

Spectres vibrationnels des silicates et germanates renfermant des anneaux, M_3O_9 ($M = Si, Ge$)—I.

Attribution des fréquences caractéristiques de l'anneau M_3O_9 , dans les composés de type bénitoïte, wadéite et tétragermanate

J. CHOISNET et A. DESCHANVRES

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide ERA. No. 305, Université de Caen,
14032 Caen Cedex, France

et

P. TARTE

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

(Received 6 September 1974)

Abstract—A number of cyclo-silicates and germanates with the benitoïte, wadeite or tetra-germanate structure have been investigated by i.r. and Raman spectroscopy, so as to evidence the essential spectroscopic features of the Si_3O_9 and Ge_3O_9 rings and to show how these features are modified under the influence of a change of structure, with or without modification of the local symmetry of the ring.

One band in the i.r. spectrum and two bands in the Raman spectrum have been found to be highly specific of the ring structure. The two Raman bands are observed in the 600–500 cm^{-1} region for the silicates, and 550–450 cm^{-1} region for the germanates; they correspond to bending motions of the ring, involving a predominant displacement of the ring oxygens, and no large displacement of the cations, as evidenced by the small ^{28}Si – ^{30}Si isotopic shift.

The characteristic i.r. band is observed in the 760–700 cm^{-1} region for the silicates, and the 550–500 cm^{-1} region for the germanates, with a large (14 cm^{-1}) ^{28}Si – ^{30}Si isotopic shift. This important mass effect of the cation is also reflected in the large frequency ratio ν (silicate) ν (germanate).

This band is unique as long as the ring has the local C_{3h} symmetry, irrespective of the crystal structure (benitoïte or wadeite); but it is split into a multiplet for distorted rings. It is thus a sensitive means of detecting the local symmetry of the ring.

INTRODUCTION

Les spectres i.r. des silicates et germanates renfermant des anneaux M_3O_9 ($M = Si, Ge$) ont fait l'objet de divers travaux. Signalons en particulier, ceux de MATOSSI [1] et SAKSENA [2] relatifs au calcul des fréquences caractéristiques de l'anneau Si_3O_9 dans la bénitoïte $BaTiSi_3O_9$ et ceux de LAZAREV [3] portant sur les métasilicates et métagermanates de formule générale AM_3O_9 ($A = Ca, Sr, Ba; M = Si, Ge$).

Les composés ABM_3O_9 de type bénitoïte et $A_2BM_3O_9$ de type wadéite ou tétragermanate ($A = K, Rb, Cs, Tl, Ba; B = Ti, Sn, Zr, Ta, Nb, Sb; M = Si, Ge$) que nous avons synthétisés et étudiés récemment [4, 5] offrent un terrain favorable à un examen systématique des spectres vibrationnels. Nous nous proposons ici de préciser l'attribution des vibrations caractéristiques de l'anneau M_3O_9 , en essayant de déterminer l'influence du type structural et éventuellement celle des éléments A, B et M.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés étudiés sont préparés par réaction directe des mélanges des carbonates et oxydes, pris dans les proportions stoechiométriques. Les synthèses sont réalisées à des températures variant entre 800°C et 1300°C suivant la nature des éléments A, B et M. Les détails des méthodes de préparation ont été exposés précédemment [4, 5].

Les spectres i.r. ont été enregistrés sur spectromètre Beckman i.r. 12* ou Perkin Elmer 225† (1500–200 cm^{-1}). La méthode des pastilles de KI a été utilisée. Les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un double monochromateur CODERG PHO équipé d'un laser He-Ne de 50 mW* (Spectra Physics).

* Laboratoire de chimie générale, Professeur TARTE, Université de Liège

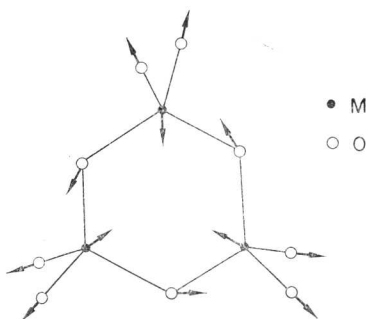
† Service de spectrométrie I.R. de l'U.E.R. Sciences, Université de Caen.

Tableau 1. Séparation des modes internes de l'anneau M_3O_9 isolé en modes de valence et de déformation (symétrie C_{3h})

Anneau M_3O_9 isolé C_{3h}	I.r.	Raman
Modes internes actifs (total)	$6E' + 4A''$	$6E' + 6A' + 4E''$
Modes de valence	$3E' + 1A''$	$3E' + 3A' + 1E''$
Modes de déformation	$3E' + 3A''$	$3E' + 3A' + 3E''$

ASPECT STRUCTURAL ET ACTIVITE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

L'étude structurale a fait ressortir la grande parenté des structures bénoïte et wadéite. Les couches d'anneaux M_3O_9 ($M = Si, Ge$) sont liées entre elles par des octaèdres BO_6 ($B = Ge, Ti, Sn, Nb, Ta, Sb$). La charpente ainsi constituée laisse apparaître des volumes libres où peut prendre place un élément d'insertion de grande taille $A = Ba, K, Rb, Cs, Tl$. La structure bénoïte possède des tunnels parallèles à l'axe c , alors que la structure wadéite se caractérise par l'existence de cavités de forme sensiblement tétraédrique, les "cages wadéite."

Fig. 1. Diagramme vectoriel servant à définir des vibrations de valence dans l'anneau M_3O_9 .

Dans le cas des silicates, compte tenu de la masse relativement plus élevée des cations A et B et du caractère vraisemblablement assez ionique des liaisons qu'ils forment avec l'oxygène, il est raisonnable d'admettre la séparation des modes normaux de vibration en modes internes et modes externes. Nous retiendrons également cette hypothèse pour l'analyse des spectres des germanates, sans méconnaître toutefois les risques accrus de mélange entre les modes internes et externes.

La symétrie locale de l'anneau M_3O_9 est la même pour les types bénoïte et wadéite: C_{3h} , ce qui conduit à l'existence de 10 modes normaux actifs en i.r. ($6E'$ et $4A''$) et 16 modes normaux actifs en Raman ($6E' + 6A' + 4E''$). En toute rigueur, le nombre des modes normaux actifs pourrait être plus élevé puisqu'il existe deux anneaux M_3O_9 dans la maille type bénoïte ou type wadéite.

