

## Structure du Germanate de Thallium(I): $\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$

PAR MARCEL TOUBOUL ET YVES FEUTELAIS

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Bâtiment F, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 26 juin 1978, accepté le 19 décembre 1978)

### Abstract

$\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$  ( $M_r = 2222$ ) crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  with  $a = 16.429$  (6),  $b = 9.532$  (5),  $c = 14.329$  (6) Å,  $\beta = 111.70$  (6)°,  $Z = 4$ ,  $d_m = 7.02$ ,  $d_x = 7.07$  Mg m<sup>-3</sup>,  $V = 2085$  Å<sup>3</sup>. 2089 reflexions were used in the solution and refinement of the structure to  $R = 0.056$  ( $R_w = 0.063$ ). The structure is composed of new isolated  $(\text{Ge}_5\text{O}_{14})^{8-}$  units formed by five  $\text{GeO}_4$  tetrahedra linked by shared O atoms.  $\text{Tl}^+$  ions lie between these units and delimit tunnels parallel to the  $b$  axis; the lone pairs of the  $\text{Tl}^+$  ions are situated inside these tunnels.

### Introduction

L'étude cristallographique des germanates de thallium(I) a été menée par Wittmann (1966); quatre germanates:  $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$  (deux variétés) et  $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , ont été identifiés et leurs paramètres cristallins précisés. Hormis  $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  et  $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$  variété orthorhombique, ils sont isotypes de germanates alcalins de même formulation. Dans l'étude du système binaire  $\text{Tl}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  que nous avons entreprise, plusieurs autres germanates se manifestent. Dans une précédente publication (Touboul, Feutelais & Hébrard, 1976) nous avons indiqué les caractéristiques cristallographiques de deux d'entre eux:  $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$  et un germanate que nous avons formulé  $\text{Tl}_4\text{Ge}_3\text{O}_8$ . L'étude structurale de ce composé, présentée ici, montre que la formule réelle se révèle être  $\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ . De plus, elle permet de suivre l'évolution structurale des germanates de thallium(I) lorsque le rapport Ge/Tl passe de 2 à 0,33, c'est à dire entre  $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$  et  $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

### Partie expérimentale

#### Données cristallographiques

Le refroidissement lent d'un mélange fondu de  $\text{GeO}_2$  et de  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  dans les proportions convenables, mené sous atmosphère d'azote, conduit à des monocristaux

0567-7408/79/040810-06\$01.00

incolores, de forme irrégulière, très cassants. Ce composé se manifeste également dans les équilibres de l'isotherme 373 K du système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-\text{Tl}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ .

Les paramètres de la maille monoclinique ont été affinés à partir du diagramme de poudre précédemment publié (Touboul, Feutelais & Hébrard, 1976).

Les extinctions systématiques sont compatibles avec les groupes d'espace  $C2/c$  et  $Cc$ . L'analyse de la fonction de Patterson montre que le groupe spatial est  $C2/c$ .

#### Enregistrement des intensités diffractées

Les trois plus longues dimensions du cristal étudié, de forme irrégulière, sont  $0,10 \times 0,02 \times 0,03$  mm. Les mesures d'intensité ont été réalisées à 293 K sur diffractomètre automatique quatre cercles Philips PW 1100 à monochromateur de graphite. Le rayonnement utilisé est  $\text{Mo K}\alpha$  ( $\lambda = 0,71069$  Å); 4599 réflexions ont été mesurées dans un intervalle de  $2 < \theta < 32^\circ$  en utilisant une vitesse de balayage en  $\omega$  de  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$  et une amplitude de balayage de  $0,95^\circ + 0,30^\circ \text{ tg } \theta$ . L'intensité du fond continu a été déterminée de part et d'autre de chaque réflexion (tache de diffraction). L'enregistrement toutes les deux heures de trois taches de référence n'a révélé aucune altération du cristal. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. En dépit de la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu_1 = 69,49 \text{ mm}^{-1}$ ) et de l'épaisseur critique  $1/\mu_1 = 1,4 \times 10^{-2}$  mm, aucune correction d'absorption n'a été opérée. En effet, en assimilant le cristal à un cylindre de rayon 0,015 mm,  $\mu R$  prend la valeur 1,05 et le facteur d'absorption varie avec  $\theta$  de 5,88 à 5,16 (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967).

### Détermination de la structure

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 370/165 du CIRCE à Orsay. Les facteurs de diffusion des ions  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  sont déduits de ceux tabulés en fonction de  $\sin \theta/\lambda$  dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les effets de la dispersion

© 1979 International Union of Crystallography

anomale ont été corrigés pour les atomes de thallium et de germanium. La fonction de Patterson a été calculée dans des plans perpendiculaires à l'axe  $b$ . La formule erronée  $Tl_4Ge_3O_8$  conduisait, avec  $Z = 8$ , à prévoir 32 Tl, 24 Ge et 64 oxygènes par maille. Les pics les plus importants de la fonction de Patterson ont permis de localiser quatre atomes de thallium situés en position générale, ce qui conduit à 32 thalliums; la méthode de l'atome lourd a été ensuite utilisée pour déterminer la position des autres atomes. L'affinement par moindres carrés a été effectué à l'aide du programme *AFFINE*, version modifiée de *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962).

