

Structure cristalline de l'oxychlorure de plomb synthétique $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$

par HENRI VINCENT ⁽¹⁾ et GUY PERRAULT,

Département de Génie géologique, École polytechnique, Montréal (Canada) ⁽²⁾.

Résumé. — L'oxychlorure de plomb synthétique $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ appartient au système orthorhombique ; son groupe spatial $Pnma$ est différent de celui de la mendipite. La maille de paramètres : $a = 11,87 \text{ \AA}$, $b = 5,806 \text{ \AA}$, $c = 9,48 \text{ \AA}$ contient quatre groupements formulaires.

La structure cristalline a été déterminée par la méthode de l'addition symbolique de Karle et Hauptman. Les paramètres de position des atomes, leurs facteurs isotropes et anisotropes de température ont été affinés par moindres carrés. Le modèle de structure proposé est analogue à celui de la mendipite, bien que décrit dans un groupe spatial différent.

Abstract. — Synthetic lead oxychloride, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, is orthorhombic, $Pnma$: $a = 11,87 \text{ \AA}$, $b = 5,806 \text{ \AA}$, $c = 9,48 \text{ \AA}$.

There are four formula weights in the unit cell. Its atomic structure has been determined by the symbolic addition technique (Karle and Hauptman). The structure has been refined from 1 550 F_{hkl} to an R value of 0.09 : the structure model proposed is analogous to that of mendipite, natural $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$, even though mendipite is actually described in the space group $P2_12_12_1$.

INTRODUCTION.

Récemment, Renaud *et al.* (Renaud *et al.*, 1970), au cours d'une étude des mélanges liquides PbO-PbCl_2 , préparait des monocristaux de plusieurs oxychlorures de plomb, dont $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ correspondant au mélange 2PbO , PbCl_2 . L'étude aux rayons X de monocristaux (Perrault *et al.*, 1970) montrait que ce composé était de symétrie orthorhombique, que les paramètres de la maille étaient très voisins de ceux de l'oxychlorure de plomb naturel de même composition chimique appelé mendipite (Gabrielson, 1957), que, par contre, le groupe spatial était différent : $Pnma$ au lieu de $P2_12_12_1$ proposé par Gabrielson.

D'autre part, dans le cas de la mendipite, seules les positions des atomes de plomb avaient pu être déduites des mesures d'intensité, Gabrielson ayant fait, d'après des considérations spatiales, une hypothèse sur la position des autres atomes. Cette hypothèse n'avait d'ailleurs pas été vérifiée, puisque les facteurs de structure calculées ne l'avaient été qu'en tenant compte des seuls atomes de plomb. Dans ces conditions, il a paru intéressant d'étudier la structure de l'oxychlorure de plomb synthétique $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

$\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ a été préparé par fusion (congruente) de l'oxyde PbO et du chlorure de plomb PbCl_2 mélangés dans des proportions stœchiométriques ; il cristallise sous forme de longues aiguilles prismatiques d'un blanc gris, allongées suivant l'axe b . Les résultats de notre étude

(1) Du laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C. N. R. S., Grenoble (France), détaché au titre de la Coopération technique à l'École polytechnique de Montréal, département de Génie géologique.

(2) Casier postal 501, Snowdon, Montréal 248 (Canada).

cristallographique préliminaire (Perrault *et al.*, 1970) sont condensés ci-dessous :

Formule chimique : $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$.

Symétrie : orthorhombique.

Maille : après affinement des paramètres au diffractomètre automatique :

$$\begin{aligned} a &= 11,87 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 5,806 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 9,48 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ V &= 653,33 \text{ \AA}^3 & Z &= 4 \\ D_{\text{mes.}} &= 6,7 & D_{\text{th}} &= 7,3 \\ \mu &= 763,3 \text{ cm (MoK}\alpha) \end{aligned}$$

Groupe spatial :

