

## POLYMORPHISME DU SULFATE DE THALLIUM(I), $Tl_2SO_4$

M. DIOT

*Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,  
20 Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne (France)*

G. LACHENAL

*Laboratoire de Synthèse Minérale, Université Claude Bernard-Lyon I, 43 boulevard du 11  
novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

J.R. VIGNALOU

*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale 3, Université Claude Bernard-Lyon I, 43  
boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 27 août 1980)

### ABSTRACT

X-Ray and DTA techniques were employed to study the thermal and structural characteristics of thallium(I) sulfate. By means of heat treatment, it has been found to evolve successively from a  $\gamma$ -monoclinic phase, through four ( $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ ) orthorhombic phases to an  $\alpha$ -trigonal phase. According to the preparation method at room temperature, this compound can be obtained in  $\gamma$  or  $\beta_1$  or  $\beta_2$  form or in a mixture of these three phases. The predominance of one of these three forms and the reversibility of some modifications are strongly influenced by crystal size.

### RESUME

Les différentes phases du sulfate de thallium(I),  $Tl_2SO_4$ , sont caractérisées par diffraction de rayons X sur poudre et par analyse thermique. Sous l'effet de la température, ce produit évolue d'une phase monoclinique  $\gamma$  à une phase trigonale  $\alpha$  en passant successivement par quatre phases orthorhombiques  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ . Selon la méthode de préparation, ce composé, à température ambiante est obtenu soit dans une des trois phases  $\gamma, \beta_1, \beta_2$ , soit dans leur mélange. Le degré de pulvéulence du produit conduit à la prédominance d'une de ces trois phases, et joue un rôle important dans la réversibilité de certaines des transitions.

### INTRODUCTION

Ce travail fait suite à la caractérisation des différentes phases du sulfate double de thallium(I) et de sodium  $Tl_3Na(SO_3)_2$  [1–4]. L'étude des phases du sulfate de thallium(I),  $Tl_2SO_4$ , a fait l'objet de publications de plusieurs auteurs [5–13], utilisant diverses méthodes d'investigations.

La confrontation de ces résultats indique avec certitude l'existence d'une transition de phase réversible à 761 K [10–12]. La forme "basse température"

$\beta$  étudiée par radiocristallographie [7,8,10,13] a montré l'isomorphisme du sulfate de thallium(I) avec les sulfates de potassium, de rubidium et de césium. Le travail réalisé par Pannetier et Gaultier [13] sur monocristaux a permis de résoudre la structure de la forme "basse température"  $\beta$  et de conclure à l'isotypie de cette forme avec celle  $\beta$  des sulfates alcalins. De même, ces auteurs, à partir de l'analyse radiocristallographique des formes  $\alpha$  "hautes températures" du  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  et du  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [12] concluent à une isotypie complète de ces deux sels. Ces derniers travaux [7-10,12,13] ne confirment ni n'infirmement les résultats donnés par les auteurs suivants:

Sahmen et Tammann [5] par des mesures de dilatométrie et Majumdar et Roy [11] par des déterminations des paramètres de la maille observent au voisinage de 700 K une brutale diminution de volume;

Enfin Cohen et Kooy [6] lors de mesures de chaleur de dilution du sulfate  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , ont remarqué que l'addition d'alcool dans des solutions aqueuses de ce sel provoque la précipitation d'un mélange de formes différentes.

Le but de ce travail est donc de caractériser par analyse thermique et par diffraction de rayons X sur poudre les diverses formes du sulfate de thallium(I),  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ , de définir leurs conditions d'obtention, ainsi que leurs domaines d'existence.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Matériels employés*

L'appareil d'analyse thermique différentielle utilisé est le microanalyseur BDL type M2 (licence CNRS). Le produit ayant une masse volumique assez importante, environ  $6,7 \text{ g cm}^{-3}$ , les essais sont effectués sur des quantités de l'ordre de 40 mg dans des creusets de platine, avec des vitesses de chauffe voisines de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$  car les effets thermiques sont très faibles. La différence de température entre l'échantillon et la magnésie servant de référence est repérée par l'intermédiaire d'un thermocouple relié à un galvanomètre.

Les mesures de variation d'enthalpie sont faites au moyen du microcalorimètre Arion, du type fluxmètre. La réponse de l'appareil variant en fonction de la température, un étalonnage d'encadrement est nécessaire dans la zone de températures où se produisent les phénomènes [14]. La vitesse de chauffe utilisée est de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Les spectres de diffraction de rayons X sur poudre sont obtenus au moyen d'un goniomètre Philipps en utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre.