Au sein même des modes internes, c'est à dire des vibrations intramoléculaires des anneaux M_3O_9 , nous distinguerons, pour la commodité de l'analyse, entre vibrations de valence et vibrations de déformation, qui apparaîtront dans des domaines de fréquences différents. Le diagramme vectoriel susceptible de représenter des "mouvements de valence" de l'anneau M_3O_9 est donné dans la Fig. 1. La séparation des modes internes en modes de valence et de déformation aboutit aux résultats suivants (Tableau 1).

Description proposée pour les modes de valence minuscules

Cette description, du type de celle proposée par LAZAREV [6], ne représente qu'une approximation des mouvements vibratoires effectifs de l'anneau M_3O_9 , puisque nous ne connaissons pas les valeurs des constantes de force, pas plus que les amplitudes des déplacements des atomes. Cependant, nous avons là (Tableau 2) une hypothèse de travail utile pour l'attribution des fréquences observées:

Tableau 2. Description proposée pour les modes de valence de l'anneau M_3O_9 isolé (symétrie C_{3h})

	Groupes (O-MO ⁻) externes		Cycle M_3O_9
I.r.	A''	ν_{as} O-MO ⁻	$E' \nu_{as}$ MOM
	E'	ν_s O-MO ⁻	$E' \nu_s$ MOM
Raman	A'	ν_s O-MO ⁻	$A' \nu_s$ MOM
	E'	ν_s O-MO ⁻	$A' \nu_{as}$ MOM
	E''	ν_{as} O-MO ⁻	$E' \nu_{as}$ MOM $E' \nu_s$ MOM

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

Silicates

Les résultats expérimentaux concernent les silicates de type bénoïte $BaBSi_3O_9$ ($B = Ti, Zr, Hf, Sn$) avec les données isotopiques ^{28}Si - ^{30}Si relatives à $BaZrSi_3O_9$, ainsi que les silicates de type wadéite $A_2BSi_3O_9$ ($A = K, Rb; B = Ti, Sn$). Ces résultats sont regroupés dans les Tableaux 3, 4, 5 et 6, alors que les Figs. 2, 3, 4 et 5 représentent quelques spectres i.r. et Raman caractéristiques.

Tableau 3. Fréquences i.r. (cm⁻¹) des silicates BaBSi₃O₉ (B = Ti, Zr, Hf, Sn)

B = Ti	B = Zr	B = Hf	B = Sn
$\nu(\text{cm}^{-1})$			
Modes internes			
1065	1055	1055	1060
1030	1038	1035	1030
990	979	980	965
930	930	937	923
760	760	758	762
570		547	561
480	465	473	476
445	454	461	455
395			397
380	382	383	
355	361	365	
325	320		327
Modes externes			
	291	255	275
240	240	212	231

Spectres i.r. (a) Domaine hautes fréquences. Nos interprétations sont basées sur les simplifications suivantes:

(1) On peut, en première approximation au moins, séparer les fréquences de valence du cycle Si₃O₉ (ou Ge₃O₉) des autres modes de vibration de la maille cristalline.

(2) Bien que, pour les composés de type bénytoïte, le nombre de vibrations de valence actives en i.r. passe de 4 à 7, quand on passe du cycle "isolé" à la maille cristalline, on n'observe en fait dans le domaine i.r. correspondant que quatre bandes plus ou moins intenses et une faible inflexion. Ce résultat n'est guère différent de celui donné par les composés de type wadéite, pour lesquels le nombre de fréquences de valence actives en i.r. est de 4, aussi bien pour le cycle "isolé" que pour la maille.

Tableau 4. Déplacements isotopiques et attributions des fréquences i.r. de BaZrSi₃O₉

BaZr ²⁸ Si ₃ O ₉	BaZr ³⁰ Si ₃ O ₉	$\Delta\nu^{28\text{Si}-30\text{Si}}$	Attributions
1055	1055	?	Modes internes $\nu(\text{Si}_3\text{O}_9)$
1037	1033	+ 4	$\nu_{as} \text{O}-\text{SiO}^-$ mode A''
980	973	+ 7	$\nu_s \text{O}-\text{SiO}^-$ mode E'
932	925	+ 7	$\nu_{as} \text{SiOSi}$ mode E'
760	746	+ 14	$\nu_s \text{SiOSi}$ mode E'
463	460	+ 3	Modes internes de déformation
455	450	+ 5	
384	382	+ 2	
362	362	?	
322	319	+ 3	
290	289	?	Translations des cations Zr ⁴⁺
239	238	?	

Tableau 5. Fréquences Raman observées, déplacements isotopiques et attributions pour les silicates BaBSi₃O₉ (B = Ti, Zr)

BaTiSi ₃ O ₉	BaZr ²⁸ Si ₃ O ₉	BaZr ³⁰ Si ₃ O ₉	$\Delta\nu$	Attributions
1080				Modes internes (Si ₃ O ₉) de valence
951				
939	956	946	+ 10	
930				
917	935	935	?	
577	577	574	+ 3	Modes internes de déformation
539	526	523	+ 3	
505	504	499	+ 5	
480	461	458	+ 3	
398	381	380	?	
374	365	363	+ 2	
350	338	336	+ 2	
267	254	252	+ 2	

Tableau 6. Fréquences i.r. observées (cm^{-1}) et attributions pour les silicates $\text{A}_2\text{BSi}_3\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$)

