

Système $\text{Tl}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ et étude structurale des germanates de thallium(I)

MARCEL TOUBOUL ET YVES FEUTELAIS

Laboratoire de Chimie Structurale des Matériaux, Université P. et M. Curie (Paris VI), Bât. F-4, place Jussieu, 75230 Paris-Cedex 05, France

Received February 23, 1979; in final form June 8, 1979

Seven thallium(I) germanates have been identified in the binary system $\text{Tl}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ melt congruently, Tl_4GeO_4 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$, and $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ melt incongruently, and $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ is decomposed in the solid state. This compound has been characterized only with powder diagrams. Monocrystals of all the other germanates, and also of a second form of $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ and of $\text{Tl}_8\text{Si}_5\text{O}_{14}$, have been obtained to allow determinations of crystal cell parameters and indexed powder diagrams. The structural evolution of thallium(I) germanates is proposed. Ge^{4+} has a mixed coordination (four and six) in $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ and probably in $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ where the lone pair of Tl^+ is stereochemically inert. The pair is stereochemically active in Tl_4GeO_4 , in $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, and in a new germanate, $\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$; the structure of those compounds consists of isolated units $(\text{GeO}_4)^{4-}$, $(\text{Ge}_2\text{O}_7)^{6-}$, and $(\text{Ge}_5\text{O}_{14})^{8-}$ formed only by $(\text{GeO}_4)^{4-}$ tetrahedra.

Sept germanates de thallium(I) sont mis en évidence dans le système binaire $\text{Tl}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, qui est entièrement établi. $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ sont à fusion congruente, Tl_4GeO_4 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ et $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ sont à fusion non congruente et $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ se décompose à l'état solide. Ce dernier composé n'a été caractérisé que par son diagramme de poudre. Des monocristaux de tous les autres germanates ainsi que d'une seconde variété cristalline de $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ et de $\text{Tl}_8\text{Si}_5\text{O}_{14}$, ont été obtenus ce qui a permis de déterminer les paramètres des mailles cristallines et d'indexer les diagrammes de poudre. L'évolution structurale des germanates de thallium(I) est précisée. Ge^{4+} a une coordinence mixte (quatre et six) pour $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ et probablement pour $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ et $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ où les paires non liées de Tl^+ sont stéréochimiquement inertes. Ces dernières sont stéréochimiquement actives dans Tl_4GeO_4 , $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ et dans un germanate de formulation nouvelle $\text{Tl}_8\text{Ge}_5\text{O}_{14}$; la structure de ces composés comporte des motifs isolés $(\text{GeO}_4)^{4-}$, $(\text{Ge}_2\text{O}_7)^{6-}$ et $(\text{Ge}_5\text{O}_{14})^{8-}$ formés uniquement de tétraèdres $(\text{GeO}_4)^{4-}$.

Les germanates de thallium(I) anhydres signalés jusqu'à présent n'ont fait l'objet d'aucune étude structurale, bien qu'ils présentent une formulation analogue à celle de germanates alcalins. Les paramètres cristallins des germanates $\text{Tl}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ (2 variétés), $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, ont été déterminés par Wittmann (1) qui signale une isotypie avec les germanates alcalins pour une forme cristalline de $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ et pour $\text{Tl}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Aucun diagramme de poudre n'a été publié.

Un pentagermanate de thallium(I), $\text{Tl}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$ avait été signalé dès 1954 (5). Une confirmation de son existence semblait être apportée par examen radiocristallographique sur monocristaux (6). Cependant Modern et Wittmann (7), par des mesures fines de densité, ont montré que ce composé devait être formulé $\text{Tl}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$, comme ses isotypes alcalins. Cela peut remettre en question les conclusions récentes sur la formation en solution d'une espèce polynucléaire $(\text{Ge}_5\text{O}_{11})^{2-}$ (8), bien qu'un

pentagermanate de césium solide ait été signalé (1, 7).

Le germanate de thallium(I) hydraté $Tl_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ a fait l'objet de plusieurs études (1-4) qui montrent son caractère zéolitique et l'identité de structure avec les composés alcalins de même formulation.

Afin d'étudier l'influence de la paire non liée de Tl^+ dans les germanates de thallium(I), il était nécessaire d'effectuer d'abord la synthèse des composés du système Tl^I-O-Ge^{IV} . Une bonne méthode pour réaliser une exploration systématique était d'établir le système binaire Tl_2O-GeO_2 .

Une étude cristallographique a été ensuite réalisée (détermination des paramètres, indexation des diagrammes de poudre), ce qui a conduit, par comparaison ou par établissement de structures, à cerner l'influence stéréochimique de la paire non liée de Tl^+ dans la formation des groupements anioniques bâtis autour des Ge^{4+} .

