

## Structure cristalline de la fresnoïte

PAR R. MASSE, J.-C. GRENIER ET A. DURIF,

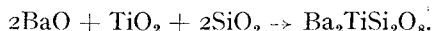
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal du C. N. R. S. (1).

**Résumé.** — La structure de la fresnoïte  $Ba_2TiSi_2O_8$  a été déterminée à l'aide de cristaux synthétiques. La maille quadratique :  $a = 8,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,21 \text{ \AA}$  contient deux unités moléculaires. Le groupe d'espace  $P4bm$  a été retenu au cours de la détermination de la structure. Il s'agit d'un pyrosilicate. La formule chimique écrite :  $Ba_2TiOSi_2O_7$  ferait mieux ressortir ses propriétés structurales.

**Abstract.** — The crystal structure of fresnoite,  $Ba_2TiSi_2O_8$ , has been determined two-dimensional Patterson and Fourier methods. The unit cell dimensions are :  $a = 8,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,21 \text{ \AA}$ . There are two molecules per unit cell and the space group is  $P4bm$ . In spite of its silicon oxygen ratio fresnoite is a sorosilicate. Its structural formula is  $Ba_2TiOSi_2O_7$ .

La fresnoïte est un nouveau minéral récemment signalé par J. T. Alfors *et al.* (1965). Ces auteurs précisent que la maille est quadratique :  $a = 8,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,21 \text{ \AA}$ , qu'elle contient deux unités moléculaires, et donnent les trois groupes d'espace possibles :  $P\bar{4}b2$ ,  $P4/mbm$ , et  $P4bm$ .

Nous avons préparé des cristaux de ce composé par synthèse d'un mélange d'oxydes en proportions convenables, porté à la fusion vers  $1350^\circ\text{C}$  et refroidi de  $40^\circ\text{C}$  par heure en moyenne. La réaction de synthèse serait :



La forme cristallographique  $\{110\}$  a été obtenue. Le caractère piézoélectrique de ces cristaux permet d'écarter l'hypothèse de la description du motif dans le groupe  $P4/mbm$ .

### Données expérimentales.

Des diagrammes de Weissenberg des strates  $h k 0$  et  $0 k l$  ont été réalisés. Les taches de dif-

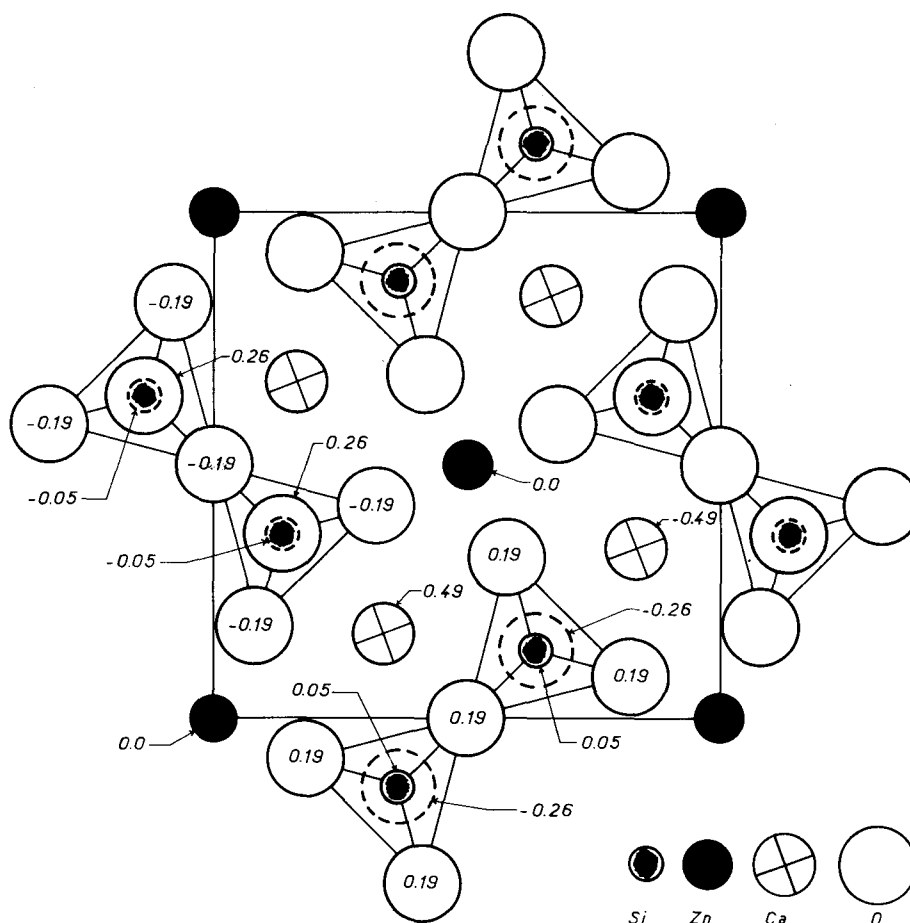
fraction ont été appréciées visuellement par comparaison à l'aide d'une échelle. La radiation utilisée est celle de la raie d'émission  $K\alpha$  du molybdène. Les observations ont été corrigées des facteurs géométriques qui les affectaient, excepté du facteur d'absorption. Le coefficient de température moyen calculé est  $B = 0,4$ .