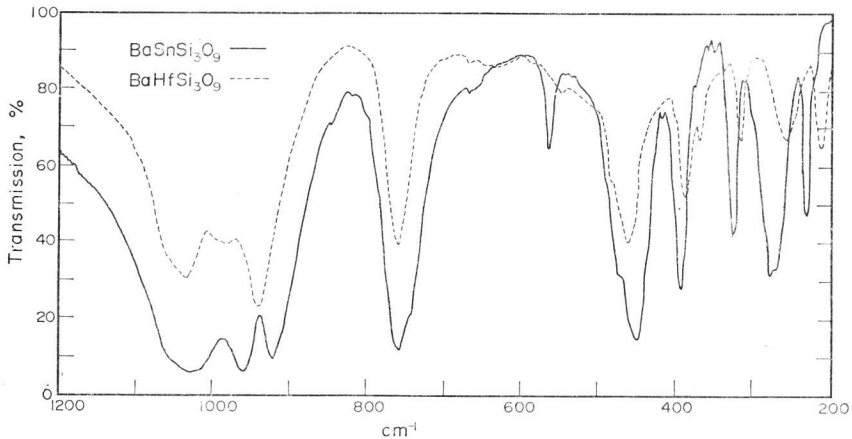
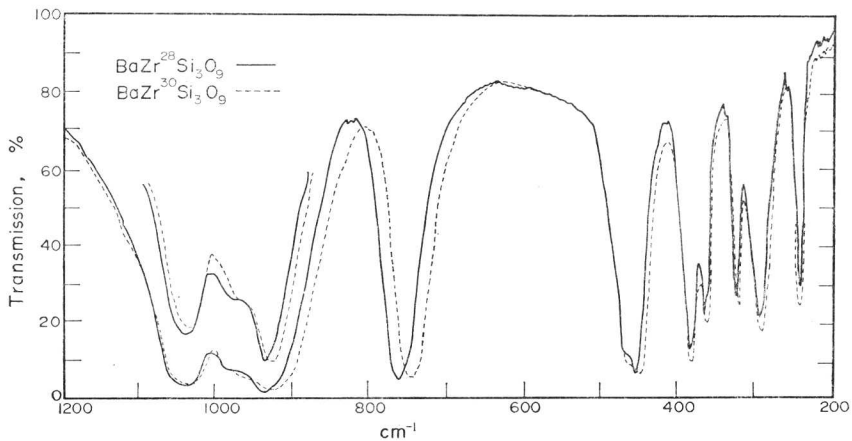
Attributions	$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{SiO}^-$ Mode A''	?		$\nu_{\text{s}}\text{SiOSi}$
		$\nu_{\text{as}}\text{SiOSi} \leftarrow$	$\rightarrow \nu_{\text{s}}\text{O}-\text{SiO}^-$	
" K_2Ti "	1099	1005	927	732
" Rb_2Ti "	1033	1010	926	724
" K_2Sn "	1055	1022	973	738
" Rb_2Sn "	1049	1015	964	732

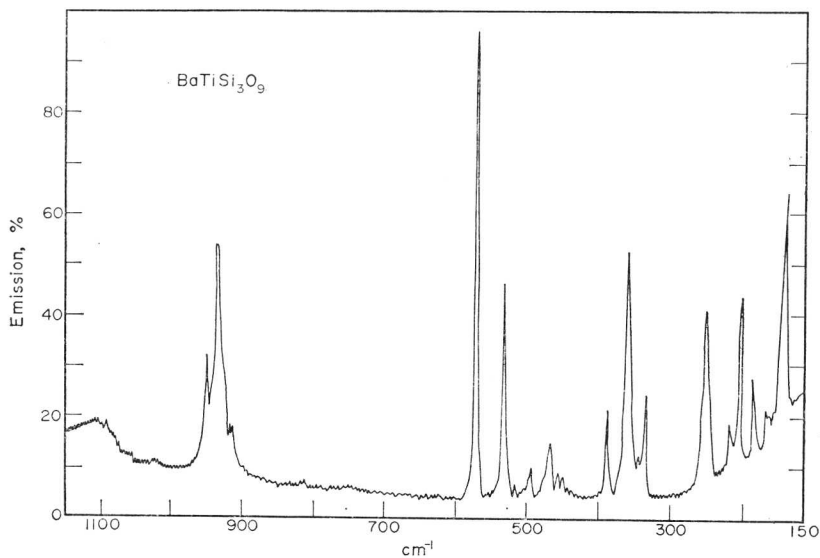
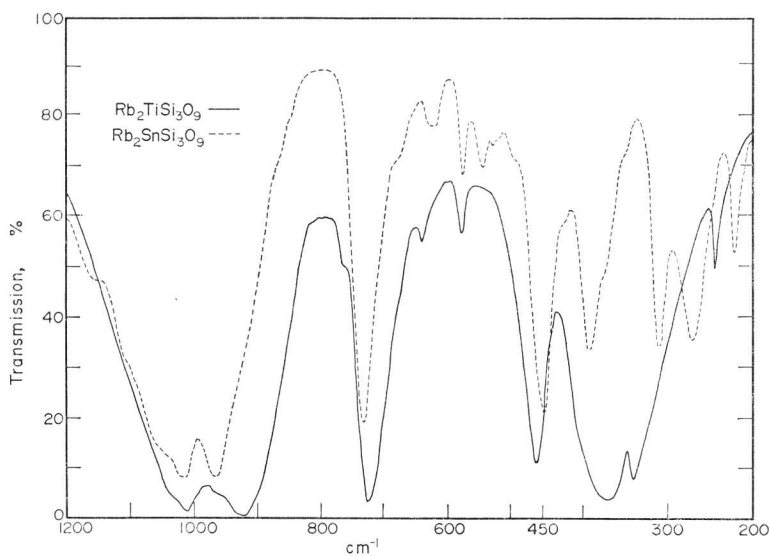
Il semble donc que les couplages vibrationnels entre cycles Si_3O_9 d'une maille bënitoïte soient très faibles; on pourra ainsi interpréter les aspects essentiels des spectres en fonction des vibrations d'un cycle "isolé," en négligeant les perturbations dues à la présence de deux cycles par maille.

Compte tenu de ces approximations, et sur la base des déplacements de fréquence observés, soit en fonction de la nature du cation B (voir Tableau

3), soit en fonction du remplacement isotopique $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ (Tableau 4), nous sommes en mesure de proposer les attributions suivantes:

(1°) La bande observée vers 760 cm^{-1} dans les spectres i.r. des silicates de type bënitoïte présente un effet isotopique $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ très important ($\Delta\nu \approx 14\text{ cm}^{-1}$); par contre, sa fréquence est à peine modifiée par la nature du cation tétravalent B (Tableau 3).

Fig. 2. Spectres i.r. des silicates $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$ et $\text{BaHfSi}_3\text{O}_9$.Fig. 3. Spectres i.r. des silicates $\text{BaZr}^{28}\text{Si}_3\text{O}_9$ et $\text{BaZr}^{30}\text{Si}_3\text{O}_9$.

Fig. 4. Spectre Raman de $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$.Fig. 5. Spectres i.r. des silicates $\text{Rb}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9$.