Partie expérimentale

1. Mode de préparation

Les germanates de thallium(I) sont préparés soit par voie aqueuse soit par voie ignée.

Dans les deux cas, le dioxyde de germanium utilisé est un mélange des deux variétés cristallines: forme quartz (Q) et forme rutile (R). Par voie aqueuse: l'oxyde de germanium est mis en suspension dans l'eau bouillante; après quelques heures d'agitation le carbonate de thallium(I) est ajouté dans les proportions voulues. Le précipité obtenu est toujours le composé zéolitique qui est détruit ensuite par fusion. Au refroidissement on obtient le germanate désiré ou plus souvent le mélange de germanates anhydres.

Les mêmes réactifs GeO_2 et Tl_2CO_3 peuvent directement être utilisés pour des synthèses par voie ignée.

Ces modes opératoires ne conviennent pas pour les germanates riches en oxyde de thallium(I); il est alors nécessaire d'employer directement soit l'hydroxyde de thallium(I), $TlOH$, soit l'oxyde de thallium(I), Tl_2O , dont les préparations ont été décrites précédemment (9) et d'opérer sous atmosphère contrôlée, afin d'éviter la carbonatation et (ou) l'oxydation.

2. Analyse des produits

La détermination de la quantité de thallium(I) dans un échantillon est obtenue, après dissolution, par oxydation du Tl^+ en Tl^{3+} par le bromate de potassium en milieu chlorhydrique 3 N.

Le germanium est dosé par de la soude après formation d'un acide complexe par addition de pyrochatécol; ce dosage acido-basique assez délicat est suivi par pH-métrie.

3. Moyens d'investigation

Les techniques radiocristallographiques classiques sur poudre et sur monocristal ont été utilisées pour l'examen des phases. Sauf pour $Tl_2Ge_2O_5$, des monocristaux ont été obtenus qui ont permis une indexation des diagrammes de poudres après détermination des paramètres des mailles cristallines et des groupes spatiaux.

Pour l'étude des équilibres entre phases du système binaire Tl_2O-GeO_2 , l'analyse thermique sous sa forme directe et différentielle a été utilisée. Dans tous les cas les creusets sont en platine, les masses employées sont respectivement de l'ordre de 20 et 3 g. Les dispositifs expérimentaux utilisés ont déjà été décrits (9).

Résultats

Le diagramme d'équilibre est représenté sur la Fig. 1; les graphiques de Tammann, déduits de l'étude calorimétrique des invariants, n'y sont pas reportés; les compositions sont exprimées en pourcentage pondéral de GeO_2 . Le Tableau I regroupe

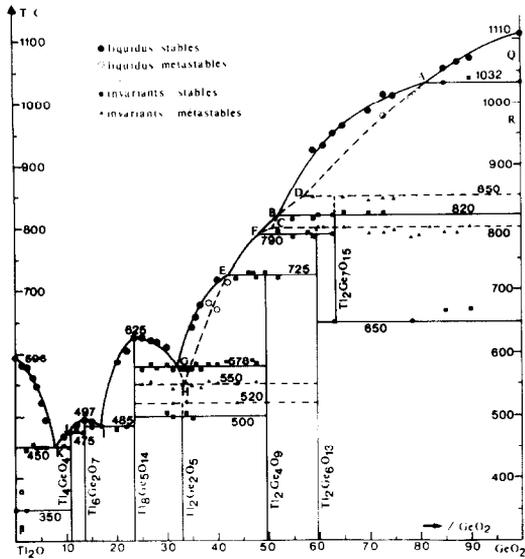


FIG. 1. Diagramme d'équilibre du système binaire Tl_2O-GeO_2 . Les compositions sont exprimées en % en poids de GeO_2 .

avec la composition des phases, la température et la nature des phénomènes invariants rencontrés dans ce système.

Il faut noter que, entre GeO_2 et 50% en poids de GeO_2 , le refroidissement des mélanges liquides donne naissance à un

verre; dans la masse vitreuse, les germes de plusieurs composés coexistent parfois et conduisent à plusieurs phases lors du recuit effectué pour atteindre la cristallisation. L'analyse thermique des mélanges recuits, menée à l'échauffement fait apparaître des phénomènes exothermiques; l'interprétation des courbes en est d'autant plus compliquée et doit donc tenir compte des examens radiocristallographiques systématiques des poudres.

Des équilibres métastables se manifestent également dans la zone de composition comprise entre 50 et 24% en poids de GeO_2 ; des recuits sont donc nécessaires pour distinguer les équilibres stables des équilibres métastables.

Enfin entre 24% en poids de GeO_2 et Tl_2O , une atmosphère contrôlée doit être maintenue au dessus des mélanges étudiés pour éviter l'oxydation et (ou) la carbonatation (18).