En affectant aux quatre atomes de thallium un facteur d'agitation thermique isotrope,  $R$  prend la valeur 22%. L'interprétation des sections de Fourier a permis de trouver notamment trois germaniums; mais, l'un d'entre eux occupe une position particulière du groupe  $C2/c: 4(e)$ . Cela conduit donc, non pas à 24 germaniums, mais à 20 germaniums. La valeur  $R$  est alors à 12%. Par série-différence tridimensionnelle, les coordonnées de sept oxygènes en position générale sont trouvées; le facteur de véracité prend la valeur 0,08. Une rectification de la formule initiale s'imposait. Le germanate étudié répond donc à la formule  $Tl_8Ge_5O_{14}$ . Une vérification complémentaire a été obtenue par une mesure plus précise de densité et également par une étude thermique du composé. Celui-ci, en effet, présente une fusion congruente à  $896 \pm 5$  K qui se traduit par un seul phénomène thermique alors qu'un mélange de composition  $Tl_4Ge_3O_8$  montre trois phénomènes thermiques successifs dont l'interprétation est liée à l'examen en cours du système binaire  $Tl_2O-GeO_2$ . L'affinement a été poursuivi en affectant à chaque atome un facteur d'agitation thermique anisotrope de la forme:

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Pour l'atome de germanium en position particulière 4(e), les conditions de symétrie imposent la relation  $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$  (Peterse & Palm, 1966; Levy, 1956). Après quatre cycles d'affinement effectués en éliminant les réflexions telles que  $F < 5\sigma(F_o)$  les indices résiduels  $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$  et  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$  valent respectivement 0,056 et 0,063 pour 2089 réflexions. La pondération utilisée était  $w = 1/\sigma^2(F) = 4I/\sigma^2(I)$  où  $\sigma(I)$  a été calculé selon une formule définie par Corfield, Doedens & Ibers (1967) et Stout & Jensen (1968):  $\sigma(I) = [I_m + (t_m/2t_f)^2(F_1 + F_2) + SI^2]^{1/2}$  où  $I_m$  est la mesure de l'intensité du pic de diffraction effectuée pendant le temps  $t_m$ ;  $F_1$  et  $F_2$ , les mesures des fonds continus de part et d'autre du pic de diffraction effectués pendant le temps  $t_f$ ,  $S$  la constante de stabilité des mesures, qui a été déterminée:  $S = 0,04$ ;  $I$  est l'intensité nette:  $I = I_m - (t_m/2t_f)(F_1 + F_2)$ ; le rapport  $t_m/2t_f$  vaut 1 dans ce travail. Les valeurs

finales des coordonnées atomiques avec leurs écarts types sont indiquées dans le Tableau 1; les coefficients  $B_{eq}$  sont les facteurs de température isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) calculés à partir des  $\beta_{ij}$ .\*

### Description de la structure

La structure de  $Tl_8Ge_5O_{14}$  est bâtie à partir de motifs élémentaires de formule  $(Ge_5O_{14})^{8-}$  formant un bloc

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34162: 15 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.  $B_{eq}$  est le facteur de température isotrope équivalent.

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Tl(1)	0,2769 (1)	0,3995 (1)	0,3984 (1)	1,6
Tl(2)	0,3033 (1)	0,2501 (1)	0,1599 (1)	1,7
Tl(3)	0,3610 (1)	0,0163 (1)	0,3984 (1)	1,7
Tl(4)	0,4894 (1)	0,3341 (1)	0,1015 (1)	1,7
Ge(1)	0,1363 (1)	0,1137 (3)	0,2497 (2)	0,8
Ge(2)	0,0472 (1)	0,2499 (3)	0,3916 (2)	0,8
Ge(3)	0,0	0,5227 (3)	0,25	0,9
O(1)	0,0652 (9)	0,2210 (20)	0,1512 (12)	1,3
O(2)	0,4104 (10)	0,2495 (18)	0,4789 (11)	1,0
O(3)	0,0671 (11)	0,4134 (19)	0,3480 (14)	1,7
O(4)	0,3678 (12)	0,4410 (19)	0,2874 (14)	1,8
O(5)	0,2403 (10)	0,1863 (18)	0,2892 (13)	1,3
O(6)	0,4300 (11)	0,1208 (20)	0,2884 (14)	1,7
O(7)	0,0976 (10)	0,1168 (18)	0,3495 (13)	1,5