### *Préparation du sel*

Le sulfate de thallium(I) (pureté 99,9% en masse) est préparé par action directe de l'acide sulfurique (RP Normapur) en présence d'eau oxygénée (110 volumes) [15], sur du thallium métal (pureté 99,999% en masse) en excès. Le sulfate de thallium(I) est alors récupéré dans la solution aqueuse. Comme les résultats des expériences sont différents selon le mode d'obtention du sel solide, nous le préciserons par la suite, chaque fois que cela sera nécessaire.

*Diffraction de rayons X sur poudre à température ambiante*

**Forme solide  $\beta_2$ .** Le sulfate de thallium(I) est obtenu sous forme de cristaux par évaporation lente de la solution mère à température ambiante. Ces cristaux sont alors broyés en poudre grossière. Les résultats observés sont connus: la résolution de la structure de cette forme a été faite par Pannetier et Gaultier [13]. Le sel cristallise dans le groupe d'espace *Pnam* de symétrie orthorhombique avec quatre groupements formulaires par maille.

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,821 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b = 10,63 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c = 5,934 \pm 0,007 \text{ \AA} \end{array} \right\} V = 493 \pm 2 \text{ \AA}^3$$

**Forme solide  $\beta_1$ .** Elle est obtenue par broyage en poudre fine des cristaux cités précédemment. Ce genre de phénomène a déjà été observé:

Pour l'oxyde  $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ , lors du changement de phase  $\alpha \rightarrow \alpha'$  [16];

Pour le sulfate de sodium,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lors de la transition  $V \rightarrow \text{III}$  [17].

Le spectre de diffraction de rayons X (Tableau 1), est proche du spectre de la phase  $\beta_2$ : on y retrouve les principales raies, mais l'ensemble du spectre est décalé vers les petits angles. Cette forme  $\beta_1$  cristallise dans le système orthorhombique avec pour paramètres

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,84 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b = 10,75 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c = 5,96 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{array} \right\} V = 502 \pm 5 \text{ \AA}^3$$

La masse volumique mesurée est de  $6,6 \text{ g cm}^{-3}$ , ce qui correspond à quatre groupements formulaires par maille.

**Forme solide  $\gamma$ .** Les sels sont obtenus par addition d'alcool à la solution aqueuse non saturée à température ambiante. Ceci provoque la précipitation immédiate d'une poudre très fine et très dispersée. Le produit est alors récupéré par filtration et séché à l'air libre à température ambiante.

Dans un premier cas, l'alcool utilisé est du méthanol, dans le deuxième cas de l'éthanol: les spectres réalisés sur ces deux échantillons sont identiques et montrent que l'on a affaire à la même forme de sel.

Le spectre de cette forme (Tableau 2) est très proche de ceux des deux phases précédentes, dans son ensemble il est légèrement décalé vers les petits angles par rapport à celui de la forme  $\beta_1$ ; le sel cristallise dans le système monoclinique avec pour paramètres:

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,89 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ b = 10,77 \pm 0,08 \text{ \AA} \\ c = 5,96 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \gamma = 90,7 \pm 0,1^\circ \\ V = 506 \pm 10 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

La masse volumique mesurée est de l'ordre de  $6,6 \text{ g cm}^{-3}$ , ce qui correspond à quatre groupements formulaires par maille.

TABLEAU 1

Diagramme de diffraction X de la forme  $\beta_1$ 

$d_m$	$d_c$	$h$	$k$	$l$	100 ( $I/I_0$ )
5,389	5,375	0	2	0	9
5,216	5,213	0	1	1	9
4,439	4,433	1	2	0	21
4,353	4,341	1	1	1	25
3,693	3,683	2	1	0	13
3,562	3,557	1	2	1	58
3,284	3,276	2	0	1	23
3,261	3,259	1	3	0	23
3,176	3,167	2	2	0	60
3,143	3,133	2	1	1	100
3,069	3,071	0	3	1	98
2,983	2,981	0	0	2	75
2,805	2,797	2	2	1	10
2,687	2,687	0	4	0	8
2,644	2,645	2	3	0	16
2,550	2,542	1	4	0	29
2,475	2,474	1	2	2	18
2,332	2,338	1	4	1	11
2,321	2,317	2	1	2	10
2,217	2,217	2	4	0	11
2,196	2,199	1	3	2	14
2,171	2,171	2	2	2	24
2,113	2,112	3	3	0	11
2,069	{ 2,078	2	4	1	20
	2,073	1	5	0	
1,977	1,978	2	3	2	16
1,953	1,960	4	0	0	6
1,929	{ 1,934	1	4	2	16
	1,928	4	1	0	
1,895	1,896	1	1	3	6
1,881	1,885	2	5	0	6
1,866	1,862	4	0	1	6
1,841	1,842	4	2	0	15
1,811	1,813	1	2	3	8
1,786	1,787	3	4	1	23
1,781	1,779	2	4	2	16
1,771	1,772	2	0	3	6
1,746	1,749	2	1	3	9
1,734	1,738	0	3	3	14
1,722	1,720	4	3	0	9
1,697	1,697	1	3	3	10
1,621	1,619	4	1	2	5
1,566	{ 1,567	4	2	2	6
	1,566	1	4	3	
1,530	1,531	4	4	1	5
1,503	{ 1,507	1	7	0	5
	1,507	1	6	2	
	1,505	5	2	0	
	1,502	5	1	1	
1,487	{ 1,490	0	0	4	9
	1,487	0	7	1	