Mis à part les deux oxydes GeO_2 et Tl_2O tous les deux dimorphes, sept composés ont été identifiés; les résultats cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU I
COMPOSITION DES PHASES, TEMPÉRATURE ET NATURE DES PHÉNOMÈNES
INVARIANTS RENCONTRÉS DANS LE SYSTÈME Tl_2O-GeO_2

$T \pm 3^\circ C$	Nature de l'équilibre	Phases en présence (% GeO_2)
1032	Transformation allotropique	$GeO_2 R \rightleftharpoons GeO_2 Q$; liq. A (81,5%)
850	Péritexie métastable	$Tl_2Ge_7O_{15} \rightleftharpoons GeO_2 Q + liq. D$ (57,2%)
820	Péritexie stable	$Tl_2Ge_7O_{15} \rightleftharpoons GeO_2 R + liq. B$ (52%)
800	Péritexie métastable	$Tl_2Ge_6O_{13} \rightleftharpoons GeO_2 R + liq. C$ (51%)
790	Péritexie stable	$Tl_2Ge_6O_{13} \rightleftharpoons Tl_2Ge_7O_{15} + liq. F$ (48,4%)
725	Péritexie stable	$Tl_2Ge_4O_9 \rightleftharpoons Tl_2Ge_6O_{13} + liq. E$ (41,9%)
650	Péritectoïde stable	$GeO_2 R + Tl_2Ge_6O_{13} \rightleftharpoons Tl_2Ge_7O_{15}$
578	Eutexie stable	$Tl_2Ge_4O_9 + Tl_8Ge_5O_{14} \rightleftharpoons liq. G$ (32,4%)
550	Eutexie métastable	$Tl_2Ge_6O_{13} + Tl_8Ge_5O_{14} \rightleftharpoons liq. H$ (33,1%)
520	Péritectoïde métastable	$Tl_2Ge_2O_5 \rightleftharpoons Tl_2Ge_6O_{13} + Tl_8Ge_5O_{14}$
500	Péritectoïde stable	$Tl_2Ge_2O_5 \rightleftharpoons Tl_2Ge_4O_9 + Tl_8Ge_5O_{14}$
485	Eutexie stable	$Tl_8Ge_5O_{14} + Tl_6Ge_2O_7 \rightleftharpoons liq. I$ (17%)
475	Péritexie stable	$Tl_4GeO_4 \rightleftharpoons Tl_6Ge_2O_7 + liq. J$ (10,5%)
450	Eutexie stable	$Tl_4GeO_4 + Tl_2O\alpha \rightleftharpoons liq. K$ (8%)
350	Transformation allotropique	$Tl_2O\beta \rightleftharpoons Tl_2O\alpha$

TABLEAU II
 RÉSULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES

Germanate de thallium(I)	Système cristallin et paramètres	Groupe d'espace	Densité	Z
Heptagermanate $Tl_2Ge_7O_{15}$	Hexagonal $a = b = 12,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 7,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$P622, P6mm$ ou $P\bar{6}n2, P\bar{6}m$ ou $P6/mmm$	$d_{\text{calc}} = 5,59$ $d_{\text{mes}} = 5,58$	3
Hexagermanate $Tl_2Ge_6O_{13}$	Orthorhombique $a = 37,1 \pm 0,3 \text{ \AA}$ $b = 4,82 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 13,82 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$Cmcm$ ou $Cmc2_1, C2cm$	$d_{\text{calc}} = 5,77$ $d_{\text{mes}} = 5,76$	8
Hexagermanate $Tl_2Ge_6O_{13}$	Quadratique $a = b = 13,62 \pm 0,04 \text{ \AA}$ $c = 13,71 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$I4$ ou $I\bar{4}$ ou $I4/m$	$d_{\text{calc}} = 5,49$ $d_{\text{mes}} = 5,46$	8
Tétragermanate $Tl_2Ge_4O_9$	Rhomboédrique $a = b = 12,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 9,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$P\bar{3}c1$	$d_{\text{calc}} = 6,78$ $d_{\text{mes}} = 6,70$	6
Pentagermanate tétrabasique $Tl_8Ge_5O_{14}$	Monoclinique $a = 16,429 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $b = 9,532 \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 14,329 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $\beta = 111,70 \pm 0,06^\circ$	$C2/c$	$d_{\text{calc}} = 7,07$ $d_{\text{mes}} = 7,02$	4
Pentasilicate tétrabasique $Tl_8Si_5O_{14}$	Monoclinique $a = 16,03 \pm 0,06 \text{ \AA}$ $b = 9,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 13,84 \pm 0,09 \text{ \AA}$ $\beta = 112,08 \pm 0,09^\circ$	$C2/c$	$d_{\text{calc}} = 6,95$	4
Digermanate tribasique $Tl_6Ge_2O_7$	Rhomboédrique $a = b = 10,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 7,75 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$P\bar{3}$	$d_{\text{calc}} = 7,32$ $d_{\text{mes}} = 7,20$	2
Monogermanate dibasique Tl_4GeO_4	Orthorhombique $a = 17,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 8,51 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 5,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$Immm, Imm2$ ou $I222, I2_12_12_1$	$d_{\text{calc}} = 7,96$ $d_{\text{mes}} = 8,04$	4