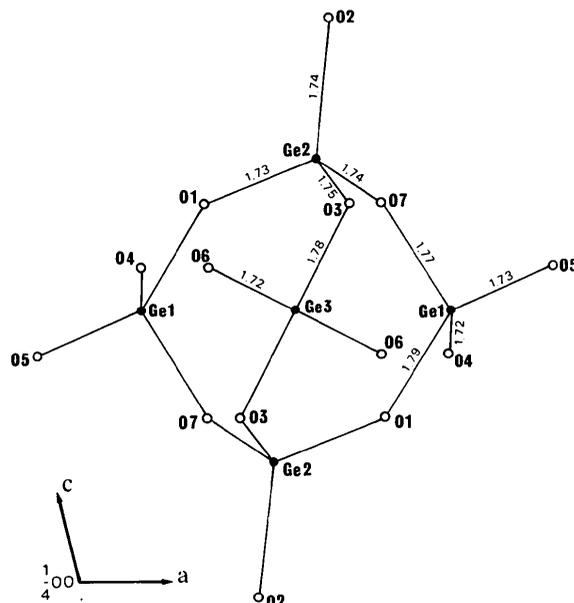


Fig. 1. Projection sur le plan (010) d'un motif  $(Ge_5O_{14})^{8-}$ . Les distances Ge—O sont exprimées en  $\text{\AA}$ .

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (I)  $x, y, z$ ; (II)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (III)  $x, \bar{y}, \bar{z}$ ; (IV)  $\bar{x}, y, z$ ; (V)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (VI)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (VII)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ;

Code des translations: (0) position initiale, (1) 010; (2) 001; (3) 100; (4) 100; (5) 010; (6) 001; (7) 101; (8) 110.

Le nombre (0,0) correspondant à l'atome en position initiale est omis.

## (a) Ge—O inférieures à 3 Å

Ge(1)—O(4)(VI,1)	1,72 (2)	Ge(3)—O(6)(IV,3)	1,72 (2)
—O(5)	1,73 (2)	—O(6)(VI,0)	
—O(7)	1,77 (2)	—O(3)	
—O(1)	1,79 (2)	—O(3)(II,0)	
Ge(2)—O(2)(V,2)	1,73 (2)		
—O(1)(II,0)	1,74 (2)		
—O(7)	1,74 (2)		
—O(3)	1,75 (2)		

(b) O—O (entre oxygènes des tétraèdres  $GeO_4$ )

O(4)(VI,1)—O(5)	2,90 (4)	O(5)—O(7)	2,87 (4)
—O(7)	2,79 (4)	—O(1)	2,84 (4)
—O(1)	2,91 (4)	O(7)—O(1)	2,88 (4)
O(1)(II,0)—O(2)(V,2)	2,83 (4)	O(6)(IV,3)—O(6)(VI,0)	2,90 (4)
—O(7)	2,85 (4)	—O(3)	2,89 (4)
—O(3)	2,84 (4)	—O(3)(II,0)	2,80 (4)
O(2)(V,2)—O(7)	2,82 (4)	O(3)—O(3)(II,0)	2,87 (4)
—O(3)	2,83 (4)		
O(7)—O(3)	2,87 (4)		

## (c) O—Ge—O

O(4)(VI,1)—Ge(1)—O(5)	113,8 (9)	O(5)—Ge(1)—O(7)	110,0 (9)
O(4)(VI,1)—Ge(1)—O(7)	106,0 (9)	O(5)—Ge(1)—O(1)	107,4 (9)
O(4)(VI,1)—Ge(1)—O(1)	111,7 (9)	O(7)—Ge(1)—O(1)	107,9 (9)
O(1)(II,0)—Ge(2)—O(2)(V,2)	109,5 (9)	O(2)(V,2)—Ge(2)—O(7)	110,2 (9)
O(1)(II,0)—Ge(2)—O(7)	108,6 (9)	O(2)(V,2)—Ge(2)—O(3)	109,1 (9)
O(1)(II,0)—Ge(2)—O(3)	108,8 (9)	O(7)—Ge(2)—O(3)	110,6 (9)
O(6)(IV,3)—Ge(3)—O(6)(VI,0)	114,6 (9)	O(6)(VI,0)—Ge(3)—O(3)	106,0 (9)
O(6)(IV,3)—Ge(3)—O(3)	111,1 (9)	O(6)(VI,0)—Ge(3)—O(3)(II,0)	111,1 (9)
O(6)(IV,3)—Ge(3)—O(3)(II,0)	106,0 (9)	O(3)—Ge(3)—O(3)(II,0)	107,8 (9)

## (d) Ge—Ge

Ge(1)—Ge(2)	3,189 (5)	Ge(2)—Ge(3)	3,213 (5)
—Ge(2)(II,0)	3,219 (5)	—Ge(2)(II,0)	3,772 (5)
—Ge(1)(II,0)	4,482 (5)		
—Ge(3)	4,498 (5)		

## (e) Ge—O—Ge

Ge(1)—O(1)—Ge(2)(II,0)	131,3 (6)	Ge(2)—O(3)—Ge(3)	131,1 (6)
Ge(1)—O(7)—Ge(2)	130,2 (6)		

