

$$E_{\mathbf{H}} = \sum_{j=1}^n g_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (12)$$

$$\sum_{j=1}^N g_j^2 = \sum_{j=1}^N g_j'^2 = 1, \quad \overline{|E_{\mathbf{H}}|^2}^{(\mathbf{H})} = \overline{|E_{\mathbf{H}}'|^2}^{(\mathbf{H})} = 1.$$

The  $g_j$ 's are related to the  $n_j$ 's or  $f_j$ 's (atomic scattering factors) by:

$$g_j = \frac{n_j}{(\sum_j n_j^2)^{1/2}} = \frac{f_j}{(\sum_j f_j^2)^{1/2}}$$

and the horizontal bar means 'average value of the expression underneath' when  $\mathbf{H}$  sweeps all reciprocal space.

By multiplying  $E_{\mathbf{K}}$  and  $E_{\mathbf{H}-\mathbf{K}}$ , and averaging over  $\mathbf{K}$  ( $\mathbf{H}$  being kept constant) we obtain:

$$\overline{E_{\mathbf{K}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{K}}}^{(\mathbf{K})} = \sum_{j=1}^N g_j g_j' \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) = G_{\mathbf{H}}. \quad (13)$$

$G_{\mathbf{H}}$  is the Fourier coefficient corresponding to the product of the electron densities  $\rho(\mathbf{r})$  and  $\rho'(\mathbf{r})$ .

In the general case,  $G_{\mathbf{H}}$  is not simply related to  $E_{\mathbf{H}}$  or  $E_{\mathbf{H}}'$ ; in the same way, the expression

$$\overline{E_{\mathbf{K}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{K}}}^{(\mathbf{K})}$$

is not simply related to  $E_{\mathbf{H}}$  unless all atoms are equal.

In our problem, if all atoms in  $\rho(\mathbf{r})$  [not necessarily in  $\rho'(\mathbf{r})$ ] are equal, we have:

$$G_{\mathbf{H}} = N^{-1/2} E_{\mathbf{H}}' = \overline{E_{\mathbf{K}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{K}}}^{(\mathbf{K})}. \quad (14)$$

Equation (14) suggests that the relationship (in the centrosymmetrical case):

$$E_{-\mathbf{H}}' E_{\mathbf{K}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{K}} \sim \text{positive} \quad (15)$$

is likely to be true even if it is not strictly required by the inequalities. To answer in a quantitative way the question 'How probable is it that (15) holds?' the theory of probability is used.

### 3. Statistical relations

By using the mathematical apparatus described in the paper by Tsoucaris (1970), we obtain the following approximate expression for the probability  $P_+$  that (15) holds:

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[ \frac{1}{\sqrt{N}} |E_{\mathbf{H}}' E_{\mathbf{K}} E_{\mathbf{H}-\mathbf{K}}| \right]. \quad (16)$$

Equation (16) is still approximately true for the general case where the atoms in  $\rho(\mathbf{r})$  are unequal (see Cochran & Woolfson, 1955).

### References

- COCHRAN, W. & WOOLFSON, M. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 1.  
 HARKER, D. & KASPER, J. S. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 70.  
 HUGHES, E. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 872.  
 SAYRE, D. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 60.  
 TSOUCARIS, G. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 492.

*Acta Cryst.* (1970). **A26**, 501

## Sesquioxyde de Plomb, $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . I. Détermination de la Structure

PAR J. BOUVAIST ET D. WEIGEL

*Laboratoire de Chimie Générale B, Faculté des Sciences, Rennes, France*

(Reçu le 23 juin 1969)

The structure proposed for lead sesquioxide by Byström (1947) is incorrect. The space group found in the present work is  $P2_1/a$  with four  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  in the unit cell; the unit-cell dimensions are:  $a=7.814$ ,  $b=5.625$ ,  $c=8.466$  Å (all  $\pm 0.003$  Å);  $\beta=124^\circ 48' \pm 5'$ . The structure has been determined by means of X-ray and neutron-diffraction powder data, and refined by a full-matrix least-squares method. The  $\text{Pb}^{4+}$  ions are surrounded by six oxygen atoms forming deformed octahedra, with an average Pb-O distance of 2.18 Å. These octahedra share edges and corners to form a two-dimensional framework parallel to (001). These layers are interconnected by  $\text{Pb}^{2+}$  ions having sixfold coordination, with Pb-O separations ranging from 2.30 to 3.00 Å. The three shortest distances  $\text{Pb}^{2+}-\text{O}^{2-}$  give rise to a  $\text{Pb}^{2+}$  coordination reminiscent of the threefold coordination of  $\text{Pb}^{2+}$  in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

### Introduction

Le sesquioxyde de plomb,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , fut préparé pour la première fois par Clark, Schieltz & Quirke (1937) par synthèse hydrothermale. Gross (1941) proposa pour ce composé une maille monoclinique ayant pour paramètres:  $a=7,03$ ,  $b=5,62$ ,  $c=3,93$  Å et  $\beta=82^\circ$  avec  $Z=2$  et  $P2_1/m$  ou  $P2_1$  comme groupe spatial. Byström

(1944) adopte les hypothèses de Gross et propose une structure dans laquelle les atomes de plomb occupent deux positions  $2(e)$  du groupe spatial  $P2_1/m$ ; l'atome d'oxygène ayant un facteur de diffusion trop faible par rapport à celui de l'atome de plomb, il lui est impossible de déterminer les positions des atomes d'oxygène, par comparaison des intensités calculées et observées; il propose cependant des positions en tenant compte

de considérations spatiales. Dans la structure proposée par Byström les ions  $Pb^{4+}$  ont une coordinance surprenante de 4 alors que la règle des rayons de Pauling permet de prévoir pour cet ion une coordinance octaédrique, que l'on trouve effectivement dans tous les composés contenant des ions  $Pb^{4+}$  ( $\alpha$ - $PbO_2$ ,  $\beta$ - $PbO_2$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $BaPbO_3$ ). Même en abaissant la symétrie à  $P2_1$ , il n'a pas semblé possible à Byström (1947) de trouver des positions d'oxygène beaucoup plus satisfaisantes.