TABLEAU 1 (continué)

$d_m$	$d_c$	$h$ $k$ $l$	100 ( $I/I_0$ )
1,481	{ 1,480 1,478	2 4 3 3 6 0	6
1,461	1,460	5 2 1	7
1,439	{ 1,437 1,435 1,434	5 3 0 1 5 3 3 6 1	5
1,429	1,430	2 6 2	7
1,359	1,355	1 3 4	6
1,344	{ 1,345 1,344 1,344	1 7 2 5 2 2 0 8 0	6
1,320	1,324	3 7 0	6
1,316	1,321	5 4 1	6
1,206	1,210	4 7 0	9

TABLEAU 2

Diagramme de diffraction X de la forme  $\gamma$ 

$d_m$	$d_c$	$h$ $k$ $l$	100( $I/I_0$ )
5,421	5,385	0 2 0	22
5,246	5,214	0 1 1	6
4,450	4,422	1 2 0	36
4,353	4,338	1 1 1	15
3,708	3,690	2 1 0	30
3,576	3,551	1 2 1	46
3,296	3,290	2 0 1	21
3,267	3,253	1 3 0	48
3,176	3,164	2 2 0	91
3,154	3,137	2 1 1	89
3,069	3,075	0 3 1	100
2,988	2,979	0 0 2	25
2,805	2,794	2 2 1	9
2,691	2,693	0 4 0	17
2,652	2,639	2 3 0	27
2,536	2,539	1 4 0	100
2,478	2,471	1 2 2	11
2,338	2,336	1 4 1	13
2,321	2,318	2 1 2	7
2,217	2,211	2 4 0	20
2,201	2,197	1 3 2	8
2,174	2,169	2 2 2	17
2,112	2,109	3 3 0	14
2,071	2,071	1 5 0	48
1,977	1,975	2 3 2	10
1,969	1,973	4 0 0	17
1,955	1,957	1 5 1	9
1,937	{ 1,936 1,932	4 1 0 1 4 2	11
1,884	1,881	2 5 0	5

TABLEAU 2 (continu )

$d_m$	$d_c$	$h$ $k$ $l$	100 ( $I/I_0$ )
1,872	1,873	4 0 1	9
1,841	1,845	4 2 0	22
1,784	{1,784	3 4 1}	39
	1,776	2 4 2}	
1,749	1,749	2 1 3	7
1,734	1,738	0 3 3	10
1,726	1,720	4 3 0	13
1,698	1,695	1 3 3	12
1,683	1,675	1 6 1	10
1,626	{1,626	2 6 0}	5
	1,624	4 1 2}	
1,568	{1,569	4 2 2}	9
	1,564	1 4 3}	
1,530	1,529	4 4 1	6
1,510	{1,510	5 2 0}	7
	1,508	5 1 1}	
1,506	{1,507	1 7 0}	8
	1,506	1 6 2}	
1,490	{1,490	0 7 1}	6
	1,490	0 0 4}	
1,462	1,463	5 2 1	7
1,432	1,431	3 6 1	10
1,427	1,427	2 6 2	7
1,395	1,400	4 0 3	5
1,361	1,361	3 4 3	7
1,346	{1,347	5 2 2}	5
	1,346	0 8 0}	
	1,345	1 7 2}	
1,320	{1,321	3 7 0}	9
	1,321	5 4 1}	
1,310	1,311	1 6 3	11
1,287	1,288	4 6 1	8
1,266	1,269	2 8 0	6
1,206	{1,208	3 7 2}	5
	1,206	4 7 0}	
1,203	1,203	6 0 2	10

### Analyse thermique

*Phase monoclinique  $\gamma$ .* (1) La mont e en température réalisée avec le "BDL" indique deux accidents endothermiques bien nets: le premier est voisin de 460 K, le second de 760 K réversible, bien connu, correspondant au passage à la phase  $\alpha$  [9–12].