(1) $Tl_2Ge_7O_{15}$, qui existe entre 650 et 820 ou 850°C est un composé difficile à préparer pur comme le signale Papamantellos (10); des monocristaux incolores ont pu être cependant obtenus et ont permis d'affiner les résultats connus (1). Le diagramme de poudre indexé est présenté Tableau III. Aucune isotypie n'existe avec les heptagermanates alcalins connus (1).

(2) C'est la variété orthorhombique de $Tl_2Ge_6O_{13}$ qui participe aux équilibres dans le système binaire; elle présente une fusion

non congruente stable à 790°C (métastable à 800°C). Des monocristaux incolores sont obtenus facilement par refroidissement lent du liquide pour des mélanges dont la composition varie de 59 à 70% en poids de GeO_2 . Les paramètres mesurés sont voisins de ceux trouvés par Wittmann (1). Son diagramme de poudre indexé est présenté Tableau IV.

Il existe des hexagermanates alcalins dont la symétrie a été trouvée cubique par Wittmann (1) qui signale un composé du thal-

TABLEAU III
DIAGRAMME DE POUDRE DE $Tl_2Ge_7O_{15}$

<i>h k i l</i>	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0^a	<i>h k i l</i>	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0^a
1 1 $\bar{2}$ 0	6,3	6,3	F	1 4 $\bar{5}$ 2	2,007	2,015	F
1 0 $\bar{1}$ 1	6,2	6,1	F	2 4 $\bar{6}$ 1	1,987	1,992	F
1 1 $\bar{2}$ 1	4,81	4,80	tf	1 5 $\bar{6}$ 0	1,960	1,960	f
0 3 $\bar{3}$ 0	3,64	3,65	m	3 1 $\bar{4}$ 3	1,921	1,910	F
1 2 $\bar{3}$ 1	3,61	3,60	F	1 5 $\bar{6}$ 1	1,895	1,899	F
1 0 $\bar{1}$ 2	3,53	3,48	f	0 5 $\bar{5}$ 2	1,884	1,878	f
0 3 $\bar{3}$ 1	3,27	3,27	m	0 0 0 4	1,865	1,854	F
1 1 $\bar{2}$ 2	3,21	3,20	tF	1 0 $\bar{1}$ 4	1,838	1,835	F
2 2 $\bar{4}$ 0	3,15	3,15	tF	0 4 $\bar{4}$ 3	1,838		
2 0 $\bar{2}$ 2	3,05	3,05	m	3 3 $\bar{6}$ 2	1,830	1,825	F
2 2 $\bar{4}$ 1	2,902	2,905	tf	6 0 $\bar{6}$ 0	1,819		
3 1 $\bar{4}$ 1	2,804	2,799	F	2 4 $\bar{6}$ 2	1,804	1,805	f
2 1 $\bar{3}$ 2	2,766	2,750	m	1 1 $\bar{2}$ 4	1,788	1,777	m
3 0 $\bar{3}$ 2	2,604	2,598	tF	0 6 $\bar{6}$ 1	1,767		
4 0 $\bar{4}$ 1	2,562	2,558	F	2 0 $\bar{2}$ 4	1,765	1,760	m
3 2 $\bar{5}$ 0	2,503	2,515	f	3 4 $\bar{7}$ 1	1,744	1,746	F
2 2 $\bar{4}$ 2	2,406	2,395	f	1 4 $\bar{5}$ 3	1,720	1,729	tf
2 3 $\bar{5}$ 1	2,373	2,365	m	2 5 $\bar{7}$ 1	1,701	1,710	f
1 3 $\bar{4}$ 2	2,350	2,350	f	2 1 $\bar{3}$ 4	1,699	1,705	m
1 4 $\bar{5}$ 1	2,268	2,285	m	1 6 $\bar{7}$ 0	1,664	1,675	f
2 0 $\bar{2}$ 3	2,262	2,255	f	3 0 $\bar{3}$ 4	1,660	1,670	f
4 0 $\bar{4}$ 2	2,202	2,210	tf	0 5 $\bar{5}$ 3	1,640	1,645	m
2 1 $\bar{3}$ 3	2,129	2,135	f	1 6 $\bar{7}$ 1	1,624	1,627	m
0 5 $\bar{5}$ 1	2,094	2,114	f	2 4 $\bar{6}$ 3	1,587	1,595	F
3 2 $\bar{5}$ 2	2,078	2,080	f	2 5 $\bar{7}$ 2	1,582	1,582	F
3 0 $\bar{3}$ 3	2,053	2,046	tf	3 5 $\bar{8}$ 0	1,559	1,565	tf
3 3 $\bar{6}$ 1	2,021	2,030	tf	4 0 $\bar{4}$ 4	1,539	1,535	F
				3 5 $\bar{8}$ 1	1,526	1,525	F