Plus récemment White & Roy (1964) auteurs d'une nouvelle préparation de cet oxyde, ont déterminé le domaine d'équilibre de  $Pb_2O_3$  dans le diagramme d'état plomb-oxygène. Les valeurs des paramètres de la maille qu'ils ont déterminée sont reportées dans le Tableau 1.

Bien que Byström lui-même puis Wells (1962) aient douté de l'exactitude de la structure proposée surtout en ce qui concerne la position des atomes légers, l'impossibilité de synthétiser des corps isomorphes ayant des cations plus légers a empêché la solution de ce problème. Nous avons utilisé la diffraction de neutrons pour lever ces incertitudes, comme cela a été fait avec succès pour les oxydes  $PbO_\alpha$  (Kay, 1961),  $PbO_\beta$  (Leciejewicz, 1961),  $Pb_3O_4$  (Leciejewicz, 1965) et  $\beta$ - $PbO_2$  (Dickens & Willis, 1963).

#### Techniques expérimentales et diagrammes obtenus

Nous avons préparé l'oxyde utilisé par synthèse hydrothermale selon la méthode mise au point par Clark et coll. (1937). Les cristaux obtenus sont prismatiques d'axe  $[010]$  et ont des clivages parfaits selon les plans  $(001)$ ,  $(20\bar{1})$ ,  $(100)$  et  $(011)$ ; le faciès des cristaux permet d'affirmer que le groupe ponctuel est  $2/m$ .

La taille moyenne des cristaux utilisés était de  $2 \times 1 \times 0,5$  mm, ce qui permet leur tri un par un en vue d'éliminer les impuretés avant le broyage.

Les diagrammes de poudre de diffraction X sont réalisés sur un diffractomètre C.G.R. Théta 60, muni d'un monochromateur, et équipé d'un compteur proportionnel et d'un discriminateur. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  ( $CuK\alpha$ ). Les intensités ont été mesurées au planimètre sur des enregistrements effectués à la vitesse de  $1^\circ (2\theta)$  en 20 minutes: 27 pics groupant 71 raies de diffraction possibles jusqu'à  $(2 \sin \theta)/\lambda = 0,76 \text{ \AA}^{-1}$  sont mesurés et les corrections habituelles de Lorentz et de polarisation effectuées. Dix réflexions supplémentaires non observées sur le diagramme de poudre mais correspondant à des taches très faibles ou éteintes sur les clichés de Weissenberg donnés par un monocristal furent ajoutées à la liste des intensités, avec

des intensités prises arbitrairement égales à la moitié de la plus faible intensité mesurable.

Des précautions doivent être prises en ce qui concerne le broyage; en effet, un broyage insuffisant suivi d'un lissage modéré de l'échantillon dans le porte échantillon entraîne un effet d'orientation préférentielle des cristallites parallèlement au plan  $(001)$  caractérisé par des intensités observées non reproductibles. C'est pour cette raison que le diagramme de poudre publié par White & Roy comporte des raies  $h0l$  excessivement intenses. Les raies  $00l$  sont, par exemple, dix fois trop intenses.

Par ailleurs, huit clichés de Weissenberg sont pris sur les strates  $h0l$  à  $h3l$  et  $0kl$  à  $3kl$  en vue de déterminer le groupe spatial. Le très fort coefficient d'absorption de  $Pb_2O_3$  ( $\mu = 2092 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) ne permet pas d'utiliser quantitativement les résultats obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X sur monocristal.

Le diagramme de poudre de diffraction de neutrons a été réalisé au Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du C.E.N. Saclay. La poudre est placée dans un porte échantillon cylindrique en vanadium de 8 mm de diamètre. La longueur d'onde monochromatique utilisée est  $1,137 \text{ \AA}$ . Des fentes de Soller de divergence angulaire  $8'$  sont placées sur le

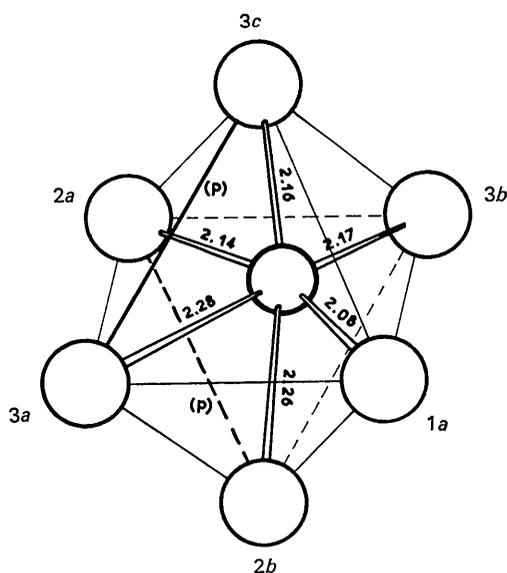


Fig. 1. Octaèdre  $Pb^{IV}O_6$ .

Tableau 1. Paramètres de la maille

	a	b	c	$\beta$
Gross*	7,86 Å	5,62 Å	8,52 Å	$125^\circ 11'$
Byström*	7,730	5,696	8,603	126 10
White & Roy*	7,818	5,632	8,467	124 55
Nos résultats ( $T = 22^\circ C$ )	$7,814 \pm 0,003$	$5,627 \pm 0,003$	$8,465 \pm 0,003$	$124^\circ 48' \pm 5'$

\* Les résultats de ces auteurs ont été transformés au moyen de la matrice de passage S, pour tenir compte du changement de maille (1 $\rightarrow$ 2).