L'accident situé vers 460 K est réversible dans certaines conditions.

Si la mont e en température n'excède pas une température approchant de 700 K, cet accident est parfaitement réversible avec une hystérèse d'une dizaine de degrés. La variation d'enthalpie qui lui correspond a été mesurée à plusieurs reprises au moyen du microcalorimètre Arion:  $\Delta H_T^0 = 350 \pm 10$  J

mole<sup>-1</sup>, la température de transition étant de 461 K.

Dans le cas d'une chauffe où la température obtenue est supérieure à 700 K, les nouvelles analyses thermiques réalisées sur cet échantillon ne présentent plus la transition précédente à 461 K. Le spectre de diffraction X enregistré alors à température ambiante sur poudre montre que le produit se trouve dans la phase orthorhombique  $\beta_2$  étudiée par Pannetier et Gaultier [13].

Ceci confirme l'existence vers 700 K d'une transformation pratiquement athermique, déjà signalée par des mesures de dilatométrie et de rayons X conduisant à une brutale diminution de volume [5,11].

(2) Des échantillons de la phase  $\gamma$  sont chauffés pendant une douzaine d'heures à des températures bien déterminées (410, 420 et 440 K). Les spectres de diffraction X réalisés à température ambiante sur les poudres ainsi traitées montrent que ces échantillons se trouvent dans la phase orthorhombique  $\beta_1$ .

*Phase orthorhombique  $\beta_1$ .* La montée en température réalisée avec le "BDL" indique trois accidents, dont un net et réversible à 760 K. Les deux autres sont pratiquement athermiques, mais observés sur toutes les prises d'essai successives. Ils sont situés au voisinage de 410 K et de 460 K.

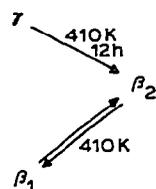
*Phase orthorhombique  $\beta_2$ .* L'analyse thermique effectuée avec le "BDL" montre deux accidents, l'un très faible vers 460 K, l'autre net à 760 K. Des cristaux sont placés sur une plaque de cuivre que l'on chauffe de façon uniforme par l'intermédiaire d'une résistance électrique. Lorsque la température de cette plaque est de l'ordre de 410 K, quelques cristaux "sautent"; au voisinage de 460 K, la plupart des cristaux "sautent". Il est donc probable que la phase  $\beta_2$  ainsi préparée n'est pas totalement pure et que certains cristaux  $\beta_2$  présentent encore quelques domaines d'organisation de la phase  $\beta_1$ :

la transformation  $\beta_1$  en  $\beta_2$  se situe vers 410 K;

la transformation  $\beta_2$  en  $\beta_3$  également pratiquement athermique se situe aux alentours de 460 K.

En résumé, ces transitions peuvent être représentées par les schémas suivants

(1)

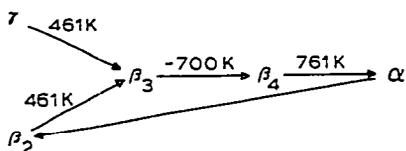


La réversibilité de la transition  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$  est conditionnée par le degré de pulvérencité du produit.

(2) 461 K  
 $\gamma \rightleftharpoons \beta_3$

Réversibilité si la température maximale de chauffe reste inférieure à 700 K.

(3)



Si la température maximale de chauffe est supérieure à 700 K.

Les quatre phases  $\beta$  sont orthorhombiques ainsi que le montrent nos résultats et ceux de Majumdar et Roy [11].

*Mélange de phases.* Une solution aqueuse de sulfate de thallium(I) est placée dans un verre de montre dans une étuve à 370 K. Après une évaporation rapide, le solide est récupéré à température ambiante sous forme de poudre sur le pourtour, et de cristaux au centre du verre. L'analyse thermique différentielle réalisée avec le "BDL" sur la poudre fait apparaître trois accidents: un très faible vers 410 K, un autre bien repérable vers 460 K, et un net vers 700 K.

L'étude thermique des cristaux broyés permet de retrouver ces trois accidents mais celui situé vers 460 K est alors très atténué. Cette différence de comportement thermique du produit s'explique par le fait que l'on a obtenu un mélange de phase dans des proportions différentes dans la poudre et dans les cristaux.

