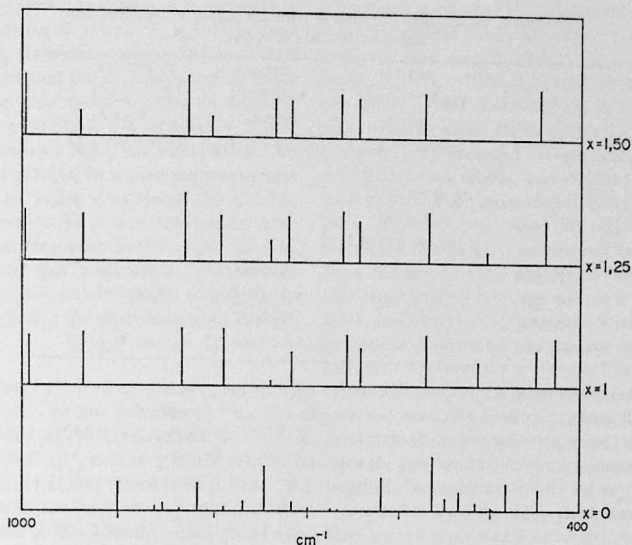


Fig. 4. Représentation schématique des spectres i.r. des composés $\text{ATaGe}_2\text{SiO}_9$ et ATaGe_3O_9 .

Dans le composé $\text{BaSn}(\text{Ge}_{2,75}\text{Si}_{0,25})\text{O}_9$, la petite quantité de silicium introduit sert à former principalement les anneaux Ge_2SiO_9 . Nous nous efforçons de rechercher la présence des quatre bandes que l'analyse théorique attribue à des mouvements vibratoires mixtes. Trois bandes nouvelles en fait, apparaissent au-dessus de 500 cm^{-1} . L'une de celles-ci, située à 660 cm^{-1} , est sans équivalent dans le spectre de $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$. Sa position intermédiaire entre les bandes 762 cm^{-1} de $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ et 558 cm^{-1} de $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$, toutes deux attribuées à des vibrations $\nu_2\text{MOM}$ de mode E' , est sans doute caractéristique du cycle mixte Ge_2SiO_9 . Il s'agira de la vibration $\nu_1(\text{SiOGe}_2)$ de mode A_1 pour la symétrie C_{2v} . Les deux autres bandes de fréquence élevée, 996 cm^{-1} et 945 cm^{-1} ,

ont leur origine dans des mouvements vibratoires affectant les groupes $\text{O}^-(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}^-$ externes. Nous pouvons proposer pour la fréquence la plus élevée, la vibration $\nu_{as}\text{O}^-(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}^-$ de mode B_1 et pour la fréquence restante, la vibration $\nu_s(\text{O}^-\text{SiO}^-)$ de mode A_2 . L'intensité nettement plus forte de la bande à 996 cm^{-1} va dans le sens de cette attribution puisque les trois groupes externes $\text{O}^-(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}^-$ sont affectés, alors que le seul groupe (O^-SiO^-) est concerné par la vibration $\nu_s(\text{O}^-\text{SiO}^-)$. Ces attributions sont également supportées par le fait que la bande de haute fréquence a totalement disparu dans le spectre de $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$, tandis que la bande à 945 cm^{-1} atteint son intensité maximum dans ce même composé. On ne trouve pas trace de fréquence due à la vibration $\nu_{as}(\text{SiOGe}_2)$ de mode


 Fig. 5. Représentation schématique des spectres i.r. des composés $BaGe(Ge_{x-2}Si_x)_9$.

A_1 , soit que son intensité soit intrinsèquement trop faible, soit qu'elle se confonde avec la fréquence $\nu_8(O-GeO^-)$ à 813 cm^{-1} .