sur (001) entraîne des effets de troncature de série importantes, qui limitent la précision. Nous avons donc dans un premier temps considéré comme exactes les coordonnées des atomes de plomb données par Byström (Tableau 2) après leur avoir fait subir des transformations dues au changement de maille. Cependant dans le groupe spatial  $P2_1/a$  les positions occupées par les atomes de plomb sont deux positions générales  $4(h)$  avec  $y_1 \simeq \frac{1}{4}$  et  $y_2 \simeq \frac{3}{4}$ , ce qui permet des variations sur ces coordonnées, alors que dans le groupe spatial  $P2_1/m$  choisi par Byström avec la maille 1, les atomes de plomb se trouvent tous deux dans des positions particulières  $2(e)$  de ce groupe pour lesquelles  $y_1 = \frac{1}{4}$  et  $y_2 = \frac{3}{4}$  interdisant toute variation sur ces paramètres. Comme il n'y a aucune raison, dans le groupe spatial  $P2_1/a$ , pour que les atomes de plomb se trouvent dans les miroirs  $a$ , on peut se demander si les valeurs de  $y_1$  et  $y_2$  sont exactement égales à  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ . Si tel était le cas, la contribution des atomes de plomb aux taches  $hkl$  avec  $h=2n+1$  devrait être strictement nulle. En fait l'examen de ces taches, en moyenne très faibles, révèle qu'elles sont surtout visibles pour les valeurs élevées des indices de Miller. Etant donnée la faible valeur du facteur de diffusion de l'atome d'oxygène pour des valeurs élevées de  $s=2 \sin \theta/\lambda$ , il est probable que ces taches correspondent presque exclusivement à des déplacements des atomes de plomb hors des miroirs  $a$ , ce qui fut confirmé ultérieurement au moment du raffinement.

Nous avons réalisé au photosommateur de von Eller, des séries différences bidimensionnelles en utilisant les facteurs de diffusion du plomb donnés par Cromer & Waber (1959). Seule la projection sur le plan (010) donne des renseignements utilisables sur la position des atomes d'oxygène mais étant donné le faible nombre de réflexions utilisées: 23, l'interprétation en est difficile et incertaine.

Nous utilisons donc maintenant les données du spectre de diffraction de neutrons pour placer les atomes d'oxygène: les longueurs de diffusion du plomb et de l'oxygène valent respectivement  $0,96 \times 10^{-12}$  cm et  $0,577 \times 10^{-12}$  cm (Bacon, 1962).

La mise à l'échelle absolue du spectre de diffraction de neutrons est faite en suivant la méthode de Wilson (1942). La méthode de l'atome lourd a permis alors de déterminer les signes des facteurs de structure de l'oxygène pour les raies  $hkl$  avec  $h$  pair auxquelles le plomb

participe, mais n'a pas permis de connaître les signes des facteurs de structure relatifs aux raies  $hkl$  avec  $h$  impair puisque les atomes de plomb ne contribuent à peu près pas à ces raies en raison de leurs positions presque particulières. La méthode d'addition symbolique de Karle & Karle (1963, 1964) appliquée à huit raies très intenses dues aux seuls atomes d'oxygène nous a permis de lever toute ambiguïté; une série différence, calculée sur ordinateur IBM 1620 en utilisant les signes donnés par les méthodes de l'atome lourd et de l'addition symbolique, montre clairement que les atomes d'oxygène sont répartis sur 3 positions générales  $4(h)$  du groupe  $P2_1/a$  avec les coordonnées approximatives reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Positions atomiques avant le raffinement

	x	y	z
Pb(1) (4h)	0,029	0,250	0,914
Pb(2) (4h)	0,471	0,750	0,614
O(1) (4h)	0,90	0,40	0,40
O(2) (4h)	0,20	0,60	0,05
O(3) (4h)	0,15	0,10	0,20

Les positions des atomes d'oxygène et de plomb ont été raffinées par une analyse 'moindres carrés' des données des spectres de diffraction de neutrons et de rayons X. Le programme utilisé est une version simplifiée écrite en langage FORTRAN II.D pour ordinateur IBM 1620, d'un programme réalisé en 1953 au C. E. N. Saclay. Ce programme permet d'utiliser les intensités expérimentales relatives aux pics non résolus des diagrammes de poudre, et de calculer, après inversion de la matrice entière des moindres carrés, les écarts types des paramètres atomiques, par des formules dérivées de celles de Cruickshank (1949).

Nous avons considéré un seul facteur d'atténuation thermique isotrope, car les facteurs d'atténuation thermique de chacun des atomes sont mal définis étant donné les faibles intervalles de  $\sin \theta/\lambda$  sur lesquels s'étendent les deux spectres de diffraction. La valeur trouvée pour ce facteur d'atténuation thermique est  $B=1,4 \pm 0,5 \text{ \AA}^2$ .

Cinq cycles de raffinement sont effectués sur les données tirées du diagramme de diffraction des neutrons en maintenant constants les paramètres de position des atomes de plomb. Le facteur  $R_N^*$  s'abaisse progressivement de 0,18 à 0,06.

Tableau 3. Valeurs finales des paramètres atomiques avec entre parenthèses les écarts types correspondants exprimés en  $10^{-3}$

	Nos résultats			Byström*		
	x	y	z	x	y	z
Pb(1) 4(h)	0,030 (3)	0,247 (3)	0,913 (2)	0,029	0,25	0,914
Pb(2) 4(h)	0,466 (3)	0,742 (3)	0,612 (2)	0,471	0,75	0,614
O(1) 4(h)	0,896 (4)	0,964 (5)	0,633 (4)			
O(2) 4(h)	0,146 (5)	0,100 (7)	0,190 (5)			
O(3) 4(h)	0,210 (5)	0,563 (7)	0,060 (5)			

\* Les résultats de Byström sont transformés par la matrice de passage pour tenir compte du changement de maille (maille 1 - maille 2).

Les valeurs des paramètres de position des atomes d'oxygène ainsi obtenues servent alors à un raffinement des données de la diffraction X (les paramètres des atomes d'oxygène et les coordonnées  $y$  des atomes de plomb étant fixés). La valeur initiale du facteur  $R_X$  est 0,09. En deux cycles de raffinement sa valeur s'abaisse à 0,064. Il n'est plus ensuite possible d'abaisser sensiblement la fonction  $M^*$  relative au spectre de diffraction X, en raffinant les positions des atomes d'oxygène. Par contre un dernier raffinement des données de la diffraction de neutrons en maintenant fixes les paramètres  $x$  et  $z$  des atomes de plomb permet d'abaisser le facteur  $R_N$  de 0,06 à 0,041. La libération de tous les paramètres est ensuite réalisée, mais elle

entraîne une augmentation des écarts types sans toutefois entraîner une diminution du facteur  $R$ . On considère donc comme exacts les paramètres  $x$  et  $z$  des atomes de plomb déduits du raffinement des données rayons X, et on prend pour tous les autres paramètres les valeurs obtenues en fin de raffinement des données 'neutrons'. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 3, et les intensités calculées avec ces valeurs dans le Tableau 4.