On notera qu'une bande similaire est observée dans les spectres i.r. des silicates de type wadéite (Tableau 6) et de type pseudowollastonite $\text{X}^{\text{II}}\text{SiO}_3$ ($\text{X}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (3), dans le spectre des germanates correspondant à ces diverses structures, et enfin dans les spectres des phosphates $\text{KX}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ de type bénytoïte ($\text{X}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$).

Il s'agit donc d'une vibration tout à fait typique d'un anneau M_3O_9 à cycle M_3O_3 plan, impliquant un déplacement important de l'élément M et une

participation proportionnellement plus faible de l'oxygène: on peut alors l'attribuer au mode ν_s (MOM) de classe E' .

(2°) L'attribution de la bande observée vers $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ est également aisée sur la base du spectre de réflexion d'un cristal de bénytoïte publié par LAZAREV [6]: c'est une vibration de symétrie A'' , c'est à dire nécessairement $\nu_{as}(\text{O}-\text{SiO}^-)$. La valeur élevée de la fréquence, et la faible influence de la masse du silicium montrent que cette

vibration comporte un déplacement prépondérant des atomes d'oxygène.

(3°) Nous ne disposons pas d'arguments permettant une interprétation irréfutable des deux bandes observées vers 980 et 930 cm^{-1} (Tableau 3), qui devraient être attribuées, l'une au mode $\nu_s(\text{O}-\text{SiO}^-)$, l'autre au mode $\nu_{as}(\text{SiOSi})$. Le décalage de fréquence isotopique $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ est le même dans les deux cas ($\Delta\nu \simeq 7 \text{ cm}^{-1}$) indiquant une participation modérée du silicium aux deux vibrations considérées, mais ne permettant pas une discrimination entre les deux attributions possibles. Nous pouvons cependant prendre en considération le fait que la bande 980 cm^{-1} est très sensible, en position et en intensité, à la nature du cation tétravalent B: ceci suggère une participation de l'oxygène externe (lié à ce cation B), donc une vibration du type $\nu_s(\text{O}-\text{SiO}^-)$. Dans cette hypothèse, la bande 930 cm^{-1} est attribuée au mode $\nu_{as}(\text{SiOSi})$.

On notera cependant que, dans l'approximation des vibrations d'un cycle "isolé," ces deux modes appartiennent à la même classe de symétrie E' . Il est donc possible que les fréquences observées correspondent à une combinaison de ces deux modes.

(4°) Enfin, l'épaulement faible et diffus observé vers 1060 cm^{-1} , correspond peut-être au dédoublement de l'un des modes précédents, dédoublement lié à la présence de deux groupes Si_3O_9 par maille. Les mesures de fréquence relatives à cette bande sont trop imprécises pour que les décalages isotopiques soient significatifs et aucun fait expérimental ne permet de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse proposée.

La plupart de ces interprétations s'appliquent sans grande modification aux silicates du type wadéite (Tableau 6). On retrouve en effet vers 730 cm^{-1} la bande intense typique du cycle Si_3O_9 et une bande de haute fréquence appartenant vraisemblablement à la classe de symétrie A'' . Par contre, il semble qu'il y ait permutation de l'origine des deux bandes intermédiaires, vers 1000 et 950 cm^{-1} : dans le cas des structures wadéite, c'est la composante de basse fréquence qui est la plus sensible à la nature du cation B. En fait, ceci confirmerait notre hypothèse selon laquelle il existe entre ces deux modes des interactions importantes, dues au fait qu'ils appartiennent à la même classe de symétrie E' .

(b) *Domaine des fréquences inférieures à 600 cm^{-1} .*

Compte tenu de la complexité des vibrations qui apparaissent dans ce domaine, nous n'en discuterons que les caractères généraux.

Pour la plupart des bandes d'absorption observées entre 600 et 300 cm^{-1} , on observe un effet de masse significatif du silicium, tandis qu'il n'existe manifestement aucune influence de la masse du cation tétravalent B. Il s'agit donc de vibrations de déformation du cycle Si_3O_9 .

Au contraire, les deux bandes observées dans la région 300–200 cm^{-1} ne sont que peu ou pas sensibles à la masse du silicium (l'écart observé est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure), mais tout au contraire très sensibles à la masse du cation tétravalent B. Il s'agit donc essentiellement de vibrations de réseau, impliquant une translation du cation tétravalent.

Spectres Raman. L'étude du spectre Raman des silicates est malaisée par suite de l'intensité intrinsèquement faible du spectre, de la présence d'un fond de fluorescence et enfin par le fait que, d'un composé à l'autre, les intensités relatives des bandes peuvent être fortement modifiées.

Les conséquences de cette situation sont évidentes: tout d'abord, les spectres sont très incomplets, surtout dans le domaine des vibrations de valence: pour le composé $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$, nous n'observons que deux fréquences de valence (dont l'une présente un décalage $^{28}\text{Si}-^{30}\text{Si}$ important), alors que la théorie des groupes prévoit, pour la diffusion Raman, un nombre de modes actifs égal à 7 pour le cycle "isolé," à 11 au niveau de la maille.

Ensuite, il est parfois impossible d'établir, comme en i.r., une correspondance entre les spectres de composés différents: les comparaisons sont peu significatives. Nous retiendrons néanmoins de ces données deux faits particuliers:

(1) la présence de deux pics intenses dans la région 600–500 cm^{-1} : ces pics sont caractéristiques par leur intensité, le faible effet de masse du silicium, et surtout le fait qu'on les retrouve systématiquement dans les spectres Raman des germanates. Leur interprétation ne sera proposée qu'après discussion de ces derniers.

(2) La théorie des groupes prévoit que seuls les modes de classe E' sont actifs à la fois en i.r. et en Raman, d'où une éventuelle possibilité d'identification de ces modes par l'observation de coïncidences entre les deux types de spectres.

On dénombre dans cette classe de symétrie, trois vibrations de valence et trois vibrations de déformation, si l'on se réfère à l'anneau "isolé." Ces nombres sont portés à 6 si l'on considère la présence de deux cycles par maille.