L'examen du spectre i.r. du composé $BaSn(Ge_{0,25}Si_{2,75})O_9$ nous permet de rechercher des fréquences typiques de l'autre anneau mixte, $GeSi_2O_9$. Deux bandes nouvelles bien nettes apparaissent dans ce spectre. Celle de fréquence 665 cm^{-1} (analogue de 650 cm^{-1} dans le cas précédent) sera attribuée à $\nu_2(GeOSi_2)$ de mode A_1 . Elle est caractéristique du cycle mixte $GeSi_2O_9$. La seconde bande, à 837 cm^{-1} , est proche de la bande à 817 cm^{-1} provenant de la vibration $\nu_8(O-GeO^-)$ de mode E' pour l'anneau Ge_3O_9 . Dans ces conditions, il paraît raisonnable de lui faire correspondre la vibration $\nu_8(O-GeO^-)$ de mode A_2 qui affecte le seul groupe $(O-GeO^-)$ de l'anneau $GeSi_2O_9$. Une inflexion apparaît vers 995 cm^{-1} . Cette fréquence semble trop élevée pour témoigner d'une vibration $\nu_{as}O-(Si_2Ge)O^-$ de mode B_1 . Nous lui attribuerons comme origine la vibration $\nu_8(O-SiO^-)$ de mode A_1 dérivant de $\nu_8(O-SiO^-)$ de mode A' pour l'anneau Si_3O_9 .

Résultats des substitutions isotopiques $^{28}Si \rightarrow ^{30}Si$ et $^{70}Ge \rightarrow ^{76}Ge$ (Fig. 2 et 3, Tableaux 2 et 3).

Le composé $BaSnGe_{1,50}Si_{1,50}O_9$ a été retenu car il offre la possibilité d'observer simultanément des bandes appartenant aux deux anneaux mixtes.

Les fréquences et déplacements isotopiques sont regroupés dans le Tableau 2. Les décalages de fréquences observés sont, dans l'ensemble, plus significatifs dans le cas du silicium. Les résultats les plus importants concernent les deux bandes à 650 et 667 cm^{-1} . Elles sont toutes deux sensibles à la variation de masse du silicium et du germanium à la fois. L'origine de mouvements vibrationnaires "mixtes" est ainsi établie. Celle à 667 cm^{-1} est surtout influencée par le remplacement $^{28}Si \rightarrow ^{30}Si$: $\Delta\nu \approx 7\text{ cm}^{-1}$ alors que celle à 650 cm^{-1} l'est principalement par la variation de masse du germanium: $\Delta\nu \approx 4\text{ cm}^{-1}$. Ces faits ont pour conséquence que dans la vibration $\nu_2(SiOGe_2)$

 Tableau 2. Déplacements isotopiques pour les composés $BaSnSi_{1,50}Ge_{1,50}O_9$.

^{28}Si	^{30}Si	$\Delta\nu\text{ cm}^{-1}$	^{70}Ge	^{76}Ge	$\Delta\nu\text{ cm}^{-1}$
265	267	+ 2 (?)	263	269	
335	335		335	335	
443	443		445	447	+ 2 (?)
500	495	- 5	520	500	
540	535	- 5	539	542	- 3
558	558		559	553(?)	- 5 (?)
583	581	- 2	586	580	- 6
650	647	- 3	654	650	- 4
667	660	- 7	670	657	- 13
727	716	- 11	728	728	
747	733	- 14	747	748	+ 1 (?)
800					
825					
947	942	- 5	947	947	
993	983	- 10	993	993	

décalages non significatifs.

Tableau 3. Attributions proposées pour les modes vibratoires des anneaux mixtes $MM_2'O_9$.