## (f) Tl—O inférieures à 4 Å

Tl(1)—O(5)	2,50 (2)	Tl(3)—O(6)	2,46 (2)
—O(2)	2,51 (2)	—O(2)	2,49 (2)
—O(4)	2,59 (2)	—O(5)	2,59 (2)
—O(3)	3,24 (2)	—O(1)(VI,1)	3,23 (2)
—O(7)(V,2)	3,43 (2)	—O(3)(V,2)	3,44 (2)
—O(5)(VI,0)	3,77 (2)	—O(4)(VI,1)	3,79 (2)
—O(7)	3,87 (2)	—O(3)(IV,1)	3,85 (2)
Tl(2)—O(5)	2,50 (2)	Tl(4)—O(2)(II,4)	2,47 (2)
—O(4)	2,52 (2)	—O(4)(II,4)	2,51 (2)
—O(6)	2,53 (2)	—O(6)(II,4)	2,61 (2)
—O(7)(VI,0)	3,87 (2)	—O(7)(VI,0)	3,24 (2)
—O(1)	3,87 (2)	—O(1)(V,0)	3,43 (2)
—O(3)(VI,1)	3,87 (2)	—O(6)	3,77 (2)
		—O(1)(IV,0)	3,89 (2)

## (g) O—Tl—O (uniquement pour les trois oxygènes proches voisins)

O(5)—Tl(1)—O(2)	77,9 (3)	O(6)—Tl(3)—O(2)	77,7 (3)
O(5)—Tl(1)—O(4)	78,1 (3)	O(6)—Tl(3)—O(5)	77,8 (3)
O(2)—Tl(1)—O(4)	76,3 (3)	O(2)—Tl(3)—O(5)	76,5 (3)
O(5)—Tl(2)—O(4)	79,5 (3)	O(2)(II,4)—Tl(4)—O(4)(II,4)	78,4 (3)
O(5)—Tl(2)—O(6)	78,3 (3)	O(2)(II,4)—Tl(4)—O(6)(II,4)	75,3 (3)
O(4)—Tl(2)—O(6)	79,1 (3)	O(4)(II,4)—Tl(4)—O(6)(II,4)	77,7 (3)

## (h) Distances O—O (entre les trois oxygènes liés à chaque thallium)

O(5)—O(2)	3,15 (4)	O(5)—O(6)	3,18 (4)
O(5)—O(4)	3,21 (4)	O(4)—O(6)	3,22 (4)
O(2)—O(4)	3,15 (4)	O(6)—O(2)	3,11 (4)

## (i) Tl—Tl inférieures à 4 Å

Tl(1)—Tl(2)(VI,0)	3,576 (2)	Tl(2)—Tl(4)	3,548 (2)
—Tl(2)	3,873 (2)	—Tl(3)(VI,0)	3,571 (2)
—Tl(4)(II,4)	3,889 (2)	—Tl(3)	3,893 (2)
—Tl(3)	3,905 (2)	—Tl(4)(II,4)	3,914 (2)
		Tl(3)—Tl(4)(II,4)	3,901 (2)

Tableau 2 (suite)

## (j) Tl—Ge inférieures à 4 Å

Tl(1)—Ge(1)(VI,0)	3,598 (4)	Tl(3)—Ge(2)(V,2)	3,596 (4)
Ge(2)(V,2)	3,606 (4)	—Ge(1)	3,635 (4)
Ge(1)	3,696 (4)	—Ge(3)(IV,1)	3,652 (4)
Tl(2) Ge(1)	3,672 (4)	Tl(4)—Ge(2)(VII,6)	3,563 (4)
Ge(3)(IV,1)	3,703 (4)	—Ge(3)(IV,1)	3,618 (4)
—Ge(1)(VI,0)	3,705 (4)	—Ge(1)(IV,0)	3,694 (4)

## (k) Distances du thallium au centre du tunnel (voir texte)

Tl(1) : 1,670 (1)	Tl(2) : 2,133 (1)
Tl(3) : 2,712 (1)	Tl(4) : 3,655 (1)

## (l) Ge—O—Tl

Ge(1)(VI,1)—O(4)—Tl(1)	112,0 (5)	Ge(2)(V,2)—O(2)—Tl(1)	115,4 (5)
Ge(1)(VI,1)—O(4)—Tl(2)	120,3 (5)	Ge(2)(V,2)—O(2)—Tl(3)	115,6 (5)
Ge(1)(VI,1)—O(4)—Tl(4)(II,4)	120,3 (5)	Ge(2)(V,2)—O(2)—Tl(4)(II,4)	120,3 (5)
Ge(1)—O(5)—Tl(1)	120,6 (5)	Ge(3)(IV,3)—O(6)—Tl(2)	119,9 (5)
Ge(1)—O(5)—Tl(2)	118,8 (5)	Ge(3)(IV,3)—O(6)—Tl(3)	120,2 (5)
Ge(1)—O(5)—Tl(3)	112,9 (5)	Ge(3)(IV,3)—O(6)—Tl(4)(II,4)	111,5 (5)

compact; ce motif, représenté Fig. 1, comporte cinq tétraèdres  $GeO_4$  liés par certains de leurs sommets. Les quatre premiers tétraèdres, deux 'Ge(1)' et deux 'Ge(2)', liés par deux sommets forment une couronne; le cinquième tétraèdre construit autour de Ge(3), lui-même situé sur un axe binaire, se place comme un chapeau sur l'un des oxygènes libres des deux tétraèdres 'Ge(2)'.