— d'après les règles de non-extinction relevées sur les clichés de précession et de Weissenberg :

$$(h k 0) h = 2n$$

$$(0 k l) k + l = 2n$$

$$(h 0 l) \text{ et } (h k l) h, k, l \text{ quelconques :}$$

$$Pnma \text{ ou } Pn2_1a$$

— d'après les résultats négatifs de piézoélectricité, et d'après les moyennes statistiques des intensités (voir tableau I) :

$$Pnma \text{ (1)}.$$

lité et les pics de diffraction étaient extrêmement fins. Pour la mesure des intensités, nous avons utilisé le diffractomètre automatique du Dr E. J. Gabe, de la Direction des Mines, ministère des Énergies et Ressources minérales à Ottawa. Nous avons enregistré toutes les diffractions dont l'angle θ était inférieur à 35° pour la radiation $\text{MoK}\alpha$, soit 1550 ; sur ce total, 1214 ont été effectivement observées, les autres, trop faibles, se sont vues assigner une valeur égale à la moitié de l'intensité minimale observable. Des corrections d'absorption calculées suivant la géométrie exacte du cristal selon un programme Fortran du Dr Gabe (Gabe et O'Byrne, 1970) ont été apportées. Nous avons procédé ensuite aux corrections de Lorentz et de polarisation. La méthode statistique de Wilson (Wilson, 1949) a été alors utilisée afin de remettre les intensités à l'échelle absolue et de déterminer le coefficient moyen d'agitation thermique isotrope. La valeur trouvée par ce coefficient est :

$$B_m = 1,15 \text{ \AA}^2.$$

Après correction des effets de l'agitation thermique, les modules des facteurs de structure ont été calculés et normalisés de façon à ce que le fac-

TABLEAU I.

Moyennes statistiques et distributions de E.

	EXPÉRIMENTAL	CENTRO-SYMMÉTRIQUE	NON CENTRO-SYMMÉTRIQUE
$\langle E \rangle$	0,847	0,798	0,886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,991	0,968	0,736
$\langle E^2 \rangle$	1,069	1,000	1,000
$ E > 3$	0,13 %	0,3 %	0,01 %
$ E > 2$	3,87 %	5,0 %	1,8 %
$ E > 1$	33,76 %	32,0 %	36,8 %

Le monocristal que nous avons étudié avait une longueur de 0,6 mm et une section trapézoïdale dont les bases mesuraient 0,05 et 0,03 mm, et la hauteur 0,03 mm. Il était d'excellente qua-

teur de structure normalisé moyen $\langle |E^2| \rangle = 1$ (Hauptman et Karle, 1953). Le tableau I résume les résultats de moyennes statistiques effectuées sur les facteurs de structure normalisés et met en évidence la centrosymétrie probable du groupe spatial. Le programme de réduction des données utilisé était un programme Fortran de Pierre Richard (Richard 1970).

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

Nous avons appliqué la méthode directe de l'addition symbolique développée par Haupt-

(1) Le choix des paramètres a , b et c a été fait pour s'accorder avec l'usage des Tables internationales qui contiennent un groupe spatial $Pnma$ (n° 62) ; le choix de Gabrielson (1957) s'accorde aussi bien avec l'usage minéralogique (allongement suivant c) qu'avec l'usage des Tables internationales puisque son choix est $P2_12_12_1$. La permutation des paramètres a , b et c , qui nous aurait permis de s'accorder avec les a , b et c , de Gabrielson nous aurait conduit au groupe spatial $Pbnm$ qui n'est pas donné comme tel dans les Tables internationales.