991-997	943-945	825-836
$\nu_{2g} O^-(Si_1Ge_2)O^-$	$\nu_g(O^-SiO^-)$	$\nu_g(O^-GeO^-)$
mode B_1	mode A_2	mode A_1
(anneau $Ge_2Si_2O_9$)	(anneau $Ge_2Si_2O_9$)	(anneau $GeSi_2O_9$)
+		
$\nu_g O^-(Si_2Ge)O^-$		
mode A_1		
(anneau $GeSi_2O_9$)		
724-733	660-671	645-655
$\nu_g Si_1OSi_1$	$\nu_g(Si_1OGe_2)$	$\nu_g(Si_2OGe)$
mode B_2	mode A_1	mode B_2
(anneau $GeSi_2O_9$)	(anneau $Ge_2Si_2O_9$)	(anneau $GeSi_2O_9$)
		(anneau $Ge_2Si_2O_9$)

(667 cm^{-1}), la contribution du silicium est prépondérante; la situation inverse est observée pour la vibration $\nu_2(GeOSi_2)$ (655 cm^{-1}) où le déplacement du germanium est le plus important. Il est remarquable que les vibrations "mixtes" de type $\nu_2(MO_2M')$, à mode A_1 , affectent surtout l'élément M .

Les deux bandes de fréquence élevée: 993 cm^{-1} et 947 cm^{-1} paraissent très sensibles à la masse du silicium ($\Delta\nu \approx 10$ cm^{-1}) uniquement. Des déplacements importants du silicium caractérisent donc les vibrations qui leur correspondent. Ceci est en accord avec l'attribution à $\nu_2O^-(Si_2Ge)O^-$ de mode A_1 dans l'anneau $GeSi_2O_9$ pour la bande à 993 cm^{-1} , ainsi qu'avec la vibration $\nu_2(O^-SiO^-)$ de mode A_2 dans l'anneau $Ge_2Si_2O_9$. Par contre, la vibration $\nu_{2g}O^-(SiGe_2)O^-$ de mode B_1 caractéristique des groupes $O^-(SiGe_2O^-)$ externes de l'anneau $Ge_2Si_2O_9$, simultanément proposée pour la bande à 995 cm^{-1} , ne reçoit pas ici de confirmation déterminante.

Le cas des bandes à 727 cm^{-1} et 586 cm^{-1} est facile à examiner. Celle à 727 cm^{-1} ($\Delta\nu = {}^{28}Si \rightarrow {}^{30}Si = 11$ cm^{-1}) dérive de $\nu_1(SiOSi)$ de mode E' dans l'anneau Si_2O_9 ; ce sera $\nu_1(SiOSi)$ de mode B_2 dans l'anneau $GeSi_2O_9$. De même celle à 586 cm^{-1} ($\Delta\nu = {}^{70}Ge \rightarrow {}^{76}Ge = 6$ cm^{-1}) est l'analogue de $\nu_1(GeOGe)$ de mode E' dans l'anneau Ge_3O_9 , c'est-à-dire $\nu_1(GeOGe)$ de mode B_2 dans l'anneau $Ge_2Si_2O_9$.

L'ensemble de ces propositions est rassemblé sous forme de tableau (Tableau 3).

Les composés $ATa(Ge_{3-x}Si_x)_2O_9$ avec $A = K, Rb, Tl$ (Fig. 4)

L'examen comparatif des spectres i.r. des silicogermanates $ATaGe_2Si_2O_9$ et des germanates $ATaGe_3O_9$ montre que ce qui a été exposé précédemment peut être globalement conservé.

Trois points principaux sont à retenir: en

premier lieu, l'existence de deux bandes à 650 cm^{-1} et 655 cm^{-1} imputables aux vibrations $\nu_2(M_2'OM)$ de mode A_1 des cycles $MM_2'O_3$ dans les anneaux $Ge_2Si_2O_9$ et $GeSi_2O_9$ et $GeSi_2O_9$. Le spectre i.r. de $TlTaGe_2Si_2O_9$ ne présente pas la bande à 665 cm^{-1} , tendant à faire penser que dans ce cas particulier, seuls les anneaux mixtes $Ge_2Si_2O_9$ sont présents, en accord avec l'impossibilité d'obtenir des composés $TlTa(Ge_{3-x}Si_x)_2O_9$ plus riches en silicium ($x > 1$). En second lieu, la bande 587 cm^{-1} correspond à la vibration $\nu_1(GeOGe)$ de mode B_2 , dans l'anneau $Ge_2Si_2O_9$. Enfin, une vibration "mixte" des groupes $O^-(SiGe_2O^-)$ externes de mode B_1 est attribuable à la bande assez intense voisine de 1000 cm^{-1} .

