

Structure cristalline d'un chloro-silico-chromate de plomb, $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}$

Daria Ginderow

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.,
Université P. et M. Curie, T16, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, Cedex 05, France

Reçu le 21 Decembre, 1987; en forme finale le 3 Mai, 1988

Lead silicate-chromate-chloride / Crystal structure / Bellite / Apatit

Abstract. $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ crystallizes hexagonally in space group $P6_3/m$, $a = 10.146(4)$, $c = 7.414(3)$ Å, $V = 661.0$ Å³, $Z = 2$, $D_c = 6.95$ g cm⁻³, $\mu(\text{AgK}\alpha) = 352.2$ cm⁻¹, $T = 295$ K. The structure was solved by the Patterson method and refined to $R = 0.080$ ($R_w = 0.078$) for 476 observed reflexions. The isostructural relationship of this lead silicate-chromate-chloride to the mimetite-vanadinite series and to other apatite-like minerals has been confirmed. The framework is built up by tetracoordinated Cr^{6+} and Si^{4+} ions; the chlorine ion is octahedrally surrounded by Pb^{2+} ions.

Introduction

Ce composé artificiel, probablement voisin de la bellite de Tasmanie de formule $(\text{Pb}, \text{Ag})_5(\text{CrO}_4, \text{AsO}_4, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}$ (Strunz, 1958), a été obtenu par synthèse hydrothermale à des températures voisines de 500 K et seulement pour des valeurs de pH supérieur à 9, les solutions aqueuses des réactifs (30 cm³ au total) étaient composées de chromate de potassium, de nitrate de plomb et de chlorures de cuivre ou de zinc dont le pH était ajusté par addition d'une solution ammoniacale; le tout était introduit dans des tubes en Pyrex scellés par la suite. Le silicium ne pouvait provenir que des parois des tubes en verre Pyrex dont la mise en solution de la silice est favorisée par le pH élevé (Cesbron et Williams, 1980). Ces auteurs pensaient avoir obtenu le composé $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4)_3\text{Cl}$ de structure type apatite et voisin du composé artificiel $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3(\text{OH})$ obtenu par Johnson (1960) mais les résultats de l'analyse chimique conduisaient à la formule $\text{Pb}_{10}(\text{CrO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}_2$ qui est confirmée par cette étude mais qu'il est plus exact d'écrire $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}$.

Tableau 1. Données cristallographiques pour $\text{Pb}_5(\text{CrO}_4, \text{SiO}_4)_3\text{Cl}$.

Système hexagonal	Masse moléculaire = 1383,52
Groupe $P6_3/m$	$Z = 2$
$a = 10,146(4) \text{ \AA}$	$D_c = 6,95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c = 7,414(3) \text{ \AA}$	$F(000) = 1160$
$V = 661,0 \text{ \AA}^3$	$\lambda(\text{AgK}\alpha) = 0,5608 \text{ \AA}$
$T = 295 \text{ K}$	$\mu(\text{AgK}\alpha) = 352,16 \text{ cm}^{-1}$
Dimensions $276 \times 240 \times 201 \text{ \mu m}$	
Faces $(101)(-11-1)(011)(-101)(-111)(0-11)$	$R = 0,080$
$(10-1)(1-11)(01-1)(-10-1)(1-1-1)(0-1-1)$	$R_w = 0,078$ avec $w = 1/\sigma^2(F_o)$
Transmission 0,022–0,069	476 réflexions utilisées

Partie expérimentale

Le cristal utilisé était une dipyramide hexagonale [10.1] de couleur rouge. Les paramètres cristallins ont été affinés sur un diffractomètre Philips PW100-Monochromateur au graphite, anticathode d'argent, à partir de 25 réflexions avec $8,5^\circ < \theta < 10,3^\circ$. Les données cristallographiques sont reportées dans le Tableau 1. Les mesures des intensités ont été faites par "flying stepscan" avec un angle de balayage de $1,40^\circ$, une vitesse de scanning de 0,015 s par pas de $0,02^\circ$ thêta et un domaine d'exploration de deux thêta $\leq 62^\circ$ ($0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 12$). Les réflexions de référence (004, 042, 04–2) ont été mesurées toutes les heures avec une variation moyenne d'intensité de 0,7%.