^a tF = très fort; F = fort; m = moyen; f = faible; tf = très faible.

lium(I) isotype. Des monocristaux de ce dernier composé, qui ne participe pas aux équilibres entre phases du système binaire, sont obtenus assez difficilement par refroidissement du liquide jusqu'à 650°C puis trempe jusqu'à la température ordinaire. Les clichés de Weissenberg, Laüe et de Buerger semblent conduire à une symétrie pseudo-cubique. Cependant, l'analyse de la fonction de Patterson, réalisée après enregistrement au diffractomètre des intensités des taches de diffraction, révèle des pseudo-vecteurs incompatibles avec un réseau cubique. La symétrie est donc quadratique et les paramètres trouvés permettent d'indexer

correctement le diagramme de poudre (Tableau V).

En utilisant une chambre Guinier-Lenné, l'évolution du diagramme de poudre de la variété quadratique de $Tl_2Ge_6O_{13}$ en fonction de la température a été étudiée. Elle montre, vers 650°C, la transformation en $Tl_2Ge_6O_{13}$ orthorhombique; cette transformation est irréversible (18).

(3) Le tétragermanate de thallium(I) $Tl_2Ge_4O_9$ présente une fusion non congruente à 725°C; les monocristaux sont incolores (diagramme de poudre indexé Tableau VI). Ce composé est isotype et probablement isostructural des

TABLEAU IV
 DIAGRAMME DE POUDRE DE $Tl_2Ge_6O_{13}$ ORTHORHOMBIQUE

$h k l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0	$h k l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
2 0 0	18,5	18	m	1 5 0	2,754	2,752	m
3 1 0	9,2	9,2	tf	3 5 0	2,695	2,699	m
0 2 0	6,9	6,8	m	4 4 1	2,684	2,648	m
2 2 0	6,5	6,4	m	6 4 1	2,554	2,540	m
6 0 0	6,2	6,2	m	10 4 0	2,526	2,500	tf
4 2 0	5,5	5,5	tf	7 5 0	2,449	2,475	tf
8 0 0	4,63	4,65	f	8 4 1	2,395	2,448	tf
1 3 0	4,57	4,57	f	2 0 2	2,385	2,375	tf
2 2 1	3,86	3,83	f	3 5 1	2,351	2,350	m
8 2 0	3,84	3,81	F	0 6 0	2,301	2,298	tf
10 0 0	3,70	3,70	tF	5 1 2	2,257	2,260	tf
7 3 0	3,48	3,51	tF	4 2 2	2,206	2,210	tf
7 1 1	3,44	3,43	tF	7 1 2	2,162	2,168	f
2 4 0	3,39	3,40	m	6 2 2	2,131	2,139	tf
6 2 1	3,33	3,36	tf	3 3 2	2,100	2,097	f
4 4 0	3,23	3,25	tf	8 2 2	2,039	2,048	tf
3 3 1	3,21	3,20	tf	4 6 1	2,026	2,024	tf
9 3 0	3,07	3,12	tf	7 3 2	1,977	1,980	f
8 2 1	3,005	2,998	tF	1 7 0	1,970	1,970	m
7 3 1	2,816	2,825	tF	10 2 2	1,936	1,938	f
				7 7 0	1,848	1,847	m

tétragermanates de potassium (11) et de rubidium (12); leur structure est constituée de tétraèdres $(GeO_4)^{4-}$ groupés en anneaux $(Ge_3O_9)^{6-}$ liés entre eux par des octaèdres $(GeO_6)^{8-}$.

(4) Le digermanate de thallium(I) $Tl_2Ge_2O_5$ se décompose à l'état solide à 500°C (équilibre stable) ou 520°C (équilibre métastable). Aucun monocristal n'a pu être obtenu. Son diagramme de poudre est présenté dans le Tableau VII; aucune ressemblance n'a été relevée avec ceux d'autres digermanates alcalins.