### Étude cristallographique.

Une projection de Patterson dans le plan  $(001)$  a permis de localiser les atomes de baryum, de titane et de silicium respectivement en position  $4c$ ,  $2a$  et  $4c$  du groupe spatial  $P4bm$ . Le groupe plan  $P4g$  associé au groupe  $P4bm$  est centrosymétrique. La contribution de l'atome de baryum étant élevée comparée à celle des autres éléments, nous avons supposé qu'elle déterminait le signe du facteur de structure  $F(hko)$  avec une forte probabilité.

Une projection de Fourier dans le plan  $(001)$  a confirmé les sites cristallographiques des éléments de baryum, titane et silicium et a fait apparaître ceux des atomes d'oxygène. Huit d'entre eux sont décrits par la position générale  $8d$  et les huit autres sont répartis suivant

(1) Rue des Martyrs, B. P. 319, 38-Grenoble.

FIG. 1. — Projection de  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$  dans le plan (001).

les positions  $4c$ ,  $2b$  et  $2a$ . À ce stade, un rapprochement s'impose avec l'hardystonite :  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$  (Warren, 1930) (fig. 1). L'analogie des diagrammes de poudre précise ce rapprochement. L'affinement du modèle déduit de l'hardystonite conduit à un facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |F_o(hko)| - |F_c(hko)|}{\sum |F_o(hko)|} = 11 \%$$

La formule chimique de la fresnoïte écrite  $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$  traduirait mieux ses propriétés structurales.

Une projection de Patterson dans le plan (100) a permis de déterminer les paramètres  $Z$  des atomes de titane et silicium par rapport à celui de l'atome de baryum, choisi égal à 0. Les cotes des atomes d'oxygène se déduisent de considérations stériques. Un affinement sur l'en-

semble des paramètres  $z$  donne un facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |F_o(okl)| - |F_c(okl)|}{\sum |F_o(okl)|} = 13 \%$$

#### Paramètres de position.

TABLEAU I.

POSITION	ÉLÉMENT	$x$	$y$	$z$
$4c$	Ba	0,173	0,673	0,0
$2a$	Ti	0,0	0,0	0,540
$4c$	Si	0,630	0,130	0,520
$8d$	$\text{O}_1$	0,090	0,206	0,655
$4c$	$\text{O}_2$	0,618	0,118	0,210
$2b$	$\text{O}_3$	0,500	0,0	0,620
$2a$	$\text{O}_4$	0,0	0,0	0,160

Les valeurs des paramètres de position sont précisées dans le tableau I.

### Description de la structure.

L'ion  $Ba^{2+}$  possède un environnement de dix ions  $O^{2-}$  dont six sont des premiers voisins et quatre des seconds voisins. Les groupements pyrosilicates sont orientés parallèlement aux diagonales de base de la maille quadratique. Les distances interatomiques Si-O associées à l'atome d'oxygène de liaison des deux tétraèdres sont supérieures aux longueurs de liaison Si-O à l'intérieur d'un tétraèdre  $SiO_4^{2-}$ . Les groupements  $Si_2O_7^{6-}$  déterminent autour de l'ion  $Ti^{4+}$  un voisinage carré d'ions  $O^{2-}$  auquel s'ajoute un ion  $O^{2-}$  en position  $2a$  : ce qui définit pour l'ion  $Ti^{4+}$  un entourage de cinq premiers voisins (fig. 2).