Des corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption par la méthode de Gauss (de Meulenaer et Tompa, 1965) ont été faites. Sur 1513 réflexions indépendantes, 958 réflexions ont été éliminées avec $I < 3\sigma(I)$ et 79 réflexions avec $\sin \theta/\lambda > 0,738$, ainsi 476 réflexions sont utilisées.

Etude cristallographique

Les atomes de Pb ont été localisés à partir des sections de Patterson tridimensionnelles. Les autres atomes ont été positionnés par des synthèses de Fourier successives. Les affinements par moindres carrés et en matrice complète à l'aide d'une version modifiée de ORFLS (Busing et al., 1962) conduisent aux coordonnées finales qui figurent dans le Tableau 2.¹ Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les cations en tenant compte de la contribution

¹ Les listes des facteurs de structure et des coefficients d'agitation thermique anisotrope peuvent être commandées à l'adresse suivante, en mentionnant le n° CSD 53010, le nom de l'auteur et le titre de l'article: Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, FRG.

Tableau 2. Paramètres atomiques et facteurs de température équivalents pour Pb₅(CrO₄,SiO₄)₃Cl avec leurs écarts types. $B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$.

Atome	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Pb(1)	1/3	2/3	0,4943(3)	3,18(4)
Pb(2)	0,2538(2)	0,2499(2)	1/4	4,8(1)
CrSi	0,3809(7)	0,4092(7)	3/4	1,2(2)
Cl	0	0	0	2,7(4)
O(1)	0,4844(22)	0,5964(21)	3/4	3(1)
O(2)	0,4884(25)	0,3328(26)	3/4	3(1)
O(3)	0,2720(18)	0,3596(19)	0,9214(24)	2,4(6)

de la dispersion anormale; le même site étant occupé indistinctement par le chrome ou le silicium, les facteurs de diffusion utilisés sont la moyenne calculée à partir des cations Cr⁶⁺ et Si⁴⁺, ces sites étant nommés CrSi. Pour l'anion O²⁻, les valeurs des facteurs de diffusion atomiques sont ceux de Tokonami (1965). Un affinement final avec des facteurs thermiques anisotropes sauf pour les atomes d'oxygène, conduit pour les 476 réflexions retenues et 39 paramètres variables à $R = 0,080$, $R_w = 0,078$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$]; $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,3$; $\Delta\rho = 0,41 - 0,54 e \cdot \text{Å}^{-3}$. Programme utilisé pour les dessins: ORTEP II (Johnson, 1976).

Discussion

La Figure 1 représente la projection de la structure selon la direction [001]. Ce chloro-silico-chromate est isostructural de la vanadinite Pb₅(VO₄)₃Cl (Trotter et Barnes, 1958) et des apatites (Sudarsanan et Young, 1978) en particulier de la chlorapatite Ca₅(PO₄)₃Cl (Mackie et Young, 1972). Les sites occupés par les atomes de vanadium ou de phosphore sont ici remplacés statistiquement soit par un atome de chrome, soit par un atome de silicium. En effet, ce site est situé sur les plans de symétrie de la maille et il génère six positions équivalentes que se partagent les atomes de Cr et Si: six tétraèdres (PO₄)³⁻ de la structure de type apatite sont donc remplacés par 3(CrO₄)²⁻ + 3(SiO₄)⁴⁻, ce qui est équivalent du point de vue des charges.

Comme dans la vanadinite, chaque ion Cl⁻ est entouré par six Pb(2)²⁺ formant un octaèdre de symétrie $\bar{3}$ avec des distances Pb(2)–Cl de 3,16 Å (3,17 Å, pour la vanadinite); la plus courte distance Pb(2)–Pb(2) dans cet octaèdre est de 4,43 Å (4,48 Å, pour la vanadinite). Chaque atome Pb(2) étant équidistant de deux Cl, il existe donc une chaîne d'octaèdres dans la direction de l'axe *c* (Fig. 2). En plus des ions Cl⁻, ces atomes sont liés à six atomes d'oxygène avec des distances qui varient de 2,31 à 3,04 Å, la moyenne est de 2,67 Å; dans la vanadinite, les valeurs correspondantes sont un peu plus élevées: 2,52, 3,17 et 2,76 Å.