Les tétraèdres 'Ge(1)' et 'Ge(3)' ont deux sommets libres et deux sommets liés à des tétraèdres voisins; les tétraèdres 'Ge(2)' n'ont qu'un sommet libre.

Il y a quatre motifs  $(Ge_5O_{14})^{8-}$  par maille; la Fig. 2 représente la projection d'une demi-maille sur le plan (010). Deux motifs, dont celui hachuré, sont coiffés par les tétraèdres 'Ge(3)'; les deux autres motifs sont symétriques par rapport au centre de symétrie situé en  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ . Les quatre ions  $Tl^+$  sont environnés de trois oxygènes, le quatrième plus proche étant situé à une distance nettement plus élevée que les trois premiers (voir Tableau 2).

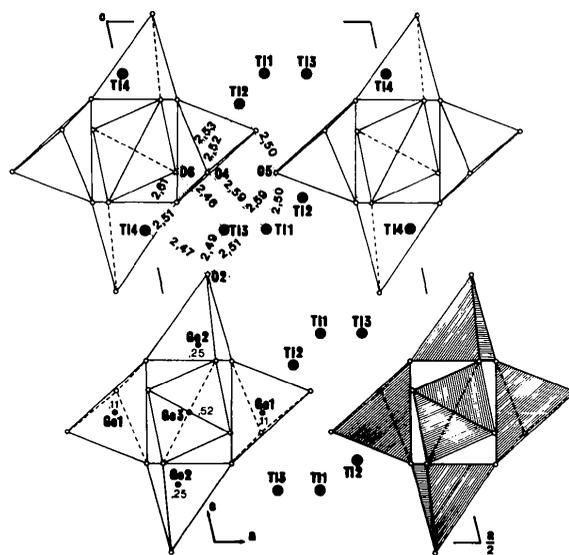


Fig. 2. Projection sur le plan (010) d'une demi-maille; il y a quatre motifs  $(Ge_5O_{14})^{8-}$ . Les cotes des germaniums d'un motif sont indiquées. Les distances Tl—O sont exprimées en Å.

Comme le montre la Fig. 2, Tl(1) et Tl(3) sont liés à des oxygènes appartenant à trois motifs élémentaires différents alors que Tl(2) et Tl(4) sont associés à des oxygènes n'appartenant qu'à deux motifs.

Deux types d'oxygènes interviennent: O(1), O(3) et O(7) relient entre eux deux germaniums, les autres oxygènes sont tous liés à un germanium et à trois thalliums.

### Discussion

Comme nous l'avons indiqué plus haut, aucune structure de germanates de thallium(I) n'a encore été résolue. Cependant, deux d'entre eux, qui dans le système binaire  $Tl_2O-GeO_2$  encadrent le germanate étudié, sont isotopes de composés de structure connue; voici leurs caractéristiques cristallographiques:

$Tl_2Ge_4O_9$ : Wittmann (1966),  $a = b = 12,08$ ,  $c = 9,81$  Å,  $d_c = 6,78$ ,  $d_m = 6,70$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 6$ , groupe d'espace  $P\bar{3}c1$ .

$K_2Ge_4O_9$ : Völlenkle & Wittmann (1971),  $a = b = 11,84$ ,  $c = 9,80$  Å,  $d_c = 4,35$ ,  $d_m = 4,35$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 6$ ; groupe d'espace  $P\bar{3}c1$ .

$Rb_2Ge_4O_9$ : Goreaud & Raveau (1976),  $a = b = 12,08$ ,  $c = 9,86$  Å,  $d_c = 4,92$ ,  $d_m = 4,85$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 6$ , groupe d'espace  $P\bar{3}c1$ .

$Tl_6Ge_2O_7$ : Touboul, Feutelais & Hébrard (1976),  $a = b = 10,01$ ,  $c = 7,75$  Å,  $d_c = 7,32$ ,  $d_m = 7,20$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ , groupe d'espace  $P\bar{3}$ .

$Tl_6Si_2O_7$ : Piffard, Marchand & Tournoux (1975),  $a = b = 9,697$ ,  $c = 7,827$  Å,  $d_c = 7,32$ ,  $d_m = 7,26$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ , groupe d'espace  $P\bar{3}$ .

On peut donc en déduire que la structure de  $Tl_2Ge_4O_9$  est bâtie à partir d'anneaux  $(Ge_3O_9)^{6-}$ , comportant trois tétraèdres, reliés entre eux par des octaèdres  $GeO_6$  pour former un réseau tridimensionnel.