L'examen des Tableaux 4 et 5 révèle, pour

Tableau 7. Fréquences i.r. observées (cm⁻¹) des germanates bénoïte ABGe₃O₉

"BaZr"	987	909	820	777	554			406	383	318
"BaHf"	987	909	828	787	554			399		310
"BaSn"		905	817	777	558	470	435	405		312
"KTa"	927	860	822	786	597	558		422	392	325
"RbTa"	924	857	825	792	596	550		420	392	328
"CsTa"	923	863	829	800	597	546		415	385	329
"TTa"	924	872	832	798	597	549		410	384	323
"RbNb"	919	851	823	784		553		428	383	340
"KSb"	919	856	831	796	628	568		497	448	414
"RbSb"	913	852	833	795		561		497	442	413
"TlSb"	914	852	831	795		553		482	445	409

BaZrSi₃O₉, l'existence de quatre coïncidences possibles, à savoir les bandes observées dans les spectres i.r. et Raman respectivement, à 932 et 930, 463 et 461, 384 et 381, 362 et 365 cm⁻¹.

Cependant, les décalages isotopiques ²⁸Si-³⁰Si observés pour la première de ces quatre bandes sont très différents en i.r. (7 cm⁻¹) et en Raman (0 cm⁻¹): il s'agit donc très probablement de la coïncidence accidentelle de modes vibrationnels différents. Par contre, pour les trois modes observés entre 500 et 300 cm⁻¹, la coïncidence porte à la fois sur les valeurs des fréquences et sur les décalages isotopiques. Bien que l'on ne puisse rejeter totalement l'hypothèse d'une coïncidence accidentelle, ces résultats suggèrent qu'il s'agit de trois vibrations de déformation de classe E'. Ici encore, on observerait le nombre de vibrations prévues pour le cycle "isolé" et non pour la maille, ce qui confirmerait la faible importance des couplages vibrationnels entre cycles d'une même maille.

Germanates

Bien qu'il existe certaines analogies évidentes entre les spectres des silicates et ceux des germanates correspondants, il apparaît dans la famille des germanates, des variations très notables du spectre en fonction de la nature et de la valence des cations associés au cycle Ge₃O₉. La discussion sera donc limitée à l'examen des caractères essentiels des spectres.

Spectres i.r. (Tableaux 7 et 8; Figs. 6 et 7). Dans le domaine des fréquences de valence (1000-500 cm⁻¹) on identifie immédiatement vers 560-550 cm⁻¹ la bande la plus caractéristique d'un cycle plan M₃O₉, déjà observée vers 760 cm⁻¹ dans le cas des silicates de type bénoïte. L'abaissement important de fréquence observé lors du passage des silicates aux germanates confirme ce qu'il avait déjà montré l'effet isotopique ²⁸Si-³⁰Si, à savoir l'importance de la participation de l'élément M à cette vibration.

On retrouve d'autre part, pour les germanates, les caractéristiques essentielles du comportement de cette bande, déjà observées pour les silicates: la forte intensité, de faibles variations de fréquence en fonction de la nature des cations A et B pour autant qu'il n'y ait pas modification de la structure, et un abaissement notable de la fréquence (de l'ordre de 50 cm⁻¹) quand on passe de la structure bénoïte à la structure wadéite.

On notera, comme second caractère constant des spectres i.r., la présence d'une bande assez fine, d'intensité moyenne, dans le domaine 930-900 cm⁻¹. Il s'agit vraisemblablement de l'équivalent de la bande observée vers 1040-1030 cm⁻¹ dans le spectre i.r. des silicates, et attribuée à une vibration $\nu_{as}(\text{O}-\text{SiO}^-)$ de classe A".

Deux arguments plaident en faveur de cette attribution:

Tableau 8. Fréquences i.r. observées (cm⁻¹) et attributions pour les germanates wadéite A₂BGe₃O₉

Attributions	$\nu_{as} \text{O}-\text{GeO}^-$	$\nu_s \text{O}-\text{GeO}^-$	$\overset{?}{\rightleftharpoons} \nu_{as} \text{GeOGe}$	$\nu_s \text{GeOGe}$
	Mode A"	Mode E'	Mode E'	Mode E'
"Cs ₂ Ti"	883	831	765	506
"Cs ₂ Sn"	860	831	806	510
"Tl ₂ Ti"	889	808	765	514

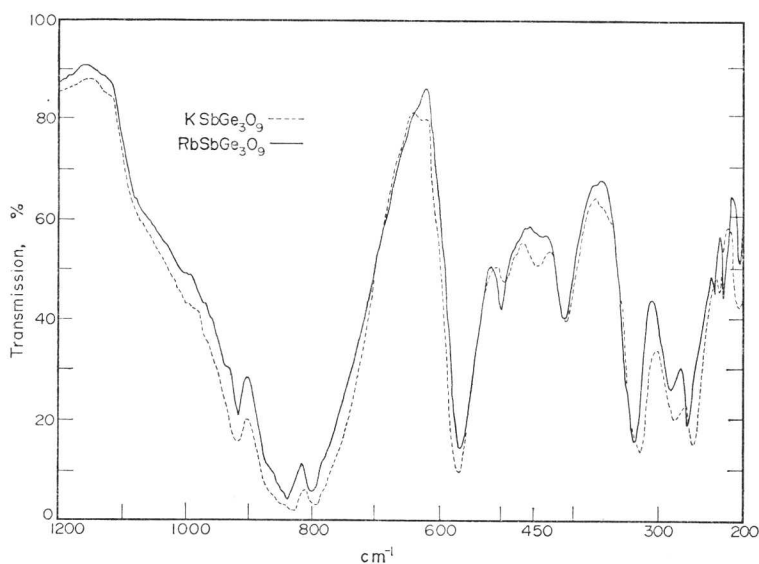


Fig. 6. Spectres i.r. des germanates KSbGe_3O_9 et $\text{RbSbGe}_3\text{O}_9$.