**Description de la structure**

L'examen des distances Pb-Pb et Pb-O (Tableaux 5 et 6) montre la différence de nature chimique des atomes Pb(1) et Pb(2). Les atomes Pb(1) qui présentent des distances mutuelles et des distances Pb-O les plus faibles ont une taille inférieure à celle des atomes Pb(2) et doivent donc être considérés comme des ions tétravalents  $Pb^{4+}$ ; les atomes Pb(2) comme des ions divalents  $Pb^{2+}$ . Ceci est confirmé par le fait que l'on trouve une coordination octaédrique déformée autour de Pb(1), avec une longueur moyenne des liaisons Pb-O égales à 2,18 Å, valeur très proche des longueurs trouvées pour  $Pb^{IV}-O$  dans  $PbO_2$  (2,15 Å) et  $Pb_3O_4$  (2,14 Å) où les ions  $Pb^{4+}$  ont tous la coordination octaédrique prévue par la règle des rayons (Pauling, 1929). La coordination de l'ion  $Pb^{4+}$  est six, sans ambiguïté, puisque la plus courte distance Pb(1)-O immédiatement supérieure vaut 3,69 Å. Par ailleurs les valeurs

\* Le programme effectue la minimisation de la quantité

$$M = \sum_p W_p \left( \sum_r j_{hkl} F_{obs}^2 - \sum_r j_{hkl} F_{calc}^2 \right)^2$$

où  $\sum_p$  est une somme, sur tous les pics séparables du diagramme et  $\sum_r$  une somme sur toutes les réflexions appartenant

au pic  $p$ ,  $W_p$  le poids statistique de la mesure de l'intensité du pic  $p$ ,  $j_{hkl}$  le facteur de multiplicité de la réflexion  $hkl$ ,  $F_{obs}$  et  $F_{calc}$  les facteurs de structure observé et calculé de la réflexion  $hkl$ .

$$R \text{ est défini par } R = \frac{\sum_p \left| \sum_r j_{hkl} F_{calc} \right|}{\sum_p \sum_r j_{hkl} F_{obs}}$$

$R_N$  est le facteur  $R$  relatif aux données de la diffraction de neutrons  $R_X$  est le facteur  $R$  relatif aux de la diffraction des rayons X.

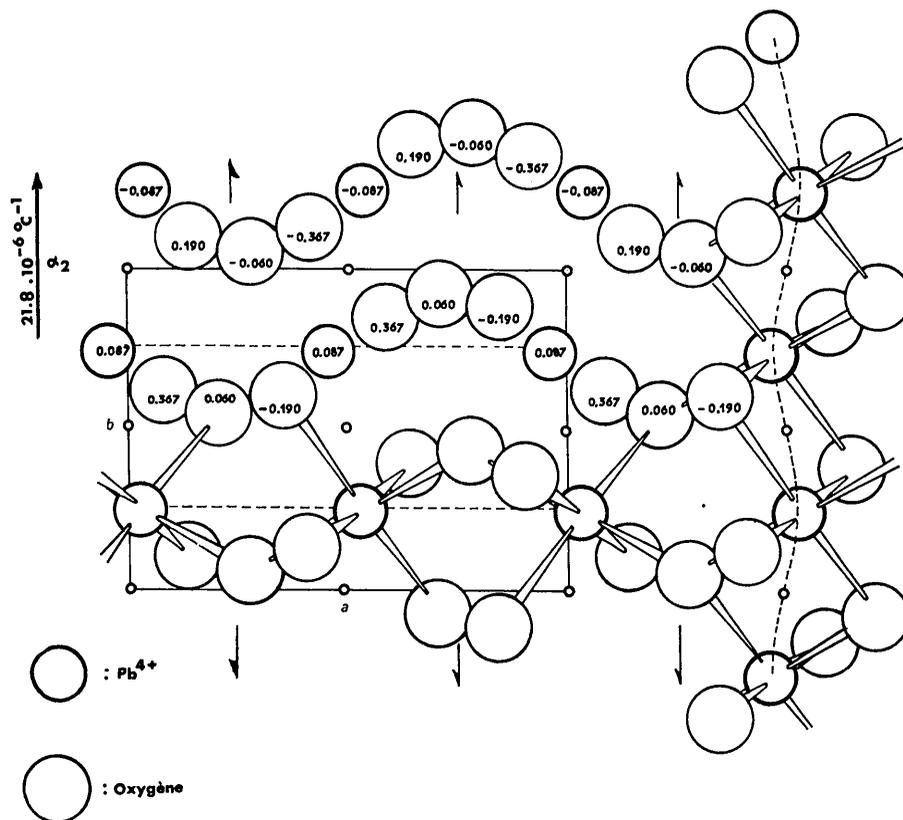


Fig.3. Projection de la structure sur (001).

des angles à l'intérieur des polyèdres PbO<sub>6</sub>, sont très proches de 90° ce qui donne ainsi une preuve supplémentaire de la coordination octaédrique des ions Pb<sup>4+</sup> dans la structure Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 1).

Il est intéressant de remarquer que chaque octaèdre est lié à six octaèdres voisins; deux liaisons ont lieu par mise en commun d'une arête et quatre liaisons par mise en commun d'un sommet (Fig. 1 et 2): les deux arêtes mises en commun ne sont ni deux arêtes adja-

centes, ni deux arêtes opposées de l'octaèdre central (Fig. 3). Ce mode de liaison entre octaèdres a été mis en évidence dans la structure de l'oxyde α-PbO<sub>2</sub> (Zaslavski, Kondrashov & Tolkachev 1950; Zaslavski & Tolkachev, 1952). Dans la structure Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on peut aussi distinguer parallèlement à l'axe a des chaînes d'octaèdres liées par des sommets opposés (*cf.* Fig. 2), chacune de ces chaînes étant liée aux deux chaînes parallèles voisines situées approximativement dans le

Tableau 4. Comparaison des intensités observées et calculées pour la diffraction des rayons X et la diffraction neutronique