Des groupements isolés  $(Ge_2O_7)^{6-}$  résultant de l'association de deux tétraèdres  $GeO_4$ , identiques à  $(Si_2O_7)^{6-}$ , interviennent probablement dans la structure de  $Tl_6Ge_2O_7$ . Quelques indications sur l'évolution structurale dans les trois germanates de thallium(I) présentés ici peuvent être formulées: alors que la coordination du germanium est mixte (quatre et six) dans  $Tl_2Ge_4O_9$ , elle est uniquement de quatre pour les deux autres composés; de plus, il y a évolution d'une structure tridimensionnelle vers des structures à motifs isolés de moins en moins volumineux et compliqués, formés uniquement de tétraèdres. Les deux propriétés sont liées à l'évolution du rapport Ge/Tl qui passe de 2 à  $\frac{2}{3}$  puis à  $\frac{1}{3}$ .

Nous n'avons pas trouvé de motif isolé équivalent à  $(Ge_5O_{14})^{8-}$  dans les silicates connus. Dans la zunyite,  $Al_{13}(SiO_4)_5(OH,F)_{18}Cl$ , un groupe fini de cinq tétraèdres  $SiO_4$  est mis en évidence (Kamb, 1960) mais l'arrangement est différent et conduit à l'ion  $(Si_5O_{16})^{12-}$ ; le tétraèdre central a ses sommets communs avec quatre sommets appartenant aux quatre autres tétraèdres qui

ne sont pas liés entre eux. Par contre, on peut remarquer que dans la structure du mésotype, une zéolithe de formule  $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$  le motif constitutif des chaînes de tétraèdres  $AlO_4$  et  $SiO_4$  ressemble au groupement  $(Ge_5O_{14})^{8-}$  (Meier, 1960); cependant la structure en chaînes de la zéolithe est totalement différente de la structure à motifs isolés de  $Tl_8Ge_5O_{14}$ .

Nous avons tenté de synthétiser le silicate  $Tl_8Si_5O_{14}$ , à partir d'un mélange stoechiométrique de  $SiO_2$  et  $Tl_2CO_3$ . L'examen des cristaux obtenus est en cours. Les premiers résultats cristallographiques (diagramme de poudres) peuvent laisser penser que le silicate  $Tl_8Si_5O_{14}$  a bien été obtenu et qu'il est isotype de  $Tl_8Ge_5O_{14}$ .

Il faut noter que dans ce motif nouveau  $(Ge_5O_{14})^{8-}$ , Ge(1) et Ge(3) ont deux liaisons courtes (1,73 Å) ce qui entraîne une déformation importante des tétraèdres alors que les quatre liaisons Ge(2)—O sont pratiquement identiques.

Une ressemblance formulaire peut être trouvée entre  $Tl_8Ge_5O_{14}$  et  $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$  (Mayer & Perez, 1976) où interviennent des motifs isolés  $(Ti_{10}O_{28})^{16-}$  eux mêmes identiques aux groupements  $(V_{10}O_{28})^{6-}$  mis en évidence notamment dans  $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$  (Evans, 1966). Cependant ces ions sont constitués d'octaèdres  $TiO_6$  ou  $VO_6$  liés par leurs arêtes. L'environnement octaédrique de  $Ti^{4+}$  explique peut être qu'un composé de même formulation que  $Tl_8Ge_5O_{14}$  n'ait pas été mis en évidence dans les titanates de thallium(I) où il n'existe d'ailleurs pas de composé analogue à  $Na_{16}Ti_{10}O_{28}$  (Verbaère, 1974). Il est par contre plus surprenant de constater qu'une formulation du type  $M_8Ge_5O_{14}$  n'existe apparemment pas dans les germanates d'ions alcalins, notamment de potassium, rubidium et césium dont les rayons ioniques sont voisins de l'ion  $Tl^+$ . En effet, voici les germanates signalés dans la zone de composition de  $M_8Ge_5O_{14}$ :  $K_2GeO_3$ ,  $K_{20}Ge_{11}O_{32}$ ,  $K_2Ge_2O_5$  (Murthy, Long & Ip, 1968);  $Rb_2GeO_3$ ,  $Rb_2Ge_2O_5$  (Burmistrova, Bardymova & Bolotskaya, 1977);  $Cs_8Ge_7O_{18}$  (Murthy & Angelone, 1971). Pourtant, les germanates alcalins qui encadrent  $M_8Ge_5O_{14}$ , c'est à dire  $M_2Ge_4O_9$  et  $M_6Ge_2O_7$ , sont connus:  $K_2Ge_4O_9$  et  $Rb_2Ge_4O_9$  sont isostructuraux de  $Tl_2Ge_4O_9$ ; par contre  $K_6Ge_2O_7$ ,  $Rb_6Ge_2O_7$  et  $Cs_6Ge_2O_7$  cristallisent avec une maille monoclinique (Schartau & Hoppe, 1973) alors que  $Tl_6Ge_2O_7$  est rhomboédrique.