### Distances interatomiques.

TABLEAU II.

Ba-O <sub>1</sub> : 2,72 Å	Ba-O <sub>4</sub> : 3,26 Å
Ba-O <sub>2</sub> : 2,75 Å	Ba-O <sub>1</sub> : 3,05 Å
Ba-O <sub>3</sub> : 2,87 Å	
— Groupement pyrosilicate :	
Si-O <sub>1</sub> : 1,60 Å	O <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> : 2,46 Å
Si-O <sub>2</sub> : 1,62 Å	O <sub>1</sub> -Si-O <sub>1</sub> : 100°
Si-O <sub>3</sub> : 1,65 Å	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> : 2,77 Å
	O <sub>1</sub> -Si-O <sub>2</sub> : 115°
	O <sub>1</sub> -Si-O <sub>3</sub> : 107°
	O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub> : 2,56 Å
	O <sub>2</sub> -Si-O <sub>3</sub> : 103°
	Si-O <sub>3</sub> -Si : 143°
Ti-O <sub>1</sub> : 2,01 Å	
Ti-O <sub>4</sub> : 1,98 Å	

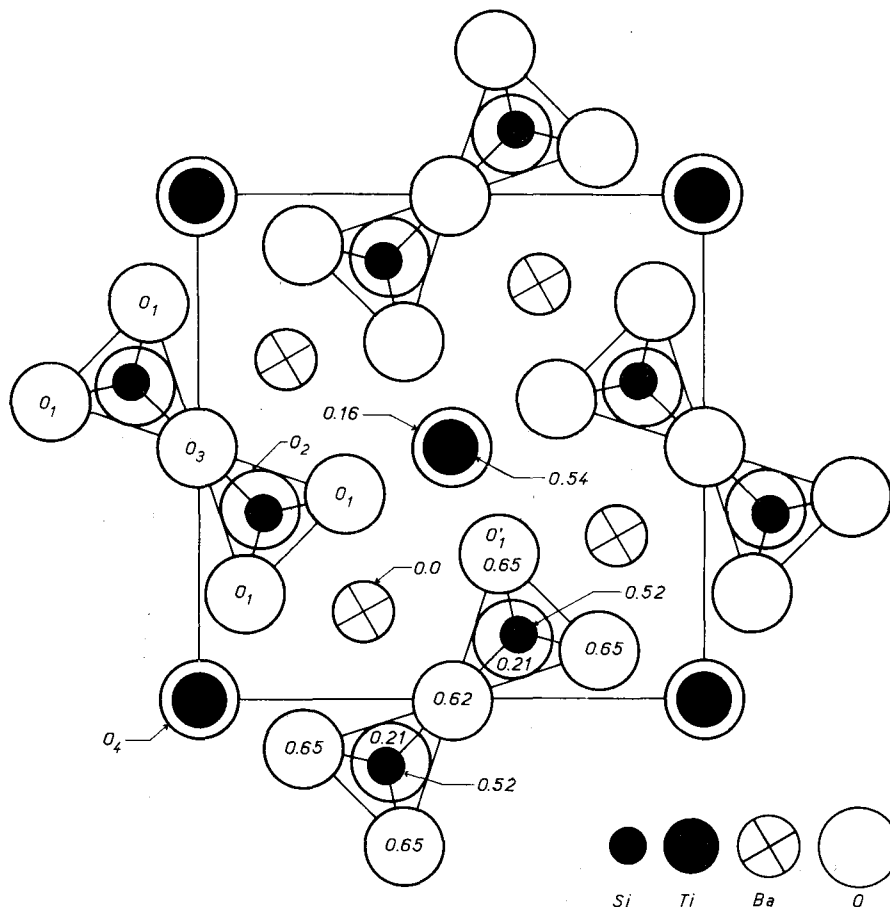


FIG. 2. — Projection de  $Ba_2TiSi_2O_8$  dans le plan (001).