Rayons X					Neutrons				
<i>hkl</i>	$\sum_j j_{hkl} F^2_{calc}$	$\sum_j j_{hkl} F^2_{obs}$	$\sum_j j_{hkl} F^2_{calc}$	$\sum_j j_{hkl} F^2_{obs}$	<i>hkl</i>	$\sum_j j_{hkl} F^2_{calc}$	$\sum_j j_{hkl} F^2_{obs}$	$\sum_j j_{hkl} F^2_{calc}$	$\sum_j j_{hkl} F^2_{obs}$
001	5,0	6,0	64,9	52,0	41 $\bar{1}$				
11 $\bar{1}$					13 $\bar{2}$				
011	4,0	2,0	15,0	13,0	41 $\bar{4}$			448,0	469,0
110	0,4	1,0	5,0	2,0	320				
20 $\bar{1}$	11,2	9,0	95,6	117,0	311				
20 $\bar{2}$	7,7	8,0	59,3	45,0	22 $\bar{4}$				
00 $\bar{2}$	61,8	57,0	85,3	111,0	23 $\bar{1}$	812,0	740,0	2086,0	2066,0
11 $\bar{2}$	0,2	1,	12,9	14,	131				
200					20 $\bar{5}$				
21 $\bar{1}$	519,	562,	589,1	531,	23 $\bar{2}$				
111	0,	2,	21,5	29,5	014	2215,	2202,	1010,0	1012,0
21 $\bar{2}$	1153,	1248,	1228,4	1295,	032				
012	1051,	1077,	1070,	978,	32 $\bar{4}$				
020					12 $\bar{4}$				
210	793,6	830,	1040,	1043,	230				
20 $\bar{3}$					400			738,5	685,6
12 $\bar{1}$					21 $\bar{3}$				
021	4,0	5,0	214,0	237,0	42 $\bar{2}$	593,0	471,0		
120	12,0	10,0	947,0	1053,0	42 $\bar{3}$			1927,0	2077,0
21 $\bar{3}$	13,6	10,0	167,8	200,0	40 $\bar{5}$				
11 $\bar{3}$	7,5	5,0	1063,0	1105,0	222	447,8	545,0		
201	14,0	10,0	891,0	882,0	23 $\bar{3}$				
31 $\bar{2}$					123				
12 $\bar{2}$	13,2	10,0	1097,5	1215,0	13 $\bar{3}$			4785,0	4661,0
003	29,0	17,0			410				
121	8,0	10,0	714,0	662,0	41 $\bar{3}$	517,7	503,0		
211	3,5	10,0			42 $\bar{1}$				
22 $\bar{2}$					42 $\bar{4}$				
31 $\bar{3}$			539,8	671,0	203	753,6	767,0		
022	102,6	94,0			321				
013					231	525,0	610,0		
220	1511,4	1445,0	4898,0	4782,0	024				
20 $\bar{4}$					330				
21 $\bar{4}$	96,8	81,0			040	407,7	443,0		
22 $\bar{3}$			364,0	301,0	23 $\bar{4}$				
12 $\bar{3}$					420				
40 $\bar{2}$					40 $\bar{6}$	471,9	473,0		
40 $\bar{3}$	121,5	115,0	402,0	408,0	425				
202					041				
11 $\bar{4}$	209,9	200,0			005	0,5	<1,0		
122			648,0	585,0	20 $\bar{6}$				
32 $\bar{1}$					41 $\bar{1}$				
221					43 $\bar{2}$				
41 $\bar{2}$	929,	850,	4639,0	4775,0	43 $\bar{3}$	1322,4	1291,0		
41 $\bar{3}$					41 $\bar{6}$				
323					015				
13 $\bar{1}$					14 $\bar{2}$				
031					223				
40 $\bar{1}$					232				
40 $\bar{4}$	1041,0	1086,0	2336,0	2248,0	21 $\bar{6}$	898,7	958,0		
023					133				
212					24 $\bar{1}$				
004	315,0	255,0	1240,0	1169,0					
					R	0,064		0,041	

même plan (001) par deux arêtes de chaque octaèdre. L'ensemble de ces chaînes parallèles voisines forme ainsi une structure bidimensionnelle très compacte parallèlement au plan (001), analogue aux ions bidimensionnels infinis  $(Pb_2O_6)_n^{4n-}$  que l'on trouve dans  $Ag_5Pb_2O_6$  (Byström & Evers, 1950).

On peut ainsi remarquer que la déformation des octaèdres  $Pb^{IV}O_6$  est conforme à la troisième loi de Pauling (1929) concernant les structures ioniques: en effet les arêtes des octaèdres mises en commun sont plus courtes que les autres (2,91 et 2,90 Å: cf. Tableau 5) et très proche des diamètres ioniques de l'ion  $O^{2-}$

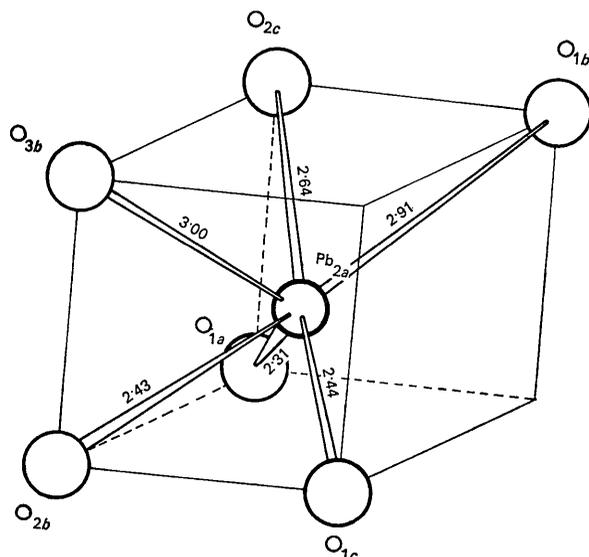


Fig. 4. Polyèdre de coordination des atomes  $Pb^{II}$ .