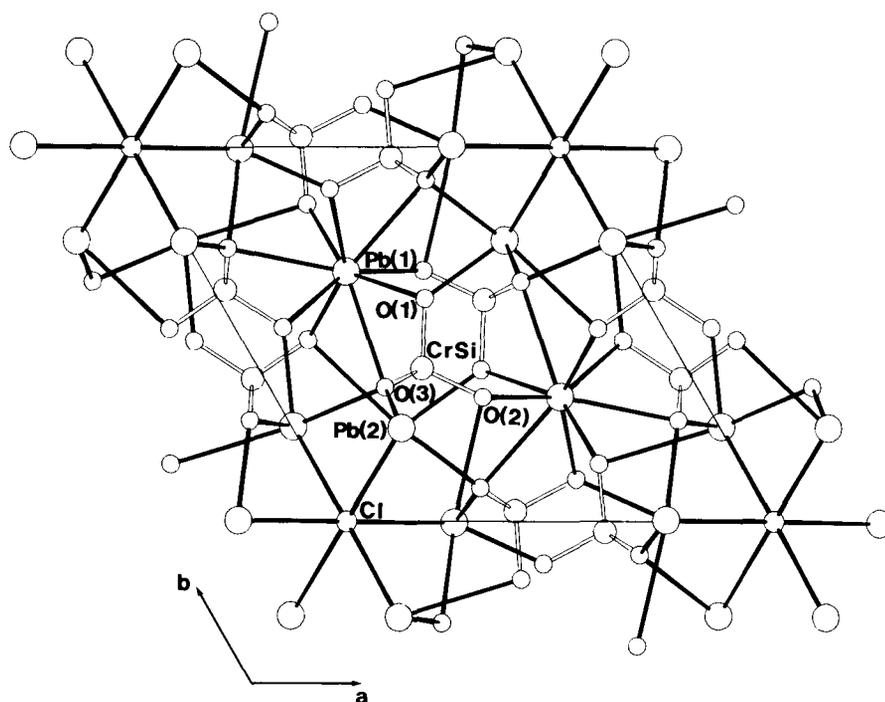


Fig. 1. Numérotation des atomes.

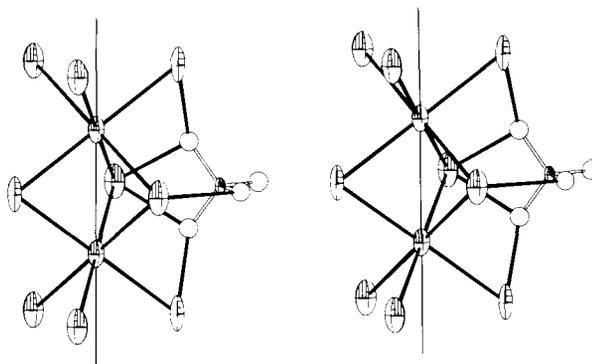


Fig. 2. Projection stéréoscopique vue suivant b , c étant l'axe vertical représenté par un trait fin sur lequel sont situés les atomes de chlore. Chaque atome (excepté l'oxygène) est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique à 50% de probabilité.

Chaque atome Pb(1) est entouré de neuf atomes d'oxygène à des distances variant de 2,56 à 2,92 Å, avec une moyenne de 2,74 Å (Tableau 3); les distances sont par contre plus courtes dans la vanadinite et respectivement égales à 2,47, 2,76, 2,61 et 2,60 Å.

Tableau 3. Distances cations–anions (Å) et angles (°) avec leurs écarts types.