Cependant, l'existence de l'inflexion vers 730 cm^{-1} ayant pour origine $\nu_2(SiOSi)$, de mode B_2 dans l'anneau $GeSi_2O_9$, même dans le spectre de $TlTaGe_2Si_2O_9$ est en faveur de l'existence de tels anneaux de ce composé et semble contredire l'absence de $\nu_1(Si_2OGe)$ de mode A_1 , signalée plus haut. Dans le cas des composés du thallium, on ne peut pas répondre de façon satisfaisante au problème de l'existence simultanée des deux espèces d'anneaux mixtes.

Les composés $BaGe(Ge_{3-x}Si_x)_2O_9$ avec $0,875 < x < 1,50$ (Fig. 5)

Les spectres i.r. des composés $BaGe(Ge_{3-x}Si_x)_2O_9$ ($x = 1; x = 1,25; x = 1,50$), sont beaucoup plus simples que celui du tétragermanate $BaGe_4O_9$ et s'apparentent fortement à ceux des autres composés $AB(Ge_{3-x}Si_x)_2O_9$. Le caractère plan ou très proche de la planéité de ces anneaux déjà mis en évidence par diffraction des rayons X [2], reçoit ici une preuve supplémentaire. Les conclusions précédentes concernant les vibrations $\nu_1(GeOSi)$ dans l'anneau $Ge_2Si_2O_9$ à 658 cm^{-1} , $\nu_1(GeOSi_2)$ à 642 cm^{-1} dans l'anneau $GeSi_2O_9$ et $\nu_2O^-(SiGe_2)O^-$ mixte, peuvent être reprises. Un point intéressant

mérite d'être souligné. Il a trait à la présence à côté de la fréquence de 717 cm^{-1} , $\nu_1(\text{SiOSi})$ dans l'anneau GeSi_2O_6 de la fréquence à 740 cm^{-1} déjà visible pour le composé $\text{BaGeGe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ et d'intensité notable pour les plus fortes teneurs en silicium. L'attribution de cette bande à la vibration $\nu_1(\text{SiOSi})$ spécifique de l'anneau Si_2O_6 est raisonnable. La présence d'anneaux Si_2O_6 dans ces composés permet de penser que la limite d'existence ($\text{Si} < 1,50$), pourrait être reculée jusqu'aux teneurs les plus fortes en silicium (composé $\text{BaGeSi}_2\text{O}_9$). En fait, nous avons montré que l'impossibilité d'obtenir de tels composés est due à la formation privilégiée de phases $\text{Ba}(\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_6)$ de type sanbornite BaSi_2O_6 [5].

Discussion

Sur la base des conclusions qui viennent d'être exposées, l'existence des anneaux mixtes $\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ et GeSi_2O_6 peut être tenue pour certaine. Des attributions proposées, les plus intéressantes sont relatives aux vibrations $\nu_1(\text{MOM}_2')$ de mode A_1 caractéristiques des cycles mixtes $\text{MM}_2'\text{O}_3$.

Ces résultats s'accordent assez bien avec ceux de LAZAREV [4, 6] au sujet des solutions solides $\text{SrSiO}_3\text{-SrGeO}_3$, surtout en ce qui concerne l'identification des vibrations $\nu_1(\text{MOM}_2')$. LAZAREV les observe à 586 cm^{-1} pour l'anneau GeSi_2O_6 , et 610 cm^{-1} pour l'anneau $\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, avec donc la même disposition de fréquence que la nôtre, c'est-à-dire la plus élevée pour l'anneau $\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_9$. La méthode des substitutions isotopiques a permis d'apporter la lumière sur ce comportement a priori étonnant, des anneaux mixtes. L'élément M de l'anneau $\text{MM}_2'\text{O}_3$ a un rôle dominant dans les vibrations où il se trouve impliqué. Ce fait concrétise les forces de tensions existant au sein de ce que l'on peut appeler l'hétérocycle $\text{MM}_2'\text{O}_3$.