(2,80 Å); par ailleurs les angles sous lesquels on voit à partir de l'ion central  $Pb^{4+}$  ces arêtes communes sont nettement inférieures à  $90^\circ$  (respectivement  $81^\circ 9'$  et  $82^\circ 7'$ ): ceci montre que les ions  $Pb^{4+}$  les plus proches ont tendance à se repousser fortement: la distance entre deux ions  $Pb^{4+}$  appartenant à deux octaèdres réguliers ayant une arête commune devrait être 3,09 Å (soit  $2,18 \times \sqrt{2}$  Å); alors que l'on trouve une distance de 3,30 Å.

L'examen des distances  $Pb(2)-O$  montre qu'il y a dix distances inférieures ou égales à 4 Å (Tableau 6). Si l'on ne tient compte que des six distances les plus courtes on voit que chaque ion  $Pb^{2+}$  est entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets d'un cube déformé dont deux sont manquants (Fig. 4). La moyenne des distances  $Pb(2)-O$  vaut alors 2,62 Å valeur qui est à comparer à 2,61 Å somme des rayons ioniques de  $Pb^{2+}$  et  $O^{2-}$  (d'après Wells, 1962). On trouve ce type de coordination dans les oxydes  $M_2O_3$  ayant une structure du type  $\alpha-Mn_2O_3$  (Pauling, 1930).

On peut remarquer que les distances  $Pb^{II}-O$  sont très inégales et que trois d'entre elles sont nettement plus courtes que la moyenne: cette configuration rappelle celle que l'on trouve dans la structure  $Pb_3O_4$  où  $Pb^{II}$  a une coordination 3, avec trois distances  $Pb^{II}-O$  très courtes (respectivement 2,13, 2,18 et 2,18 Å) mettant en évidence le caractère homopolaire très marqué de ces liaisons (Dickens, 1965).

De même que dans la structure  $Pb_3O_4$  on voit que dans la structure  $Pb_2O_3$ , des atomes de plomb divalents sont très proches (3,53 Å dans  $Pb_2O_3$ , 3,68 Å dans  $Pb_3O_4$ ): cette configuration semble donner une preuve supplémentaire du caractère covalent partiel des liaisons  $Pb^{II}-O$ , car, si ces liaisons étaient purement ioni-

Tableau 5. Distances et angles dans la structure

Pour les indices se reporter à la Fig. 2.

(a) Valeurs des angles et des distances dans l'octaèdre  $Pb^{IV}O_6$  (coordination des atomes  $Pb^{IV}$ )

Distances $Pb(1)-O$			Angles $O-Pb(1)-O$			Distances $O-O$		
$Pb-O$		$(\sigma_{Pb-O} \approx 0.05 \text{ \AA})$	$O-Pb(1a)-O$		$(\sigma_{O-Pb-O} \approx 2^\circ)$	$O-O$		$(\sigma_{O-O} \approx 0.07 \text{ \AA})$
1a	1a	2,08 Å	1a	3a	93° 3'	1a	3a	3,17 Å
1a	3a	2,28	1a	3b	95 9	1a	3b	3,16
1a	3b	2,17	1a	3c	97 7	1a	3c	3,20
1a	3c	2,16	1a	2b	91 9	1a	2b	3,12
1a	2a	2,14	3a	3c	81 9 (p)	3a	3c	2,91 (p)
1a	2b	2,26	3a	2a	86 0	3a	2a	3,02
			3a	2b	95 1	3a	2b	3,35
			3b	3c	94 0	3b	3c	3,17
			3b	2a	85 1	3b	2a	2,92
			3b	2b	87 5	3b	2b	3,06
			3c	2a	94 0	3c	2a	2,98
			2a	2b	82 7 (p)	2a	2b	2,90 (p)
Moyenne		2,18	Moyenne		90 4	Moyenne		3,08

(b) Plus courtes distances séparant les atomes de plomb dans la structure  $Pb_2O_3$  ( $\sigma_{Pb-Pb} \approx 0.07 \text{ \AA}$ )

$Pb(1)-Pb(1)$			$Pb(2)-Pb(2)$			$Pb(1)-Pb(2)$		
1a	1b	3,30 Å	2a	2b	3.60 Å	1a	2a	3.68 Å
1a	1d	3,91	2a	2d	3.91	1c	2a	3.68
1a	1c	4,01	2b	2d	3.95	1b	2a	4.00
						1a	2c	3.89

ques, il semble que la répulsion entre les ions  $Pb^{2+}$  s'opposerait à la stabilité des structures  $Pb_2O_3$  et  $Pb_3O_4$ .

La coordination des atomes  $Pb^{II}$  dans la structure  $Pb_2O_3$  donne un exemple supplémentaire du comportement particulier de l'ion  $Pb^{2+}$ . En effet la règle des rayons de Pauling (1929) donne pour des ions  $Pb^{2+}$

entourés d'ions  $O^{2-}$  une coordination 8 ou 12. On trouve une coordination 12 pour  $Pb^{II}$  dans  $PbTiO_3$  qui a une structure de type perovskite, avec un polyèdre de coordination très déformé et des distances  $Pb-O$  allant de 2,53 à 3,20 Å (Shirane, Pepinsky & Frazer, 1956), mais en général les coordinations trouvées pour cet 'ion' dans les divers composés oxygénés de plomb sont

Tableau 6. Coordination des atomes  $Pb^{II}$ 

Distances Pb(2)-O ( $\sigma \approx 0.05$ Å)			Distances O-O ( $\sigma \approx 0.07$ Å)			Angles O-Pb(2a)-O ( $\sigma \approx 2^\circ$ )		
Pb-O			O-O			O-Pb(2a)-O		
2a	1a	2,31 Å	Arêtes du cube					
2a	2b	2,43	2c	3b	2,98 Å	2c	3b	63° 24
2a	1b	2,91	2c	1a	3,27	2c	1a	82 24
2a	1c	2,44	2c	1b	3,09	2c	1b	67 40
2a	3b	3,00	2b	1c	3,09	2b	1c	78 85
2a	2c	2,64	2b	1a	3,46	2b	1a	93 90
Moyenne		2,62	Moyenne		3,16	Moyenne		75 50
Distances immédiatement supérieures			Diagonales des faces					
2a	3c	3,31	1b	3b	4,83 Å	1b	3b	109 46
2a	1a'	3,47	1b	1c	4,11	1b	1c	99 94
2a	2d	3,59	1b	1a	3,77	1b	1a	91 65
			2b	2c	4,25	2b	2c	114 06
			3b	1a	4,75	3b	1a	125 94
			3b	1c	4,88	3b	1c	127 00
			1a	1c	3,51	1a	1c	95 11
			Moyenne		4,30	Moyenne		109 02
			Diagonales du cube					
			1c	2c	5,05	1c	2c	166 90
			1b	2b	5,33	1b	2b	174 40