Mis à part le motif inédit existant dans  $Tl_8Ge_5O_{14}$ , l'environnement oxygéné des ions  $Tl^+$  mérite d'être signalé. Comme cela a été montré pour d'autres composés (Ganne & Tournoux, 1973; Verbaère, 1974; Bouchama & Tournoux, 1975; Marchand, Piffard & Tournoux, 1975; Piffard, Marchand & Tournoux, 1975; Touboul & Amoussou, 1978) une faible coordination des ions  $Tl^+$  est le signe que les doublets libres jouent un rôle stéréochimique, d'autant plus que les trois oxygènes voisins de chaque  $Tl^+$  sont placés d'un même côté par rapport à cet ion, à une distance

moyenne très courte (2,52 Å); de plus, les angles O—Tl—O sont de l'ordre de 78°. La Fig. 2 montre l'environnement des quatre ions  $Tl^+$ . Ceux-ci délimitent autour des centres de symétrie en  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$  des tunnels de diamètre minimum 3,340 Å, où se logent les doublets libres. Ces tunnels sont parallèles à l'axe *b*.

Récemment, Verbaère, Marchand & Tournoux (1978) ont proposé un modèle permettant le calcul, sur une base électrostatique, de la position du doublet libre (ou paire non liée) dans les composés oxygénés du thallium(I). Ce modèle doit donc s'appliquer au composé  $Tl_8Ge_5O_{14}$  mieux que celui proposé par Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975) qui est basé sur des considérations géométriques. Celles-ci conduiraient en effet, à décrire la structure de  $Tl_8Ge_5O_{14}$  comme un enchaînement de tétraèdres  $GeO_4$  et  $TlO_3E$  (*E* paire non liée). Cependant, on peut voir dans le Tableau 2 que si les distances entre oxygènes des tétraèdres  $GeO_4$  sont de l'ordre de 2,90 Å (proche du double du rayon ionique de  $O^{2-}$ ) celles correspondant aux tétraèdres  $TlO_3E$  sont en moyenne de 3,15 Å; les anions et les paires non liées ne forment donc pas des assemblages compacts. Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975) avaient noté des difficultés d'application systématique du modèle géométrique pour les gros cations comme  $Tl^+$ , du fait que le calcul ne peut être effectué sur des structures formées par des empilements insuffisamment compacts.

Le Tableau 2 montre, en outre, que les angles Tl—O—Ge ont des valeurs comprises entre 111 et 120° alors que les angles Ge—O—Ge restent constants à  $130 \pm 1^\circ$ . Cette valeur est voisine de celle trouvée dans les cycles  $Ge_3O_9$  ( $\sim 127^\circ$ ) existant dans  $K_2Ge_4O_9$  (Völlenknecht & Wittmann, 1971) et  $Rb_2Ge_4O_9$  (Goreaud & Raveau, 1976). De plus, les distances Ge—Ge sont plus courtes que les distances Ge—Tl (Tableau 2) si bien qu'il semble logique de considérer la structure comme formée d'anions isolés  $(Ge_5O_{14})^{8-}$  liés entre eux par des ions  $Tl^+$ . Comme le signalent d'ailleurs Verbaère, Marchand & Tournoux (1978), pour les composés oxygénés du thallium(I), les distances O—O du proche environnement du thallium sont souvent imposées par la nature du polyèdre de coordination de l'élément antagoniste — ici le germanium — et par le mode d'agencement de ces polyèdres.

### Conclusion

Le germanate  $Tl_8Ge_5O_{14}$  présente une structure originale formée de motifs isolés nouveaux  $(Ge_5O_{14})^{8-}$ ; par leurs liaisons avec les oxygènes de différents motifs, les ions  $Tl^+$  assurent la cohésion de la structure. Les paires non liées des ions  $Tl^+$ , qui sont stéréochimiquement actives, se placent dans les tunnels parallèles à l'axe *b*.

Compte tenu des formules proposées dans la littérature, il n'est pas impossible que des germanates alcalins de même formulation que  $Tl_8Ge_5O_{14}$  existent et il serait intéressant de voir comment s'y disposent les motifs  $(Ge_5O_{14})^{8-}$ .

Quand le rapport Ge/Tl passe de 2 à  $\frac{1}{3}$ , dans les germanates de thallium(I), le germanium perd sa double coordination (six et quatre) et la structure tridimensionnelle est remplacée par des structures à motifs isolés, formés de tétraèdres  $GeO_4$ , qui deviennent de plus en plus simples. L'examen d'autres structures de germanates de thallium(I) plus et moins riches en  $Tl_2O$ , permettra de préciser leurs propriétés structurales et de relever leurs analogies et différences avec les germanates alcalins.

Enfin, la mise en évidence de ce nouveau germanate,  $Tl_8Ge_5O_{14}$ , montre une fois encore le caractère particulier des composés oxygénés du thallium(I) où les paires non liées ont une activité stéréochimique. En effet, dans ces composés qui présentent la même formule chimique que des composés alcalins, des édifices anioniques nouveaux sont mis en évidence — comme par exemple  $(B_2O_4)_n^{2n-}$  dans  $TlBO_2$  (Touboul, 1971; Touboul & Amoussou, 1978) — ce qui nous incite à poursuivre l'étude systématique des composés oxygénés du thallium(I).