Facteurs de structure observés et calculés pour Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

TABLEAU III.

<i>h k o</i>	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	<i>h k o</i>	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
2 0 0	7,2	6,1	4 4 0	7,7	8,1
4 0 0	6,3	6,6	5 4 0	8,1	8,2
6 0 0	15,9	14,9	7 4 0	9,4	9,3
8 0 0	3,2	3,0	6 3 0	4,6	3,0
1 1 0	3,4	3,1	8 4 0	2,6	2,4
2 1 0	8,7	7,4	9 4 0	3,9	3,8
3 1 0	13,7	12,2	10 4 0	3,0	2,4
4 1 0	16,5	14,9	5 5 0	5,6	6,6
6 1 0	6,3	6,5	6 5 0	5,1	4,0
8 1 0	6,4	6,5	8 5 0	3,8	4,3
9 1 0	4,6	5,1	9 5 0	7,9	7,5
10 1 0	8,7	9,0	10 5 0	8,1	7,5
2 2 0	10,4	9,4	6 6 0	12,1	12,2
3 2 0	3,7	3,1	8 6 0	4,9	4,1
4 2 0	9,8	8,5	8 7 0	5,1	6,0
5 2 0	4,7	5,8	8 8 0	6,9	7,9
6 2 0	3,1	3,2	5 1 0	0	0,7
7 2 0	11,0	10,9	7 1 0	0	2,0
8 2 0	7,3	6,6	4 3 0	0	1,2
9 2 0	5,3	4,7	8 3 0	0	2,1
10 2 0	2,9	2,3	10 3 0	0	0,2
11 2 0	5,3	5,3	6 4 0	0	2,0
3 3 0	15,4	15,0	7 5 0	0	1,5
5 3 0	8,8	9,4	7 6 0	0	0,1
7 3 0	7,6	6,6	9 6 0	0	0,3
9 3 0	6,1	6,6	7 7 0	0	0,1
11 3 0	6,9	6,1	9 7 0	0	1,6

TABLEAU IV.

<i>o k l</i>	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	<i>o k l</i>	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 0 1	13,2	13,8	0 6 5	11,2	11,5
0 0 2	29,3	28,1	0 6 6	9,4	10,4
0 0 3	17,8	17,0	0 8 0	3,5	4,1
0 0 4	20,4	19,7	0 8 1	17,3	15,5
0 0 5	14,0	12,0	0 8 2	6,5	7,1
0 2 0	11,0	8,3	0 8 3	16,1	14,8
0 2 1	21,1	17,1	0 8 4	4,5	6,0
0 2 2	12,8	10,1	0 8 5	9,3	9,4
0 2 3	15,3	14,5	0 8 6	5,3	6,3
0 2 4	8,2	8,8	0 12 0	8,8	8,6
0 2 5	8,6	8,2	0 12 1	8,9	8,8
0 2 6	6,2	7,0	0 12 2	9,1	8,8
0 4 0	10,9	9,1	0 12 3	9,3	8,3
0 4 1	9,8	7,2	0 12 4	7,9	6,5
0 4 2	8,9	6,7	0 12 5	5,8	7,3
0 4 3	2,8	4,4	0 4 5	0	3,6
0 4 4	8,4	8,4	0 10 0	0	2,1
0 4 6	4,6	5,2	0 10 1	0	3,4
0 6 0	21,1	20,3	0 10 2	0	3,1
0 6 1	14,9	14,2	0 10 3	0	1,8
0 6 2	20,3	19,6	0 10 4	0	1,8
0 6 3	13,3	11,3	0 10 5	0	1,1
0 6 4	16,1	14,7	0 10 6	0	0,7

Un environnement du titane apparenté a été signalé dans le composé BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (Templeton, 1960).

Manuscrit reçu le 20 décembre 1966.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALFORS, J. T., STINSON, M. C., MATTHEWS, R. A. et PABST, A. (1965). -- *Amer. Mineralogist*, 50, 314.
- WARREN, B. E. and TRAUTZ, D. R. (1930). *Z. Kristallogr. Dtsch.*, 75, 525.
- TEMPLETON, D. H. and DAUBEN, C. H. (1960). *J. Chem. Phys., U. S. A.*, 32, 1515.