ESSAI DE DETERMINATION DE LA DISTRIBUTION DES DIFFERENTES ESPECES D'ANNEAUX

Le problème de la distribution des différentes espèces d'anneaux dans un composé donné et de son évolution peut être abordé à l'aide des techniques de la spectrométrie i.r.. Le principe de la méthode consiste à relier la concentration d'une espèce d'anneaux à l'intensité d'une bande d'absorption i.r. spécifique de cette espèce.

Traitement expérimental

Le problème ainsi abordé n'est simple que dans son énoncé, car plusieurs limitations d'ordre ex-

périmental, surgissent immédiatement. Alors qu'il est relativement facile de choisir quatre bandes typiques des quatre espèces d'anneaux Si_2O_6 , Ge_2O_6 , Si_2GeO_6 et SiGe_2O_6 , il est délicat de s'assurer que la mesure de l'intensité d'une de ces bandes est bien représentative de la proportion d'anneaux auxquels elle correspond. C'est le cas, en particulier, des anneaux mixtes, qui n'existent jamais seuls dans un composé, quel qu'il soit. Nous ne disposons pas de référence pour relier une certaine quantité d'anneaux mixtes à une intensité de bande donnée. Nous utilisons alors une hypothèse de travail, celle-là même que LAZAREV a retenue [6], à savoir que les coefficients d'extinction molaire des bandes spécifiques retenues ne varient pas avec la composition. En prenant à chaque fois, le rapport intensité-concentration des anneaux mixtes, mesuré pour le composé $\text{BaSn}(\text{Ge}_{1,50}\text{Si}_{1,50})\text{O}_9$, où l'on admet que la probabilité de formation des deux espèces mixtes est la même, nous contournons cette limitation fondamentale.

Une autre difficulté réside dans la superposition fréquente ou la proximité de bandes correspondant à plusieurs espèces d'anneaux. L'évaluation de la contribution propre à chaque espèce est alors malaisée. Dans le cas de l'anneau Ge_2O_6 , en particulier, le mélange des bandes ne peut être évité pour toutes les compositions envisagées. La mesure de la contribution propre à l'anneau Ge_2O_6 , s'avérant difficile, l'utilisation de la somme des concentrations des quatre espèces normalisées à 100%, offre une vérification de cette mesure.

Les bandes retenues pour l'étude expérimentale de la variation de concentration sont celles dont l'attribution paraît ne pas souffrir de contestation. Pour les anneaux M_3O_6 , il s'agit de bandes spécifiques des vibrations $\nu_1(\text{MOM})$ de mode E' à 762 cm^{-1} dans $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ et 558 cm^{-1} dans $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$. Pour les anneaux mixtes, on a recours aux bandes les plus caractéristiques, celles dues aux vibrations $\nu_1(\text{MOM}_2')$ de mode A_1 , à environ 670 cm^{-1} pour l'anneau $\text{Ge}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ et 650 cm^{-1} pour l'anneau GeSi_2O_6 .