(5) Le pentagermanate tétrabasique $Tl_8Ge_5O_{14}$ fond congrûment à 625°C. Ce composé participe également aux équilibres entre phases dans l'isotherme 100°C du système ternaire $H_2O-Tl_2O-GeO_2$ où il présente une solubilité non congruente (18). Nous avons déjà publié son diagramme de poudre (13) ainsi qu'une étude structurale complète (14) qui révèle une structure

constituée de motifs isolés $(Ge_5O_{14})^{8-}$ formés de tétraèdres $(GeO_4)^{4-}$ liés entre eux par certains de leurs sommets; la cohésion de la structure est assurée par des liaisons $Tl-O$. Les paires non liées de Tl^+ , qui sont stéréochimiquement actives, se logent dans des tunnels. Aucun germanate alcalin de même formulation n'a été signalé. Cependant un silicate isotype et isostructural $Tl_8Si_5O_{14}$ a été préparé; son diagramme de poudre indexé est présenté Tableau VIII.

(6) Le digermanate tribasique $Tl_6Ge_2O_7$ fond congrûment à 497°C. Ce composé est isotype et probablement isostructural du silicate $Tl_6Si_2O_7$ (15). Nous avons publié son diagramme de poudre (13). Les germanates alcalins de même formulation, bien qu'étant constitués des mêmes motifs $(Ge_2O_7)^{6-}$ (deux tétraèdres $(GeO_4)^{4-}$ liés par un sommet), cristallisent dans le système monoclinique (19).

TABLEAU V
DIAGRAMME DE POUDRE DE $Tl_2Ge_6O_{13}$
QUADRATIQUE

$h k l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
1 0 1	9,7	9,7	tf
2 0 0	6,8	6,8	tf
1 1 2	5,6	5,6	m
2 0 2	4,8	4,8	tf
1 0 3	4,33	4,32	m
2 1 3	3,65	3,65	tF
0 0 4	3,43	3,42	tF
4 0 0	3,40	3,39	tF
4 1 1 } 3 3 0 }	3,21	3,20	tf
4 0 2	3,05	3,05	f
3 2 3	2,912	2,918	tF
4 1 3	2,677	2,680	F
1 5 2	2,489	2,485	f
4 4 0	2,408	2,405	F
5 3 0	2,336	2,330	tf
4 2 4	2,277	2,270	tf
1 1 6	2,223	2,220	m
3 1 6	2,018	2,015	m
4 4 4	1,970	1,970	m
1 0 7	1,938	1,940	m
4 0 6	1,897	1,898	f
3 3 6 } 5 2 5 }	1,862 } 1,859 }	1,860	F
4 2 6	1,828	1,828	tf
3 2 7	1,739	1,741	m
1 5 6	1,736	1,737	F
0 0 8	1,714	1,710	f
1 1 8	1,687	1,691	f
1 4 7	1,681	1,687	f

(7) Le monogermanate dibasique Tl_4GeO_4 présente une fusion non congruente à 475°C. Des monocristaux jaunes, de forme parallélépipédique, ont été obtenus et ont pu être étudiés, après introduction dans un tube de Lindemann qui les protège de l'oxygène et du dioxyde de carbone. Le diagramme de poudre indexé est présenté Tableau IX. Bien que présentant une symétrie différente de celle des germanates alcalins K_4GeO_4 , Na_4GeO_4 tricliniques (16) isotypes et isostructuraux de K_4SnO_4 (17), Tl_4GeO_4 doit être constitué de tétraèdres $(GeO_4)^{4-}$ isolés.

TABLEAU VI
DIAGRAMME DE POUDRE DE $Tl_2Ge_4O_9$

$h k i l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
1 1 $\bar{2}$ 0	6,0	6,0	tf
1 1 $\bar{2}$ 1	5,13	5,15	f
2 1 $\bar{3}$ 1	3,66	3,65	f
3 0 $\bar{3}$ 0	3,48	3,48	tF
1 0 $\bar{1}$ 3	3,108	3,099	m
1 2 $\bar{3}$ 2	3,071	3,070	tf
2 2 $\bar{4}$ 0	3,016	3,016	f
2 2 $\bar{4}$ 1	2,881	2,875	tF
1 1 $\bar{2}$ 3	2,865	2,865	tF
1 0 $\bar{1}$ 4	2,377	2,380	f
1 4 $\bar{5}$ 2	2,067	2,068	f
5 0 $\bar{5}$ 2	1,920	1,920	tf
4 1 $\bar{5}$ 3	1,866	1,868	F
3 3 $\bar{6}$ 2	1,859	1,860	F
6 0 $\bar{6}$ 0	1,739	1,739	F

TABLEAU VII
DIAGRAMME DE POUDRE DE
 $Tl_2Ge_2O_5$

d_{obs} (Å)	I/I_0
5,90	tf
5,13	tf
4,20	tf
3,62	tf
3,41	m
3,30	tf
3,23	f
3,20	tf
3,09	F
3,00	tf
2,96	m
2,84	tf
2,82	tf
2,73	tf
2,56	tf
2,48	tf
2,41	tf
2,35	tf
2,29	tf