## CONCLUSION

Le mode de préparation du sel solide conduit selon le cas à trois formes différentes ou à leurs mélanges dans des proportions variables. La forme  $\gamma$  est recueillie par précipitation de solide en poudre très fine lors de l'addition d'alcool à une solution aqueuse de ce sel. Elle cristallise dans le système monoclinique avec quatre motifs par maille:

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,89 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ b = 10,77 \pm 0,08 \text{ \AA} \\ c = 5,96 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{array} \right\} \gamma = 90,7 \pm 0,1^\circ \quad V = 506 \pm 10 \text{ \AA}^3$$

La forme  $\beta_2$  connue est obtenue lors de l'évaporation lente d'une solution aqueuse à température ambiante. Sa structure a été résolue par Pannetier et Gaultier [13]. Elle cristallise dans le groupe d'espace  $Pnam$  du système orthorhombique avec quatre motifs par maille:

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,821 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ b = 10,63 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c = 5,934 \pm 0,007 \text{ \AA} \end{array} \right\} V = 493 \pm 2 \text{ \AA}^3$$

Le broyage fin de ces cristaux conduit à la forme  $\beta_1$  qui appartient également au système orthorhombique avec quatre motifs par maille:

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,84 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b = 10,75 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c = 5,96 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{array} \right\} V = 502 \pm 5 \text{ \AA}^3$$

Les passages des phases  $\gamma$  à  $\beta_2$ , et  $\beta_1$  à  $\beta_2$  correspondent à des contractions du volume molaire.

En plus de la mise en évidence des transformations  $\gamma$ ,  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , les résultats de ce travail permettent de conclure à l'existence d'une phase  $\beta_3$  stable au dessus de 461 K, de confirmer celle de la forme  $\beta_4$  [5,11] stable entre 700 et 761 K, et de retrouver la phase  $\alpha$  au dessus de 761 K. La variation d'enthalpie correspondant à la transition  $\gamma \rightleftharpoons \beta_3$  est de l'ordre de 350 J mole<sup>-1</sup> pour la température de transition de 461 K.

Si le degré de pulvéulence du composé conditionne, à température ambiante, la prédominance d'une des trois phases  $\gamma$ ,  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , il joue également un rôle important dans la réversibilité de certaines de ces transitions.

L'étude du polymorphisme du sulfate de thallium(I) montre que ce produit évolue lors d'un effet de température, d'une phase monoclinique  $\gamma$  à une phase trigonale  $\alpha$  en passant successivement par quatre phases orthorhombiques.

Les analyses radiocristallographiques précédentes [12,13] ont permis de conclure à l'isotypie des formes  $\beta$  d'une part, et des formes  $\alpha$  d'autre part, des sulfates de potassium  $K_2SO_4$  et de thallium(I)  $Tl_2SO_4$ . Une analyse par diffusion raman est actuellement en cours pour étudier parallèlement le comportement thermique de ces deux sels.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.R. Vignalou, A. Tranquard et M. Couzi, Spectrochim. Acta, Part A, 33 (1977) 767.
- 2 Y. Oddon, G. Coffy et A. Tranquard, Bull. Soc. Chim. Fr., 7-8 (1975) 1481.
- 3 Y. Oddon, G. Pepe et A. Tranquard, J. Chem. Res., S(1977) 138; M(1977) 1621.
- 4 Y. Oddon, J.R. Vignalou, G. Pepe et A. Tranquard, J. Chem. Res., S(1979) 66, M (1979) 582.
- 5 M. Sahmen et G. Tammann, Ann. Phys., 10 (1903) 879.
- 6 E. Cohen et J. Kooy, Z. Phys. Chem., 139 (1928) 318.
- 7 S.T. Gross, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941) 1168.
- 8 M. Abbad et L. Rivoir, Ann. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 43 (1947) 831.
- 9 G.G. Urazov et N.I. Bashilova, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 101 (1955) 893.
- 10 G. Gattow, Naturwissenschaften, 47 (1960) 442.
- 11 A.J. Majumdar et R. Roy, J. Phys. Chem., 69 (1965) 1684.
- 12 G. Pannetier et M. Gaultier, Bull. Soc. Chim. Fr., 1 (1966) 1931.
- 13 G. Pannetier et M. Gaultier, Bull. Soc. Chim. Fr., 10 (1966) 3336.
- 14 J. Gazet, G. Lachenal et J. Gauthier, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 284 (1977) 305.
- 15 A. Tranquard, Bull. Soc. Chim. Fr., 7 (1967) 2578.
- 16 A. Annenkoff, P. Garnier et P. Gregoire, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 288 (1979) 347.
- 17 Q.R. Goyal, V.V. Deshpande et M.D. Karkhanavala, Indian J. Chem., 9 (1971) 1006.