Les distributions théoriques d'anneaux

Il peut exister de nombreuses distributions théoriques. Parmi celles-ci, nous retiendrons en premier lieu celle qui correspond à la répartition statistique des éléments silicium et germanium sur les sites possibles. Cette hypothèse a servi à l'étude structurale des composés mixtes. La Fig. 6 représente la distribution des quatre espèces

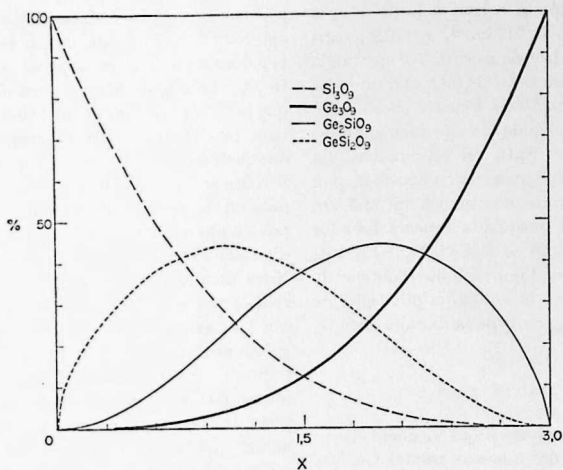


Fig. 6. Modèle de distribution des 4 espèces d'anneaux correspondant à une répartition statistique des éléments silicium et germanium. - - - - - Si_3O_3 ; ——— Ge_3O_3 ; - - - - Ge_2SiO_3 ; GeSi_2O_3 .

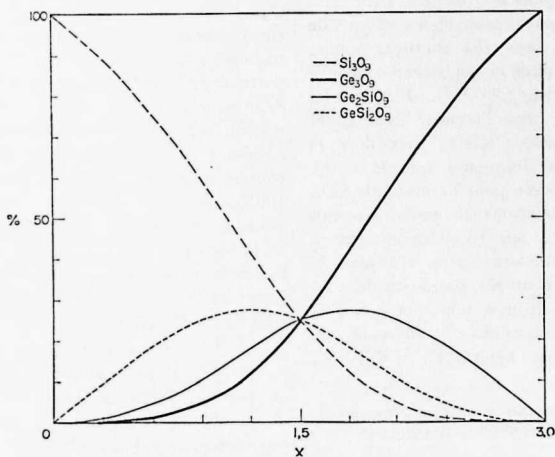


Fig. 7. Modèle de distribution statistique des 4 espèces d'anneaux. - - - - - Si_3O_3 ; ——— Ge_3O_3 ; - - - - Ge_2SiO_3 ; GeSi_2O_3 .

d'anneaux, dans ce cas. Les équations des quatre courbes représentatives sont les suivantes:

$$\text{Anneaux } \text{Si}_3\text{O}_3: 100u^3$$

$$\text{Anneaux } \text{Ge}_3\text{O}_3: 100(1-u)^3$$

$$\text{avec } u = x/3$$

$$\text{Anneaux } \text{Si}_2\text{GeO}_3: 100 \cdot 3u^2(1-u)$$

$$\text{Anneaux } \text{SiGe}_2\text{O}_3: 100 \cdot 3u(1-u)^2$$

Le fait saillant de ce modèle est la prédominance des anneaux mixtes dans le domaine de composition compris entre $x: 0,75$ et $x = 2,25$. La concentration en anneaux mixtes culmine à 44,4% pour $x = 1$ et $x = 2$. La formation préférentielle d'anneaux mixtes est marquée par le rapport 3 existant entre les quantités d'anneaux mixtes et d'anneaux purs lorsque la composition silicium et germanium est la même ($x = 1,50$).

Un autre type de distribution est obtenu en considérant que le caractère statistique est présenté, non plus par les éléments silicium et germanium, mais par la répartition des quatre espèces d'anneaux. Le schéma correspondant est donné dans la Fig. 7. Les équations des courbes représentatives sont dans ce cas :

$$\text{Anneaux Si}_3\text{O}_9: 100 \frac{u^3}{1 - 2u + 2u^2}$$

$$\text{Anneaux Si}_2\text{GeO}_9: 100 \frac{u^2(1-u)}{1 - 2u + 2u^2}$$

$$\text{Anneaux Ge}_3\text{O}_9: 100 \frac{(1-u)^3}{1 - 2u + 2u^2}$$

$$\text{Anneaux SiGe}_2\text{O}_9: 100 \frac{(1-u)^2}{1 - 2u + 2u^2}$$

Ce modèle se caractérise par l'égalité des concentrations des quatre espèces d'anneaux pour $x = 1,50$ (25%) et par la domination constante des anneaux purs pour toutes les compositions. LAZAREV a utilisé ce type de répartition pour l'étude des solutions solides $\text{SrSiO}_3\text{-SrGeO}_3$ [5].