TABLEAU VIII
DIAGRAMME DE POUDRE DE $Tl_8Si_5O_{14}$

<i>h k l</i>	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	<i>I/I₀</i>
2 0 0	7,4	7,4	m
1 1 1	6,2	6,2	m
0 2 0	4,65	4,65	tf
3 1 0	4,37	4,38	m
0 2 1			
$\bar{3}$ 1 3	3,74	3,74	m
1 1 3	3,48	3,48	m
0 0 4	3,21	3,22	m
3 1 2	3,156	3,160	F
2 2 2	3,094	3,090	F
1 3 0	3,035	3,040	F
$\bar{5}$ 1 2	3,018	3,020	m
1 3 1	2,902	2,910	m
4 2 0			
$\bar{1}$ 3 2	2,828	2,825	f
4 0 2	2,783	2,790	tf
1 1 4			
$\bar{3}$ 3 1	2,681	2,685	tf
5 1 1	2,576	2,575	m
3 3 1	2,479	2,475	tf
1 3 3	2,389	2,380	tf
1 0 5			
$\bar{2}$ 2 5			
1 1 5	2,308	2,300	tf
1 3 4	2,124	2,125	tf

Les systèmes binaires M_2O-GeO_2 ont été établis complètement pour $M = Li, Na$ (20) et partiellement pour $M = K$ (21), Rb (22), Cs (23). En comparant les résultats, la principale remarque concerne l'absence de composés M_2GeO_3 pour $M = Cs$ et Tl alors que cette formulation a été signalée pour tous les autres alcalins.

Discussion

L'influence stéréochimique de la paire non liée de Tl^+ a été formellement établie dans $Tl_8Ge_5O_{14}$ par l'étude structurale; en effet les quatre ions Tl^+ cristallographiquement indépendants sont environnés de trois oxygènes, à des distances courtes (2,52 Å) et ces oxygènes sont placés d'un même côté par

TABLEAU IX
DIAGRAMME DE POUDRE DE Tl_4GeO_4

<i>h k l</i>	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	<i>I/I₀</i>
2 0 0	8,6	8,6	f
1 0 1	5,19	5,19	tf
3 1 0	4,75	4,74	tf
0 2 0	4,25	4,25	f
2 1 1	4,05	4,04	f
3 0 1	3,95	3,94	m
2 2 0	3,810	3,810	f
1 2 1	3,291	3,308	m
3 2 1	2,893	2,890	tF
6 0 0	2,859	2,854	f
0 0 2	2,726	2,721	F
2 0 2	2,598	2,593	tf
0 3 1	2,516	2,515	tf
6 1 1	2,427	2,424	tf
3 1 2	2,364	2,364	tf
0 2 2	2,295	2,293	f
7 0 1	2,235	2,235	tf
2 2 2	2,217	2,214	f
0 4 0	2,126	2,125	m
1 4 0	2,110	2,098	f
7 2 1	1,979	1,984	tf
4 4 0	1,905	1,868	tf

rapport à l'ion Tl^+ (14). L'activité stéréochimique des paires non liées des Tl^+ a été mise en évidence dans la structure de $Tl_6Si_2O_7$ (15), elle intervient donc également dans $Tl_6Ge_2O_7$. Il est donc probable qu'elle se manifeste dans la structure de Tl_4GeO_4 .

Par contre, la paire non liée est inerte stéréochimiquement dans $Tl_2Ge_4O_9$, puisque ce composé est isostructural de $K_2Ge_4O_9$ et $Rb_2Ge_4O_9$; il est donc probable qu'elle est également inerte pour les hexagermanates $Tl_2Ge_6O_{13}$ et l'heptagermanate $Tl_2Ge_7O_{15}$.

L'évolution structurale des germanates de thallium(I), présentée dans le Tableau X, peut donc être décrite comme suit: quand le rapport $R = Ge/Tl$ évolue de 3,5 à 2 les édifices sont constitués de tétraèdres $(GeO_4)^{4-}$ et d'octaèdres $(GeO_6)^{8-}$ et la paire non liée de Tl^+ est totalement inerte stéréochimiquement. Lorsque R est inférieur à 1, le germanium perd sa double coordinence et