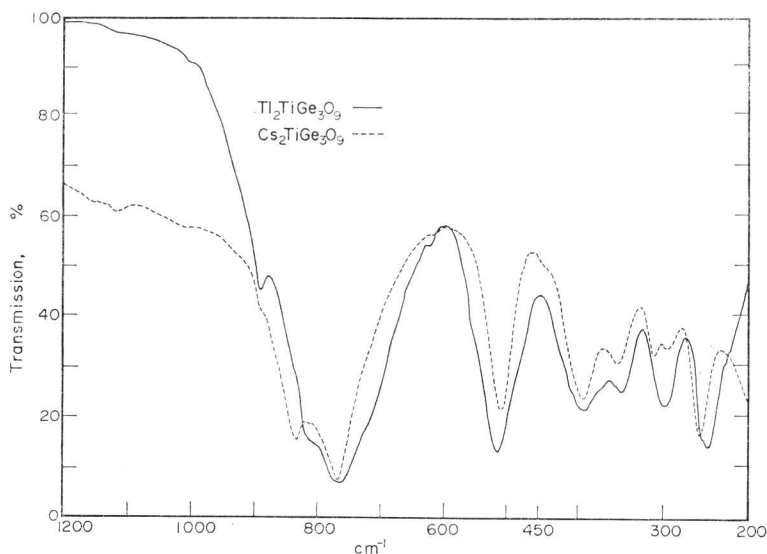


Fig. 7. Spectres i.r. des germanates $\text{Tl}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$ et $\text{Cs}_2\text{TiGe}_3\text{O}_9$.

(1) Il s'agit, dans chaque cas, de la fréquence de vibration la plus élevée du cycle.

(2) Pour cette bande, la valeur du rapport des fréquences $\nu_{\text{silicate}}/\nu_{\text{germanate}} \simeq 1,14$, est faible par rapport à cette même valeur dans le cas de la bande de plus basse fréquence caractéristique du cycle, pour laquelle on trouve $\nu_{\text{silicate}}/\nu_{\text{germanate}} \simeq 1,37$. Cette différence de comportement ne peut provenir que d'une différence entre les participations relatives de l'oxygène et de l'élément tétra-

valent (Si ou Ge) à la vibration en cause.

Dans le second cas (bande de plus basse fréquence caractéristique du cycle), la participation de l'élément tétravalent à la vibration est importante (comme le prouve l'effet isotopique ^{28}Si - ^{30}Si); par conséquent, le rapport $\nu_{\text{silicate}}/\nu_{\text{germanate}}$ est élevé.

Dans le premier cas au contraire, le faible décalage isotopique ^{28}Si - ^{30}Si , prouve qu'il s'agit surtout d'un déplacement de l'oxygène. Dans ce cas, l'effet de masse quand on remplace le silicium

Tableau 9. Fréquences Raman observées (cm^{-1}) pour les germanates ABGe_3O_9

"BaZr"	908	800	777	517	475	402	385	251	237	207	179
"BaHf"	912	809	785	517	478	411	387	252		207	
"BaSn"	904	834	777	516	483	408	382	253		210	
"KTa"	976	804	761	554	524	470	400	330	[269] [261]	221	206
"RbTa"	983	804	709	548	520	465	401	333	[264] [268]	223	205
"CsTa"	985	803		541	516	459	402	331	267	225	
"TTa"		804			519	464	407	[300] [357]	262	221	
"RbNb"		780		548	519	460	398	335	265	227	205
"KSb"	990	938	848	780	525	487	450	267	211	180	165
"RbSb"		937	842	781	[528] [556]	490	430	271	[205] [224]	189	168
"TlSb"			840		524	477	441	270	207	182	163

par le germanium doit être fortement réduit et, si la vibration du germanate est bien l'équivalent de la vibration de classe A'' du silicate, le rapport $\nu_{\text{silicate}}/\nu_{\text{germanate}}$ doit être nettement plus petit. Cette prévision correspond effectivement au résultat signalé plus haut. L'attribution proposée repose donc sur des bases valables.

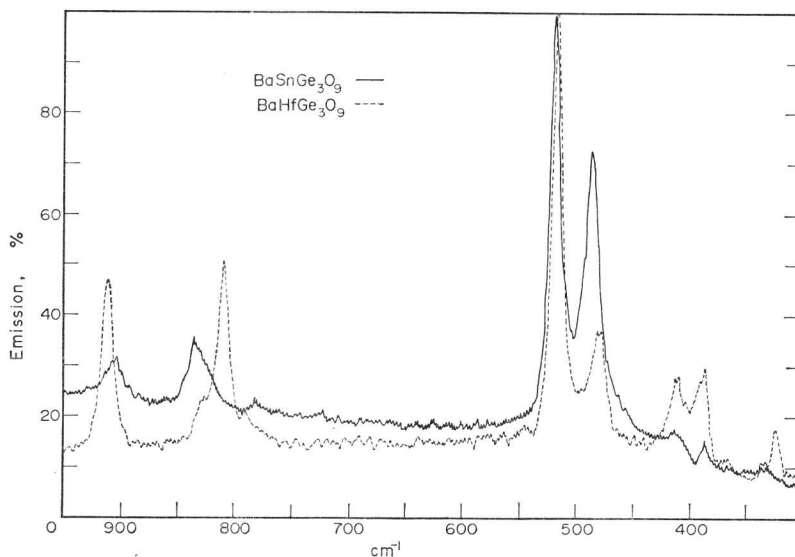
Par contre, il est pratiquement impossible de proposer des attributions précises pour les autres fréquences de valence, généralement observées dans le domaine 900–600 cm^{-1} . En effet, le nombre, la position et les intensités relatives des bandes observées dans ce domaine sont suffisamment variables pour qu'il soit impossible d'établir des corrélations entre les spectres des différents composés.

Nous retiendrons surtout de ces données que, pour certains composés du moins, le nombre de

bandes observées dans le domaine des fréquences de valence tend vers 7, c'est à dire le nombre maximum prévu par la théorie des groupes pour une maille benitoïte, et non plus simplement pour un cycle "isolé".

Par contre, ce nombre retombe à 4 pour les germanates de type wadéite. Dans cette structure en effet, le passage du cycle "isolé" à la maille n'entraîne pas d'augmentation du nombre de modes actifs en i.r. par suite de l'existence d'un centre de symétrie. D'autre part, le fait que le nombre de bandes observées coïncide avec le nombre de modes actifs prévus pour un cycle plan constitue un argument supplémentaire en faveur de la planéité du cycle dans les structures wadéite.

Spectres Raman (Tableau 9; Figs. 8, 9 et 10). L'examen des Figs. 8, 9 et 10 révèle d'emblée les

Fig. 8. Spectres Raman des germanates $\text{BaSnGe}_3\text{O}_9$ et $\text{BaHfGe}_3\text{O}_9$.