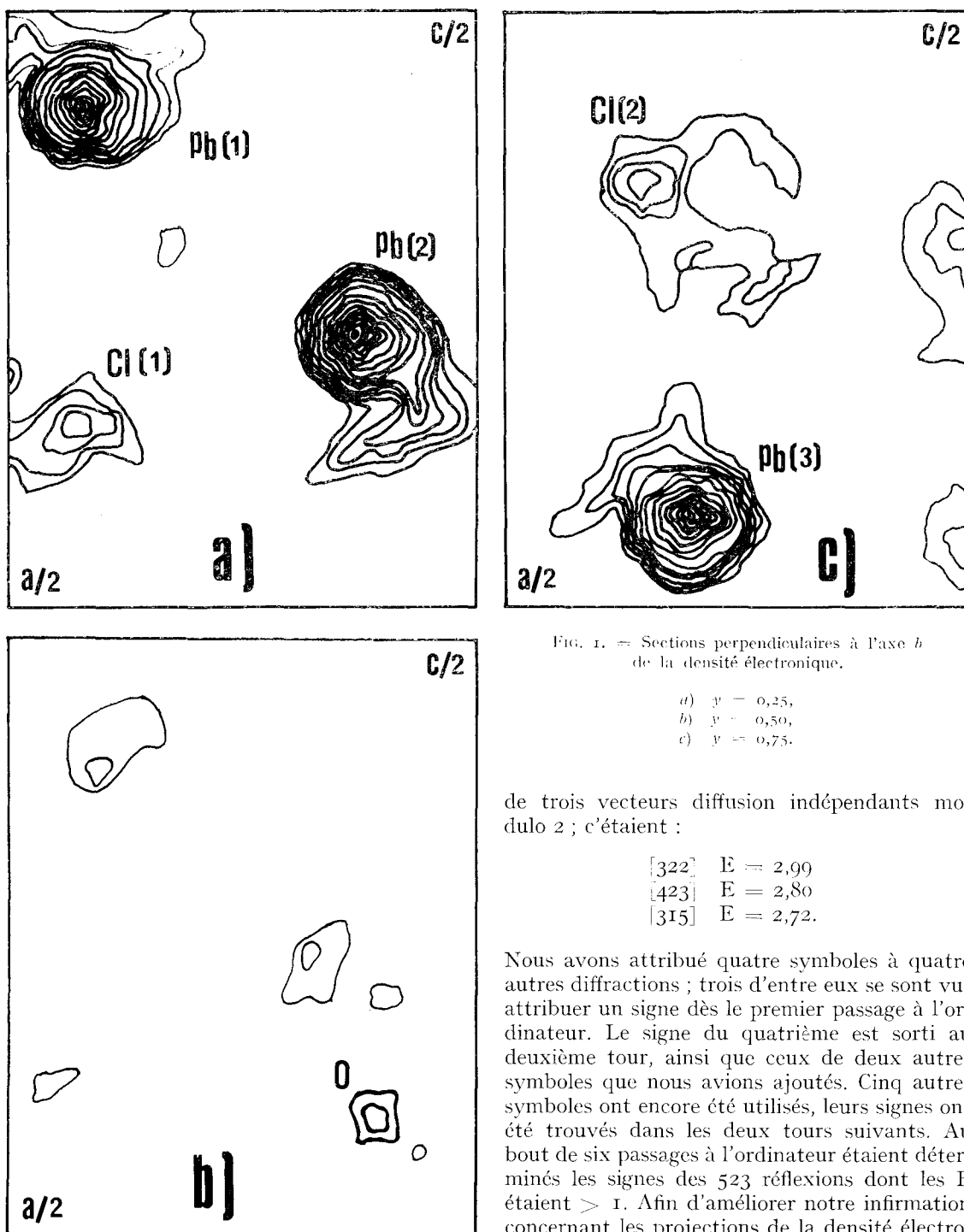


FIG. 1. — Sections perpendiculaires à l'axe b de la densité électronique.

- a) $y = 0,25$,
 b) $y = 0,50$,
 c) $y = 0,75$.

de trois vecteurs diffusion indépendants modulo 2 ; c'étaient :

$$\begin{array}{l} [322] \quad E = 2,99 \\ [423] \quad E = 2,80 \\ [315] \quad E = 2,72. \end{array}$$

Nous avons attribué quatre symboles à quatre autres diffractions ; trois d'entre eux se sont vus attribuer un signe dès le premier passage à l'ordinateur. Le signe du quatrième est sorti au deuxième tour, ainsi que ceux de deux autres symboles que nous avons ajoutés. Cinq autres symboles ont encore été utilisés, leurs signes ont été trouvés dans les deux tours suivants. Au bout de six passages à l'ordinateur étaient déterminés les signes des 523 réflexions dont les E étaient > 1 . Afin d'améliorer notre information concernant les projections de la densité électronique, nous avons alors cherché les signes de 103 autres diffractions du type $(h\ 0\ l)$ et $(h\ k\ 0)$ dont les E étaient inférieurs à 1, mais dont les F étaient du même ordre que ceux déterminés

man et Karle (Hauptman et Karle, 1958). Afin de fixer l'origine, nous avons choisi le signe (arbitrairement $+$) des facteurs de structure

précédemment. Trois passages à l'ordinateur ont été nécessaires.

Dans tous les cas, le signe d'une réflexion n'était accepté comme connu que si sa probabilité totale était supérieure à 0,99.