TABLEAU X

RELATION ENTRE LA STRUCTURE DES GERMANATES DE THALLIUM(I) ET L'ACTIVITÉ STÉRÉOCHIMIQUE DE LA PAIRE NON LIÉE DE Tl^+

Germanates de $Tl(I)$	Structure	Rôle stéréochimique des paires non liées du Tl^+
Tl_4GeO_4	Probablement motifs $(GeO_4)^{4-}$ isolés	Actives
$Tl_6Ge_2O_7$	Motifs isolés $(Ge_2O_7)^{6-}$	Actives
$Tl_8Ge_5O_{14}$	Motifs isolés $(Ge_5O_{14})^{8-}$	Actives
$Tl_2Ge_4O_9$	Edifice tridimensionnel de cycles $(Ge_3O_9)^{6-}$ liés entre eux par des $(GeO_6)^{8-}$	Inertes
$Tl_2Ge_6O_{13}$	Basées sur une coordination mixte du germanium	Inertes
$Tl_2Ge_7O_{15}$		

les structures comportent des motifs isolés, formés de tétraèdres $(GeO_4)^{4-}$ de plus en plus simples, pour $R = 0,625$, $R = 0,33$ et $R = 0,25$; la paire non liée de Tl^+ est alors stéréochimiquement active. Cette influence stéréochimique entraîne une modification dans l'arrangement des édifices anioniques pour $Tl_6Ge_2O_7$ et Tl_4GeO_4 qui élève la symétrie de la maille cristalline par rapport à celles des germanates alcalins. Dans le cas de $Tl_8Ge_5O_{14}$ il semble même que cette influence conduite à un édifice anionique nouveau, inconnu dans les germanates alcalins (21-23); un groupement anionique comparable $(Si_5O_{14})^{8-}$ existe dans $Tl_8Si_5O_{14}$.

Il est intéressant de noter que les thio-germanates de thallium(I) signalés $Tl_4Ge_4S_{10}$ (24), Tl_4GeS_4 (25) et $Tl_4Ge_2S_6$ (26) bien que n'étant pas isotypes des thio-germanates alcalins ou alcalino-terreux, présentent des groupements anioniques identiques; cependant l'influence stéréochimique de la paire non liée de Tl^+ semble plus difficile à cerner.

En conclusion, l'établissement du diagramme d'équilibre Tl_2O-GeO_2 a permis de mettre en évidence sept germanates de thallium(I) dont trois seulement avaient été signalés. L'étude cristallographique et parfois structurale de ces composés ainsi que la comparaison avec des structures connues, montrent que lorsque les paires non liées de Tl^+ sont stéréochimiquement actives, les germanates de thallium(I) ne sont plus isotypes des germanates alcalins de même formulation, et que dans le composé nouveau $Tl_8Ge_5O_{14}$ existe un motif inédit $(Ge_5O_{14})^{8-}$.

Références

1. A. WITTMANN, *Fortschr. Mineral.* **43**, 230 (1966).
2. J. P. LABBE, *Ann. Chim.* **10**, 317 (1965).
3. H. BITTER ET W. KERBER, *Monatsh. Chem.* **100**, 427 (1969).
4. T. WADA ET J. P. COHEN-ADAD, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **92**, 238 (1969).
5. A. TCHAKIRIAN ET W. WALLACE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **21**, 1067 (1954).
6. P. PAPAMANTELLOS ET A. WITTMANN, *Monatsh. Chem.* **92**, 805 (1961).
7. E. MODERN ET A. WITTMANN, *Monatsh. Chem.* **97**(4), 1242 (1966).
8. G. CARPENI ET E. BOITARD, *J. Chim. Phys.* **74**(9), 885 (1977).
9. M. TOUBOUL, *Rev. Chim. Miner.* **8**, 347 (1971).
10. P. PAPAMANTELLOS, *Monatsh. Chem.* **95**(3), 863 (1964).
11. H. VÖLLENKLE ET A. WITTMANN, *Monatsh. Chem.* **102**, 1245 (1971).
12. M. GOREAUD ET B. RAVEAU, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1536 (1976).
13. M. TOUBOUL, Y. FEUTELAIS, ET M. A. HEBRARD, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **283**, 347 (1976).
14. M. TOUBOUL ET Y. FEUTELAIS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 810 (1979).
15. Y. PIFFARD, R. MARCHAND, ET M. Tournoux, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 210 (1975).
16. R. OLAZCUAGA, J. M. REAU, M. DEVALETTE, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **13**, 275 (1975).
17. R. MARCHAND, Y. PIFFARD, ET M. Tournoux, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 511 (1975).
18. Y. FEUTELAIS, Thèse de docteur-ingénieur, Université P. et M. Curie, Paris (1978).

19. W. SCHARTAU ET R. HOPPE, *Naturwissenschaften* **60**(2), 105 (1973).
20. B. MONNAYE, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 268 (1975).
21. M. K. MURTHY, L. LONG, ET J. IP, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**(11), 663 (1968).
22. N. P. BURMISTROVA, A. V. BARDYMOVA, ET I. A. BOLOTSKAYA, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **20**(2), 212 (1977).
23. M. K. MURTHY ET L. ANGELONE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**(3), 173 (1971).
24. G. EULENBERGER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3059 (1976).
25. G. EULENBERGER, *Z. Kristallogr.* **145**, 427 (1977).
26. G. EULENBERGER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 2614 (1978).