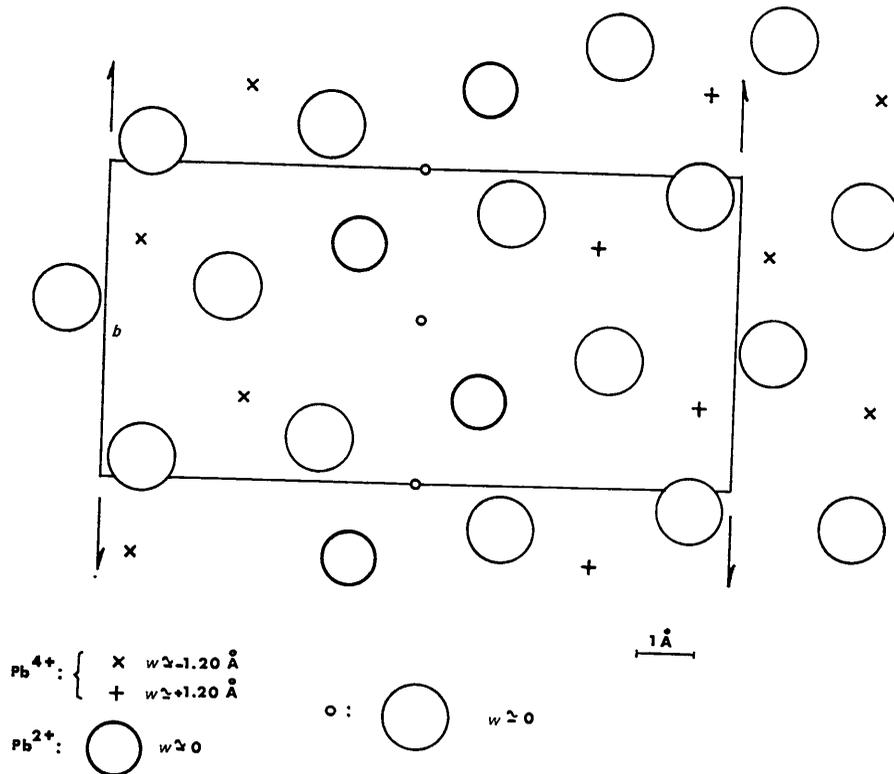


Fig. 5. Plan semi-compact  $Pb_3O_4$ . [Coupe AA de la Fig. 2. La projection est faite parallèlement à (201)\*. Les distances des atomes à ce plan sont notées W].

très variées: 3 dans  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , 4 dans les deux variétés de  $\text{PbO}$  (Kay, 1961; Leciejewicz, 1961), 6 dans  $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  (Møller, 1954), 8 dans  $\text{PbUO}_4$  (Frondel & Barnes, 1958), 9 dans  $\text{PbCO}_3$  (Colby & Lacoste, 1933), 10 dans  $\text{PbCrO}_4$  (Naray-Szabo & Argay, 1964), *etc.* Dans certains cas la coordination des atomes  $\text{Pb}^{\text{II}}$  est si irrégulière qu'il n'est pas possible de la préciser: ainsi pour  $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$  (Bachmann & Zemann, 1961) la coordination de  $\text{Pb}^{\text{II}}$  serait comprise entre 3 et 8, et pour  $\text{Pb}_3\text{UO}_6$  (Sterns, 1967) entre 5 et 8.

Si on admet pour  $\text{Pb}^{\text{II}}$  une coordination 6 on voit alors que tous les atomes d'oxygène ont une coordination tétraédrique: l'examen des angles intérieurs de ces tétraèdres et de leur moyenne (Tableau 7) semble donner un argument supplémentaire en faveur de cette coordination: on trouve en effet des moyennes proches de la valeur  $109^\circ 8'$  caractéristique du tétraèdre.

Notons enfin le caractère très compact du type de structure trouvé pour  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  c'est en effet parmi les oxydes de plomb celui qui a la plus forte densité ( $D_x = 10,03 \text{ g.cm}^{-3}$ ; pour  $\beta\text{-PbO}_2$ :  $D_x = 9,64 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\alpha\text{-PbO}_2$ :  $D_x = 9,77 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Il est intéressant de remarquer que la structure est même plus compacte que la structure de type perovskite: s'il existait en effet une variété de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  ayant cette structure idéale cubique, l'arête de la maille cubique, aurait une longueur minimum de  $4,30 \text{ \AA}$  ( $\text{Pb}^{4+}\text{-O}$ :  $2,15 \text{ \AA}$ ) et le volume occupé par un groupement  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  serait alors  $80 \text{ \AA}^3$ , alors qu'il vaut seulement  $76,4 \text{ \AA}^3$  dans la structure monoclinique. On peut remarquer à ce sujet qu'il existe dans la structure  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  des plans compacts de formule chimique  $\text{PbO}_3$  parallèles à (201) (Fig. 2) contenant tous les oxygènes et les atomes  $\text{Pb}^{\text{II}}$ . La distance qui les sépare est  $d = 2,43 \text{ \AA}$ , valeur qui est à comparer à

$2,29 \text{ \AA}$ , distance séparant deux plans compacts dans une structure strictement compacte d'ions  $\text{O}^{2-}$ . L'empilement de ces plans et la disposition des atomes à l'intérieur de ces plans (Fig. 5) permettent de voir que les ions  $\text{Pb}^{4+}$  sont tous situés dans des interstices à symétrie octaédrique de cet empilement. On peut rapprocher ce mode d'empilement de celui que l'on trouve dans la structure de type perovskite du titanate de plomb,  $\text{PbTiO}_3$ , où il y a des plans compacts  $\text{PbO}_3$  et des ions  $\text{Ti}^{4+}$  occupant  $\frac{1}{4}$  des interstices octaédriques laissés disponibles entre ces plans.