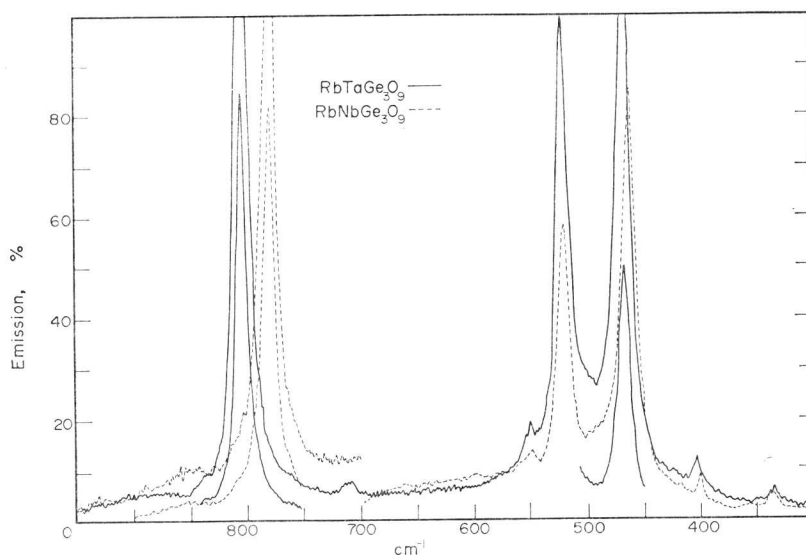


Fig. 9. Spectres Raman des germanates RbTaGe₃O₉ et RbNbGe₃O₉.

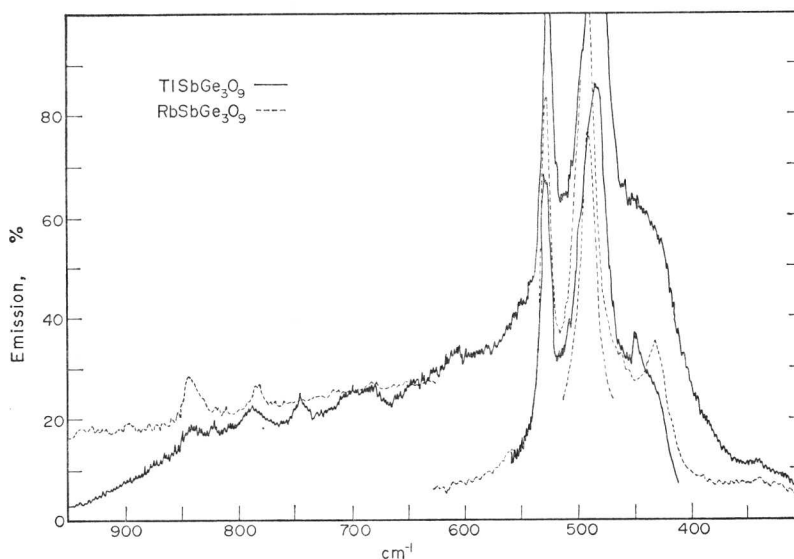


Fig. 10. Spectres Raman des germanates TlSbGe₃O₉ et RbSbGe₃O₉.

deux caractéristiques principales des spectres Raman des germanates de type bénomite:

(1) Dans le domaine correspondant aux fréquences de valence, il existe des variations extrêmement importantes des intensités des raies en fonction de la nature des cations A et B. Compte tenu de ces variations, du fait que l'on n'observe même pas la moitié du nombre de modes prévus par la théorie et enfin, de l'absence de données isotopiques relatives au germanium, il est pratiquement impossible d'établir des corrélations, soit entre les

spectres des silicates et des germanates correspondants, soit entre les spectres des différents germanates. Nous ne proposerons pas d'attribution de ces fréquences.

(2) Dans le domaine 550–450 cm⁻¹ au contraire, il existe entre tous les spectres une analogie remarquable résultant de la présence constante de 2 pics intenses, dont les positions et les intensités ne sont que faiblement affectées par la nature des cations A et B. Nous avons précédemment noté la présence de 2 pics similaires dans la région 600–500 cm⁻¹

Tableau 10. Fréquences i.r. observées (cm^{-1}) pour les germanates $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$ de type tétragermanate $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$

" K_2Ge "	902	855	833	813	787	(769)	739	592	550	
" Rb_2Ge "	898	853	834	808	780	762	741	568	530	506
" Tl_2Ge "	876		831	804	778	758	618	550	513	486
" K_2Ti "			825		778	752	710	584	544	503
" Rb_2Ti "	893	845		809		756	720	559	536	490
" K_2Sn "	891	843	822	808	785	760	733	570	542	509
" Rb_2Sn "		836		810		753	719	559	533	490
" Tl_2Sn "	888	842	829	806	785	761	738	549	516	478

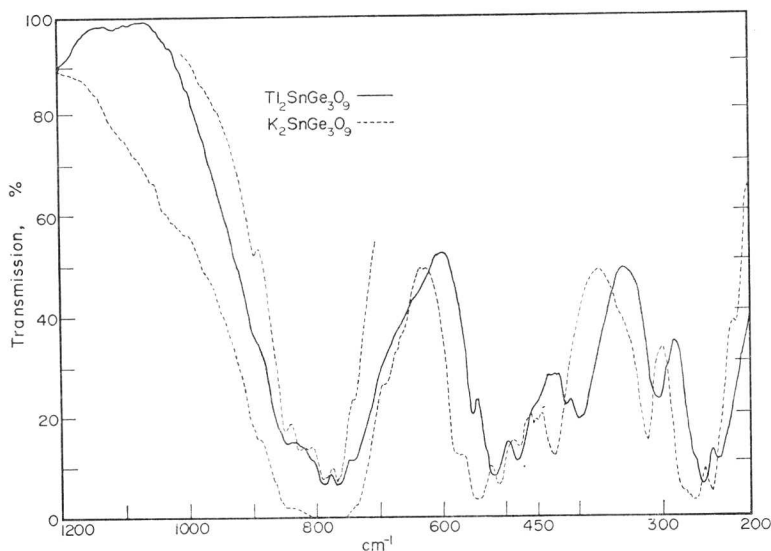
des spectres Raman des silicates, ces fréquences étant d'autre part caractérisées par un faible décalage isotopique ^{28}Si - ^{30}Si .