### Références

- BOUCHAMA, M. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 80–101.
- BURMISTROVA, N. P., BARDYMOVA, A. V. & BOLOTSKAYA, I. A. (1977). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **20**, 212–215.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CORFIELD, P. W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197–204.
- EVANS, H. T. JR (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 967–977.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- GANNE, M. & TOURNOUX, M. (1973). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **276**, 1755–1757.
- GOREAUD, M. & RAVEAU, B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1536–1540.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Tome II. 2<sup>e</sup> éd. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KAMB, W. B. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 15–27.
- LEVY, H. A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 679.
- MARCHAND, R., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 2454–2458.
- MAYER, M. & PEREZ, G. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 237–244.
- MEIER, W. M. (1960). *Z. Kristallogr.* **113**, 430–444.
- MURTHY, M. K. & ANGELONE, L. (1971). *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 173.
- MURTHY, M. K., LONG, L. & IP, J. (1968). *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 661–663.

- PETERSE, W. J. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 147–150.
- PIFFARD, Y., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 210–217.
- SCHARTAU, W. & HOPPE, R. (1973). *Naturwissenschaften*, **60**, 105.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 456. New York: Macmillan.
- TOUBOUL, M. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 347–384.
- TOUBOUL, M. & AMOUSSOU, D. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 223–232.
- TOUBOUL, M., FEUTELAIS, Y. & HÉBRARD, M. A. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **283**, 347–349.
- VERBAÈRE, A. (1974). Thèse, Univ. de Nantes.
- VERBAÈRE, A., MARCHAND, R. & TOURNOUX, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 383–390.
- VÖLLENKLE, H. & WITTMANN, A. (1971). *Monatsh. Chem.* **102**, 1245–1254.
- WITTMANN, A. (1966). *Fortschr. Miner.* **43**, 230–272.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 815–818

## Dipotassium Disulfitopalladate(II) Monohydrate, $K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$ : Structure and Connexion Modes

BY DIETER MESSER, DIETRICH BREITINGER AND WALTER HAEGLER

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen, Federal Republic of Germany*

(Received 25 July 1978; accepted 4 January 1979)

### Abstract

$K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$  crystallizes in the orthorhombic space group *Pnma*, with  $a = 7.037$  (3),  $b = 14.749$  (6),  $c = 7.441$  (3) Å,  $Z = 4$ . The structure has been determined from diffractometer data by Patterson and Fourier methods and refined by a full-matrix least-squares procedure to  $R = 0.034$  for 1268 observed reflections. The nearly planar distorted-square environment of Pd is formed by two *cis*-coordinated S and two O atoms [Pd–S and Pd–O distances of 2.241 (1) and 2.121 (3) Å, respectively], belonging to four different sulfite groups. Two adjacent Pd atoms are linked by two bidentate sulfite ligands to form infinite undulating chains of six-membered rings running along the *a* axis. These chains are held together by coordination of the K ions to the O atoms of three different chains. The 6 + 2 coordination (extended octahedron) of two K ions is completed by a water molecule common to both.

### Introduction

During our spectrometric studies of sulfite complexes of heavy metals we have turned our attention to such pure and mixed complexes of the platinum metals. For  $K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$ , vibrational spectra have suggested one of four possible chain structures (Haegler, 1976). An X-ray structure analysis has been performed in order to check the spectroscopic suggestions.

### Experimental

Single crystals of  $K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$  were prepared by a diffusion method using solutions of  $K_2SO_3$  and  $K_2S_2O_5$  (both 0.25 *M*) and a 0.20 *M*  $PdCl_2$  solution in 0.01 *M* HCl both separated by a layer of water. Satisfactory analytical data have been obtained.

### Crystal data

$K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$ ,  $M_r = 362.7$ , orthorhombic,  $a = 7.037$  (3),  $b = 14.749$  (6),  $c = 7.441$  (3) Å,  $V = 772.3$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $D_m = 3.05$ ,  $D_c = 3.12$  Mg m<sup>-3</sup>;  $F(000) = 680$ ,  $\mu(Mo K\alpha) = 3.74$  mm<sup>-1</sup>. The systematic absences  $0kl$ :  $k + l = 2n + 1$ , and  $hk0$ :  $h = 2n + 1$ , obtained from Weissenberg and precession photographs, indicated the space group to be *Pnma* or *Pn2<sub>1</sub>a*, the centrosymmetric group being proposed by intensity statistics and later confirmed by the structure determination. Unit-cell parameters were refined by a least-squares method from 25 powder reflexions with  $Pb(NO_3)_2$  as an external standard.

### Data collection

Three-dimensional intensity data were collected with a scintillation counter on a PW 1100 four-circle diffractometer in the  $\omega$ -scan mode, using graphite-monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.70926$  Å). The scan range was  $(0.80 + 0.20 \tan \theta)^\circ$  with a speed