Deux projections de la densité électronique, obtenues par synthèse de Fourier à partir des facteurs de structure F , ont été faites. L'une suivant l'axe b , l'autre suivant l'axe c . Elles ont permis de localiser clairement les douze atomes de plomb, et un peu moins nettement les atomes de chlore. Une série de sections de la partie asymétrique de la maille, effectuées tous les 0,2 Å perpendiculairement à l'axe b , ont confirmé la position des atomes de plomb et de chlore, et permis de placer les atomes d'oxygène. La localisation de ces derniers a été un peu moins facile car la présence de douze atomes de plomb dans la maille d'une part, et le fait de n'opérer qu'avec une partie des diffractions de la sphère d'Ewald d'autre part, perturbent le fond continu en y créant des pics satellites. Des considérations d'encombrement permettent de les éliminer

facilement ; nous avons cependant vérifié après affinement de la structure, que le pic de coordonnées (0, 19 ; 0, 75 ; 0, 48) ne correspondait à rien (fig. 1). Assimilé à un atome d'oxygène, il fait monter le résidu cristallographique de 3 % ; son facteur de température isotrope bloqué à la valeur moyenne, sa concentration tombe à 0,002 dès le premier tour d'affinement, si on la laisse varier. Les programmes Fortran utilisés étaient de P. Richard (Richard, 1970).

AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.

Le modèle de structure a été ensuite affiné par moindres carrés en utilisant le programme O. R. F. L. S. de Busing *et al.* (Busing *et al.*, 1962). Nous avons utilisé les courbes de diffusion ioniques calculées par Cromer *et al.* (Cromer *et al.*, 1964) corrigées des effets de dispersion anormale selon Saravia *et al.* (Saravia *et al.*, 1965). À l'aide de l'ensemble des 1550 réflexions nous avons précisé dans un premier temps la position des

TABLEAU II.

Paramètres de position des sites occupés.

ATOME	SITE	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
Pb (1).....	4 c	0,08165	0,00015	1/4		0,08169	0,00018
Pb (2).....	4 c	0,28179	0,00016	1/4		0,36816	0,00020
Pb (3).....	4 c	0,55943	0,00017	1/4		0,79613	0,00019
Cl (1).....	4 c	0,3666	0,0014	1/4		0,0796	0,0015
Cl (2).....	4 c	0,8112	0,0012	1/4		0,8089	0,0014
O.....	8 d	0,4174	0,0021	0,9972	0,0043	0,3890	0,0026

TABLEAU III.

Facteurs de température isotropes et anisotropes avec leurs écarts types.

ATOME	SITE	B	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb (1)....	4 c	0,95	0,0020	0,0064	0,0025	0,0	0,0005	0,0
Pb (2)....	4 c	1,19	0,0018	0,0078	0,0042	0,0	0,0009	0,0
Pb (3)....	4 c	1,14	0,0026	0,0081	0,0025	0,0	0,0000	0,0
Cl (1)....	4 c	2,3	0,0052	0,0154	0,0050	0,0	0,0016	0,0
Cl (2)....	4 c	1,9	0,0033	0,0159	0,0050	0,0	0,0011	0,0
O.....	8 d	1,2	0,0025	0,0072	0,0042	0,0002	0,0003	0,0015
ATOME	SITE	$\sigma(B)$	$\sigma(\beta_{11})$	$\sigma(\beta_{22})$	$\sigma(\beta_{33})$	$\sigma(\beta_{12})$	$\sigma(\beta_{13})$	$\sigma(\beta_{23})$
Pb (1)....	4 c	0,03	0,0001	0,0004	0,0001		0,0001	
Pb (2)....	4 c	0,03	0,0001	0,0005	0,0002		0,0001	
Pb (3)....	4 c	0,03	0,0001	0,0004	0,0001		0,0001	
Cl (1)....	4 c	0,2	0,0010	0,0039	0,0012		0,0009	
Cl (2)....	4 c	0,2	0,0008	0,0035	0,0012		0,0008	
O.....	8 d	0,3	0,0014	0,0056	0,0022	0,0026	0,0015	0,0013

atomes de plomb et de chlore. Pour la localisation précise des atomes d'oxygène, ainsi que pour la détermination des facteurs isotropes puis anisotropes de température, seules les 1214 diffractions effectivement observées ont été utilisées. Le résidu cristallographique final $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ est de 0,10 dans le cas où l'on considère des facteurs de température isotropes, et de 0,09 si l'on considère des facteurs de température anisotropes. Dans ce dernier cas, les atomes de plomb et de chlore étant situés dans des miroirs perpendiculaires à l'axe b , les coefficients β_{12} et β_{13} sont nuls.