Résultats concernant les composés $\text{BaSn}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$

Le Fig. 8 représente l'évolution des concentrations des différents anneaux chez les composés $\text{BaSn}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$. Deux faits essentiels doivent être notés: le système de quatre courbes obtenu

présente une symétrie par rapport à la teneur moitié $x = 1,50$, montrant en cela que les rôles du silicium et du germanium sont interchangeable; d' autre part, il existe un domaine sensiblement compris entre les composés $\text{BaSnGeSi}_2\text{O}_9$ et $\text{BaSnGe}_2\text{SiO}_9$, où les anneaux mixtes dominent.

La comparaison précise avec les distributions théoriques envisagées ci-dessus, montre que les résultats observés sont assez voisins de ceux prévus par le modèle de distribution statistique des éléments silicium et germanium (Fig. 6) avec une concentration maximum d'anneaux mixtes de l'ordre de 38 contre 44%. La formation d'anneaux mixtes est donc favorisée conformément à ce que prévoit cette hypothèse, mais le rapport observé des concentrations d'anneaux mixtes et d'anneaux purs pour la composition moitié $x = 1,50$ atteint seulement 1,8 contre 3.

Aux limitations d'ordre expérimental près, l'évolution de la concentration des différents anneaux ne s'écarte que faiblement du caractère statistique de répartition du silicium et du germanium, confirmant ainsi les résultats de l'étude structurale.

Le cas des composés $\text{BaGe}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$ avec $0,875 < x < 1,50$

Il est intéressant d'examiner l'allure des courbes de concentration d'anneaux composition silicium-germanium, en essayant de les comparer à la fois avec les résultats précédents et avec les distributions

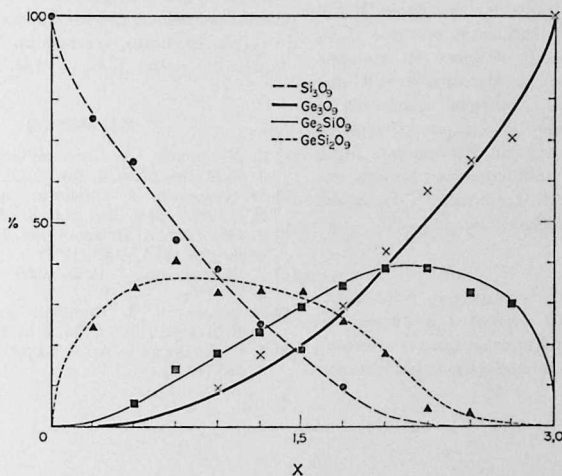


Fig. 8. Evolution des concentrations des différentes espèces d'anneaux dans les composés $\text{BaSn}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$ Si_3O_9 ; — Ge_3O_9 ; - - - Ge_2SiO_9 ; GeSi_2O_9 .

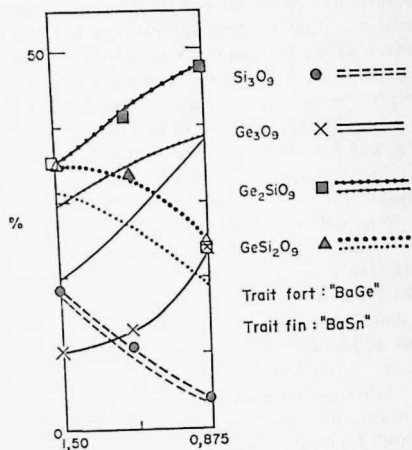


Fig. 9. Concentrations des différents anneaux chez les composés $\text{BaGe}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$.