Pb(1)–O(1)	2,75(2) (× 3)	O(1)–Pb(1)–O(2)	90,2(6)
–O(2)	2,56(2) (× 3)	O(1)–Pb(1)–O(2)	126,4(6)
–O(3)	2,92(2) (× 3)	O(1)–Pb(1)–O(1)	77,6(6)
		O(2)–Pb(1)–O(2)	75,4(7)
		O(2)–Pb(1)–O(3)	85,8(7)
		O(2)–Pb(1)–O(3)	72,5(5)
		O(1)–Pb(1)–O(3)	54,9(5)
		O(1)–Pb(1)–O(3)	65,1(5)
Pb(2)–O(1)	2,31(2)	Cl–Pb(2)–Cl	71,91(3)
–O(2)	3,04(2)	Cl–Pb(2)–O(3)	69,3(4)
–O(3)	2,69(2)	Cl–Pb(2)–O(3)	69,8(3)
–O(3)	2,65(2)	Cl–Pb(2)–O(2)	100,3(5)
–Cl	3,157(1)(× 2)	O(3)–Pb(2)–O(1)	84,3(4)
		O(3)–Pb(2)–O(1)	74,8(7)
		O(3)–Pb(2)–O(3)	81,8(3)
		O(3)–Pb(2)–O(3)	56,3(7)
		O(3)–Pb(2)–O(2)	69,3(5)
CrSi–O(1)	1,65(2)	O(1)–CrSi–O(2)	111(1)
–O(2)	1,62(3)	O(1)–CrSi–O(3)	107,8(9)
–O(3)	1,59(2) (× 2)	O(2)–CrSi–O(3)	112,0(9)
		O(3)–CrSi–O(3)	106(1)

code de symétrie:

(i) $x y z$; (ii) $-y x -y z$; (iii) $y -x -x z$ (iv) $-x -y 1/2 + z$; (v) $y y -x 1/2 + z$; (vi) $x -y x 1/2 + z$ **Tableau 4.** Valeurs des liaisons électrostatiques et leurs sommes autour des anions d'oxygène.

Anions	Pb(1) ²⁺	Pb(2) ²⁺	Cl ⁶⁺ Si ⁴⁺	Σ
O(1)	0,20	0,51	1,21	1,92
O(2)	0,29	0,11	1,32	1,72
O(3)	0,14	0,22; 0,24	1,44	2,04
			moyenne	1,89

Le tétraèdre autour du site chrome-silicium est assez régulier car les angles ne varient que de 106 à 112°; alors que dans la vanadinite, les angles O–V–O varient de 94 à 121°. Les distances CrSi–O sont très voisines et vont de 1,59 à 1,65 Å.

Dans le Tableau 4 sont groupées les valeurs des liaisons électrostatiques arrivant aux différents atomes d'oxygène, calculées selon la formule de Brown et Wu (1976). La somme des valences électrostatiques afférentes à chaque atome d'oxygène reste voisine de deux, avec une valeur moyenne de 1,89. En conclusion, cette étude confirme la formule proposée par Cesbron et al. (1980) et la relation isostructurale de ce chloro-silico-chromate de plomb avec d'autres minéraux de type apatite.

Remerciements. L'auteur remercie Dr. Cesbron de lui avoir proposé cette étude et fourni le cristal.

Références

- Brown, I. D., Wu, K. K.: Empirical parameters for calculating cation–oxygen bond valences. *Acta Crystallogr.* **B32** (1976) 1957–1959.
- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A.: ORFLS. Report ORNL-TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.
- Cesbron, F., Williams, S. A.: Iranite-hémihédrite, bellite, phoenicochroite, vauquelinite et fornacite: synthèse et nouvelles données. *Bull. Minéral.* **103** (1980) 469–477.
- International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press (1974).
- Johnson, C. K.: ORTEP II. Report ORNL-5138, 1976, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Johnson, W.: Two synthetic compounds containing chromium in different valency states. *Mineral. Mag.* **32** (1960) 408–411.
- Mackie, P. E., Young, R. A.: Monoclinic structure of synthetic $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, chlorapatite. *Acta Crystallogr.* **B28** (1972) 1840–1848.
- Meulenaer, J. de, Tompa, H.: The absorption correction in crystal structure analysis. *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 1014–1018.
- Strunz, K.: Bellit, ein Chromat-Apatit. *Naturwissenschaften* **45** (1958) 127–128.
- Sudarsanan, K., Young, R. A.: Structural interactions of F, Cl and OH in apatites. *Acta Crystallogr.* **B34** (1978) 1401–1407.
- Tokonami, M.: Atomic scattering factor for O^{2-} . *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 486.
- Trotter, J., Barnes, W. H.: The structure of vanadinite. *Canad. Mineral.* **6** (1958) 161–173.