Les paramètres affinés de position des ions sont contenus dans le tableau II; les paramètres d'agitation thermique sont contenus dans le tableau III. Le tableau IV montre l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés F_o et F_c . On peut remarquer que les diffractions fortes aux petits angles sont généralement calculées plus grandes qu'elles ne sont observées; on peut donc supposer que, compte tenu de l'excellente qualité du cristal étudié, les effets d'extinctions primaire et secondaire étaient relativement importants.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

La figure 2 représente une projection suivant b de la structure affinée de $Pb_3O_2Cl_2$. Ce modèle de structure, bien que décrit dans un groupe spatial différent, est pratiquement identique à celui imaginé et en partie vérifié par Gabrielson pour la mendipite.

La maille contient deux groupements Pb_6O_4 ; chaque groupement est constitué par quatre tétraèdres accolés deux à deux par une arête; les atomes de plomb en constituent les sommets, les atomes d'oxygène en occupent le centre. Deux tétraèdres soudés suivant une arête dont la direction est en gros celle d'une diagonale de la maille, forment le maillon d'une double chaîne. Chacun d'eux a deux arêtes approximativement parallèles aux axes a et c ; ce sont ces arêtes qui assurent la liaison avec les deux autres tétraèdres placés au dessus de la même façon, amorçant ainsi une chaîne double infinie de direction b . Les maillons doubles de chaque groupement Pb_6O_4 sont orientés approximativement suivant l'une et l'autre des diagonales des faces (010). Les atomes de chlore sont disposés tout autour des doubles chaînes de tétraèdres et assurent la liaison avec les doubles chaînes parallèles immédiatement voisines.

Les liaisons plomb-oxygène sont du type covalent, comme le montrent les courtes distances Pb-O du tableau V; ces liaisons fortes assurent

TABLEAU V.

Distances interatomiques entre proches voisins.

Pb (1)-O.....	2,33 et 2,46 Å
Pb (1)-Cl (1).....	3,38 Å
Pb (1)-Cl (2).....	3,34 Å
Pb (2)-O.....	2,19 Å
Pb (2)-Cl (1).....	2,91 Å
Pb (2)-Cl (2).....	3,09 et 3,52 Å
Pb (3)-O.....	2,27 Å
Pb (3)-Cl (1).....	3,25 et 3,53 Å
Pb (3)-Cl (2).....	2,99 et 3,11 Å
Pb-Pb.....	3,59 et 3,79 Å
O-O.....	2,86, 2,90 et 2,94 Å
O-Cl.....	3,31 et 3,47 Å
Cl (1)-Cl (2).....	3,74 Å

la rigidité des chaînes suivant l'axe b et, en conséquence, constituent la fibre même du cristal dans cette direction. Les liaisons plomb-chlore sont du type ionique, les distances Pb-Cl beaucoup plus grandes (Cf. tableau V) correspondant en effet à ce type de liaison.

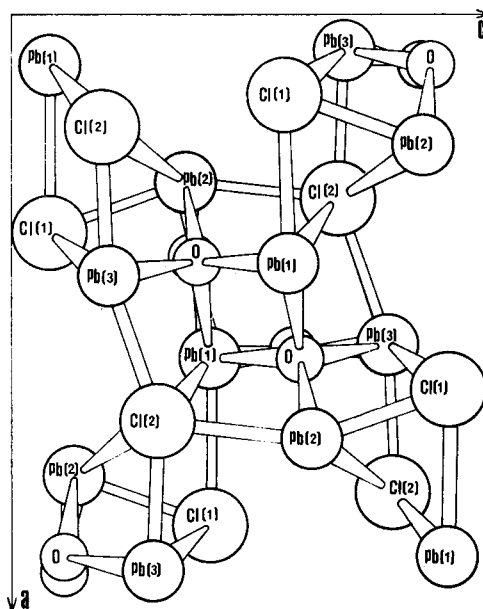


FIG. 2. — Projection selon l'axe b de la structure cristalline de $Pb_3O_2Cl_2$. Les atomes d'oxygène de cote 0,0 sont volontairement déplacés afin d'être visibles.