théoriques. Etant donné l'absence de précision dans l'évaluation de l'intensité de la bande à 572 cm^{-1} $\nu_2(\text{GeOGe})$ pour l'anneau Ge_3O_9 , nous avons retenu la bande à 790 cm^{-1} imputable à $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$ de mode E' pour l'anneau Ge_3O_9 . Les portions de courbes représentées sur la Fig. 9 indiquent que les anneaux mixtes dominent nettement, alors que les anneaux Ge_3O_9 paraissent être en faible quantité. Les concentrations en anneaux mixtes sont supérieures aux concentrations correspondantes observées pour les composés $\text{BaSn}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$, les concentrations en anneaux Si_3O_9 sensiblement équivalentes et celles en anneaux Ge_3O_9 , bien inférieures. La distribution silicium-germanium sous forme d'anneaux mixtes est là aussi proche du caractère statistique. Il n'en va pas de même de la formation des anneaux M_3O_9 où l'on note une nette préférence pour les anneaux Si_3O_9 : 18% d'anneaux Si_3O_9 contre 10% d'anneaux Ge_3O_9 pour le composé $\text{BaGe}(\text{Ge}_{1.50}\text{Si}_{1.50})_2\text{O}_9$.

Discussion

Ces deux séries de résultats que nous avons exploitées, en gardant présentes à l'esprit les limitations d'ordre expérimental qui les affectent, apportent une lumière nouvelle sur le point de vue

structural développé jusqu'à maintenant sur les composés de type bénomite. La distribution silicium-germanium sous la forme de quatre types d'anneaux, constitue un aspect original de l'évolution de la structure des phases bénomite. Nous avons là un élément d'interprétation supplémentaire de l'existence de ces phases.

Le caractère statistique de la répartition silicium-germanium est assez bien illustré par les valeurs observées des concentrations en anneaux mixtes. Ces résultats ne s'accordent pas pleinement avec ceux de LAZAREV [6] pour les composés du système $\text{SrSiO}_3\text{-SrGeO}_3$ où une distribution statistique des anneaux conforme au modèle représenté sur la Fig. 7 semble avoir été mise en évidence. La structure de ces composés, déjà assez différente du type bénomite, n'est sans doute pas étrangère à ce phénomène.

Les concentrations en anneaux Ge_3O_9 et Si_3O_9 s'éloignent plus sensiblement des valeurs attendues avec l'hypothèse de la répartition statistique silicium-germanium, dans les composés $\text{BaGe}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$, en particulier. La faible quantité d'anneaux Ge_3O_9 observée, correspond au fait que la déformation notable de ces anneaux dans le tétragermanate BaGe_4O_9 est un élément inhibiteur de l'apparition de la structure bénomite. Il n'en va pas de même des anneaux mixtes et surtout de l'anneau Si_3O_9 caractérisé par sa résistance à toute déformation. Il est l'élément moteur de la création du type bénomite. La quantité d'anneaux Si_3O_9 observée dans les composés $\text{BaGe}(\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x)_2\text{O}_9$ prenant des valeurs élevées, impose ainsi l'existence du type bénomite, c'est-à-dire le caractère de planéité des cycles M_3O_3 et $\text{MM}'_2\text{O}_3$.

REFERENCES

- [1] J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **4**, 209 (1972).
- [2] M. GOREAUD, J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, B. RAVEAU, *Mat. Res. Bull.* **8**, 1205 (1973).
- [3] J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1023 (1975).
- [4] A. N. LAZAREV, I. S. IGNATYEV, *Opt. Spekt.*, **28**, 526 (1970).
- [5] M. GOREAUD, J. CHOISNET, A. DESCHANVRES, et B. RAVEAU, *Rev. Chim. Min.* **11**, 207 (1974).
- [6] I. S. IGNATYEV et A. N. LAZAREV, *Neorg. Mater.*, **8**, 268 (1972).