Ces résultats sont définitivement confirmés par les valeurs des fréquences caractéristiques des germanates: pour ces deux bandes, le rapport des fréquences $\nu_{\text{silicate}}/\nu_{\text{germanate}}$ est proche de 1,11-1,12, indiquant une participation prédominante des atomes d'oxygène. Il est donc pratiquement certain que ces deux bandes correspondent à des vibrations très caractéristiques du cycle: il s'agit de mouvements de déformation au cours desquels ce sont essentiellement les atomes d'oxygène du cycle le proprement dit qui entrent en mouvement.

L'anneau Ge_3O_9 Déformé

La structure des tétragermanates $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) et des germanates $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Sn}$) et $\text{Tl}_2\text{SnGe}_3\text{O}_9$ se caractérise par l'existence d'anneaux Ge_3O_9 déformés,

c'est à dire dont le cycle Ge_3O_9 a perdu le caractère de planéité. La symétrie maximum de l'anneau isolé est alors C_2 et le nombre de modes de valence actifs en i.r. est élevé: douze modes: $6\text{A} + 6\text{B}$, contre quatre modes actifs seulement pour l'anneau plan d'une structure benitoïte ou wadéite. Au niveau de l'anneau "isolé" le nombre de modes actifs en i.r. est donc multiplié par 3. Cette multiplicité provient, en partie de la levée de dégénérescence des modes E' de l'anneau plan, en partie du fait que certains modes, inactifs dans le cas de l'anneau plan, deviennent actifs si l'anneau est déformé. L'examen des spectres i.r. de ces composés (Tableau 10 et Fig. 11) montre que le nombre des bandes observées est effectivement plus grand que pour les composés de type wadéite. En moyenne dix bandes ou inflexions apparaissent dans la région des fréquences supérieures ou égales à 500 cm^{-1} . L'abaissement de la symétrie de l'anneau est donc certain.

Fig. 11. Spectres i.r. des germanates $\text{Tl}_2\text{SnGe}_3\text{O}_9$ et $\text{K}_2\text{SnGe}_3\text{O}_9$.

Pour toutes les régions spectrales où les vibrations de l'anneau non déformé donnent naissance à des groupes de bandes, il est pratiquement impossible d'établir la filiation entre les vibrations de l'anneau non déformé et celles de l'anneau déformé. Par contre, pour la bande intense située vers 500 cm^{-1} , relativement bien isolée et caractéristique du cycle Ge_3O_3 , cette filiation est presque évidente: la bande unique du cycle plan est remplacée par trois bandes dans le cas du cycle déformé. Le phénomène paraît systématique et il semble bien que la présence d'un triplet dans ce domaine spectral soit caractéristique de l'existence d'un anneau déformé.

Il nous reste enfin à signaler une particularité intéressante du comportement de ce triplet: les fréquences observées sont très sensibles à la nature du cation A, ce qui traduit très vraisemblablement l'influence de ce cation sur le degré de déformation de l'anneau.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

L'interprétation que nous proposons pour le domaine des vibrations de valence des spectres vibrationnels des silicates et germanates de type bécite et wadéite, s'accorde bien avec les résultats exposés par LAZAREV pour les métasilicates ASiO_3 et AGeO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [3, 7]. C'est pourquoi il est intéressant d'examiner comparativement l'ensemble de ces résultats. Ainsi la fréquence caractéristique du cycle $\nu_s(\text{MOM})$ paraît être sensible au type structural du composé envisagé: $\nu_s(\text{SiOSi})$ se situe à 760 cm^{-1} dans les bécites, à 730 cm^{-1} dans les wadéites et de 725 à 694 cm^{-1} dans les métasilicates ASiO_3 mentionnés ci-dessus; de même pour $\nu_s(\text{GeOGe})$ à 560 cm^{-1} , dans les bécites, environ 515 cm^{-1} dans les wadéites, et 505 cm^{-1} pour $\text{Sr}_3\text{Ge}_3\text{O}_9$. La proximité des valeurs des fréquences observées pour $\nu_s(\text{MOM})$ type wadéite et type métasilicate (germanate) et l'écart avec les valeurs prises pour les bécites, suggère une influence spécifique des cations A et B liée plus à leur nombre qu'à leur

nature et leur masse. La stoechiométrie des wadéites et métasilicates (germanate) est en effet $\text{X}_3\text{M}_3\text{O}_9$ avec $X = A, B$, et celle des bécites $\text{X}_2\text{M}_3\text{O}_9$. L'abaissement des fréquences $\nu_s(\text{MOM})$ est vraisemblablement imputable à un affaiblissement des liaisons M-O au sein du cycle M_3O_3 . Cette hypothèse se trouve renforcée par les résultats de l'étude structurale des composés wadéite: en raison de la position spéciale de l'élément A de grande taille au sein d'une "cage wadéite" formée d'un arrangement tétraédrique de quatre anneaux M_3O_3 , les oxygènes du cycle M_3O_3 sont susceptibles d'interagir faiblement avec cet élément A et de ce fait de concourir à une diminution de la force de la liaison M-O.

Les anneaux M_3O_3 peuvent donc se caractériser par l'examen de leurs spectres vibrationnels. Ces spectres apparaissent bien spécifiques, l'influence du type structural et des éléments A et B n'altérant pas leur allure générale. Le facteur déterminant est la symétrie de l'anneau "isolé." Dans le cas d'un cycle M_3O_3 , il apparaît une bande unique dans le domaine $760\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ pour les silicates et $550\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ pour les germanates. Par contre, cette bande se transforme en un multiplet sous l'influence d'une déformation du cycle.

Les résultats acquis serviront de point de départ à l'étude vibrationnelle des solutions solides de silicates et de germanates.

Remerciements—Nous remercions vivement Mme M. T. PAQUES et Mlle J. PREUDHOMME du laboratoire de chimie générale de l'Université de Liège, pour leur contribution à la mise au point de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. MATOSI, *J. Chem. Phys.* **17**, 679 (1949).
- [2] B. D. SAKSENA, K. C. AGARWAL et G. S. JAUHRI, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 276 (1963).
- [3] I. S. IGNATYEV et A. N. LAZAREV, *Neorg. Mater.* **8** (2), 268 (1972).
- [4] J. CHOISNET, A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **4**, 209 (1972).
- [5] J. CHOISNET, A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **7** (4), 408 (1973).
- [6] A. N. LAZAREV, *Opt. Spekt.* **12**, 60 (1962).