L'atome de plomb Pb (I) a sept anions proches voisins. Il se projette orthogonalement au centre d'un carré dont quatre atomes d'oxygène constituent les sommets, et au milieu de l'un des côtés d'un triangle délimité par trois ions de chlore ; carré et triangle sont dans des plans sensiblement parallèles. L'atome Pb (II) a six anions proches voisins situés aux sommets d'un octaèdre très déformé ; au-dessus et au-dessous suivant la direction b sont disposés : en avant, deux atomes d'oxygène, et en arrière, deux ions de chlore. Deux autres ions de chlore sont placés latéralement. L'atome de plomb Pb (III) a sept anions proches voisins ; six d'entre eux, deux

miques identiques aux positions obtenues pour $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ synthétique. Reportées à un même choix de paramètres et un même choix d'origine, les positions de la structure de Gabrielson (1957) sont données au tableau VI. Les coordonnées fractionnaires pour chacun des atomes de plomb s'accordent à moins de 0,004 ; quant aux atomes de chlore et d'oxygène, l'accord est aussi très bon (différences moindres que 0,013). Seul l'atome Cl_1 semble présenter des différences sérieuses : coordonnée x de 0,520 contre 0,367 d'après notre affinement. Nous concluons donc que la mendipite et $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ synthétique sont probablement une même espèce cristalline.

TABLEAU VI.

Les positions atomiques.
Structure de la mendipite, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (naturel) d'après Gabrielson (1957).

Groupe spatial $P2_12_12_1$.					
ATOME	SITE	x	y	z	ÉQUIVALENCE DANS LA STRUCTURE DE $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ (synth.)
Pb (1).....	4 a	0,281	0,250	0,309	Pb (2)
Pb (2).....	4 a	0,082	0,250	0,085	Pb (1)
Pb (3).....	4 a	0,563	0,250	0,792	Pb (3)
Cl (1).....	4 a	0,520	0,250	0,120	Cl (1)
Cl (2).....	4 a	0,805	0,250	0,785	Cl (2)
O ₁	4 a	0,430	0,500	0,395	O
O ₂	4 a	0,430	0,000	0,395	O

Note 1. Le lieu des positions équivalentes pour les sites 4 a dans le groupe $P2_12_12_1$ est identique à celui des positions équivalentes pour les sites 4 c dans le groupe $Pnma$. L'ensemble des lieux des positions équivalentes (4 a) pour O₁ et O₂ dans $P2_12_12_1$ est identique à celui des positions équivalentes pour les sites 8 d dans le groupe $Pnma$.

Note 2. Données fondamentales de Gabrielson (1957) après permutation des paramètres ($b \rightarrow a$, $c \rightarrow b$, et $a \rightarrow c$) et translation de l'origine (0,000 ; 0,500 ; 0,750).

atomes d'oxygène et quatre atomes de chlore constituent un environnement identique à celui de Pb (II) ; le septième, un anion de chlore, est disposé en arrière dans le même plan. La figure 2 et le tableau V illustrent et précisent cette description.

Comparaison à la structure de la mendipite :

La structure de la mendipite proposée par Gabrielson (1957) comporte des positions ato-

REMERCIEMENTS.

Nous tenons à remercier tout spécialement le Docteur E. J. Gabe, de la Direction des Mines, ministère des Énergies et Ressources minérales à Ottawa, pour ses mesures d'intensités au diffractomètre automatique, ainsi que le Docteur P. Richard dont nous avons utilisé certains programmes.

Manuscrit reçu le 11 mars 1971.

RÉFÉRENCES

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. et LEVY, H. A. (1962). — O. R. R. L. S., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A.
- CROMER, DON T. et WABER, J. T. (1965). — *Acta Crystallogr. Danem.*, 18, 104.
- GABE, E. J. et O'BYRNE, T. (1970). — Communication A-4, A. C. A., Summer Meeting, Carleton University, Ottawa.
- GABRIELSON, O. (1957). — Ark. f. Mineral. och. Geol., *Sverige*, 2, 299.
- HAUPTMAN, H., et KARLE, J. (1953). — Solution of the Phase Problem I, The Centrosymmetric Crystal, A. C. A., Monograph n° 3.
- KARLE, I. L. et KARLE, J. (1966). — *Acta Crystallogr. Danem.*, 21, 849.
- KARLE, I. L. (1969). — A 2-1, International Summer School on Crystallographic Computing.
- PERRAULT, G. et VINCENT, H. (1971). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 94, 108.
- RENAUD, M., POIDATZ, F. et CHAIX, J. E. (1970). — *Can. J. Chem.*, 48, 2061.
- RICHARD, P. (1970). — Thèse D. Sc. A., École Polytechnique de Montréal.
- SARAVIA, L. et ČATICHA ELLIS (1966). — *Acta Crystallogr. Danem.*, 20, 927.
- WILSON, A. C. (1949). — *Acta Crystallogr. Danem.*, 2, 318.
-