Cependant dans le cas du sesquioxyde  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , la disposition des atomes  $\text{Pb}^{\text{II}}$  et O à l'intérieur des plans  $\text{PbO}_3$  et celle des lacunes octaédriques occupées est très différente (Fig. 5): on notera en particulier que les atomes  $\text{Pb}^{\text{II}}$  et  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  ont tendance à se regrouper respectivement dans des canaux distincts parallèles à  $\mathbf{b}$ , ce qui a pour effet de donner des distances  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-Pb}^{\text{IV}}$  et  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-Pb}^{\text{II}}$  nettement inférieures à celles qu'on trouverait dans une structure de type perovskite.

Il faut sans doute chercher l'explication de la stabilité d'une telle structure dans la nature des liaisons  $\text{Pb-O}$  qui sont loin d'être purement ioniques.

Nous tenons à remercier MM. White et Roy qui nous ont très amicalement envoyé, pour comparaison, un échantillon de poudre de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  préparé selon la méthode qu'ils ont mise au point. Nous exprimons toute notre reconnaissance à M. P. Meriel et à ses collaborateurs du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. En réalisant les spectres de diffraction de neutrons de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , et en nous permettant d'utiliser leur programme de raffinement de structure, ils nous ont permis de mener à bien ce travail.

Tableau 7. Coordinations des atomes d'oxygène

Distances O(1)-Pb ( $\sigma \approx 0,05 \text{ \AA}$ )			Angles Pb-O(1)-Pb ( $\sigma \approx 1^\circ$ )			
O-Pb			Pb-O(1a)-Pb			
1a	1a	2,08 Å	1a	1a	2a	113° 81
1a	2a	2,31	2a	1a	2b	88 34
1a	2b	2,91	2a	1a	2c	112 25
1a	2c	2,44	1a	1a	2b	125 97
			1a	1a	2c	118 49
			2b	1a	2c	93 31
			Moyenne			108 70
Distances O(2)-Pb ( $\sigma \approx 0,05 \text{ \AA}$ )			Angles Pb-O(2)-Pb ( $\sigma \approx 1^\circ$ )			
O-Pb			Pb-O(2b)-Pb			
2b	1a	2,26 Å	1b	2b	1a	97° 30
2b	1b	2,14	1b	2b	2a	122 40
2b	2a	2,43	1b	2b	2d	100 38
2b	2d	2,64	1a	2b	2a	99 85
			1a	2b	2d	139 56
			2a	2b	2d	100 75
			Moyenne			110
Distances O(3)-Pb ( $\sigma \approx 0,05 \text{ \AA}$ )			Angles Pb-O(3)-Pb ( $\sigma \approx 1^\circ$ )			
O-Pb			Pb-O(3b)-Pb			
3b	1a	2,16 Å	1a	3b	1d	98° 10
3b	1d	2,28	1a	3b	1c	135 50
3b	1c	2,17	1a	3b	2a	89 45
3b	2a	3,00	1d	3b	1c	122 60
			1d	3b	2a	118 80
			1c	3b	2a	86 00
			Moyenne			108 40

## Références

- BACHMANN, H. G. & ZEMANN, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 747.  
 BACON, G. E. (1962). *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.  
 BYSTRÖM, A. (1944). *Ark. Kemi. Min. Geol.* **B16**, (14).  
 BYSTRÖM, A. (1947). *Ark. Kemi. Min. Geol.* **A25**, (13).  
 BYSTRÖM, A. & EVERS, L. (1950). *Acta Chem. Scand.* **4**, 613.  
 CLARK, G. L., SCHIELTZ, N. C. & QUIRKE, T. T. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 2305.  
 COLBY, M. V. & LACOSTE, L. J. B. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 299.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 154.  
 DICKENS, B. (1965). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1503.  
 DICKENS, B. & WILLIS, B. T. M. (1963). AERE Report R 4410, UKAEA, Harwell, Berkshire.  
 FRONDEL, C. & BARNES, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 562.  
 GROSS, S. T. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1168.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1356.  
 KAY, M. I. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 80.  
 LECIEJEWICZ, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1304.  
 LECIEJEWICZ, J. (1965). *Z. anorg. Chem.* **336**, 104.  
 MØLLER, C. K. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 81.  
 NARAY-SZABO, I. & ARGAY, G. (1964). *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **40** (3), 283.  
 PAULING, L. (1929). *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010.  
 PAULING, L. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 128.  
 SHIRANE, G., PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 131.  
 STERNS, M. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 264.  
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*. London: Oxford Univ. Press.  
 WHITE, W. B. & ROY, R. (1964). *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 242.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 152.  
 ZASLAVSKI, A. I., KONDRASHOV YU. D. & TOLKACHEV, S. S. (1950). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **75**, 559.  
 ZASLAVSKI, A. I. & TOLKACHEV, S. S. (1952). *Zh. Fiz. Khim. SSSR*, **26**, 743.

*Acta Cryst.* (1970). **A26**, 510

## Sesquioxyde de Plomb, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Etude de la Dilatation Thermique d'un Monocristal

PAR J. BOUVAIST ET D. WEIGEL

Laboratoire de Chimie Générale B, Faculté des Sciences, Rennes, France

(Reçu le 23 juin 1969)

The thermal expansion of Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been determined by X-ray diffraction in the temperature range 22–160°C. The linear coefficients of the thermal expansion tensor, calculated by least-squares analysis of experimental data, are:  $\alpha_1 = 8.6 \pm 0.5$ ,  $\alpha_2 = 21.9 \pm 0.3$ ,  $\alpha_3 = 18.0 \pm 0.5$  (all  $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );  $\psi = (\mathbf{a}, \mathbf{a}_1) = -28^\circ 20' \pm 2^\circ$ . The anisotropy of thermal expansion is explained, in agreement with the structure found for Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by interionic repulsions between Pb<sup>4+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions.

### Détermination expérimentale des coefficients de dilatation thermique

Afin de mesurer les coefficients de dilatation thermique  $\alpha_{hkl}$  d'un monocristal de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nous avons utilisé le montage schématisé sur la Fig. 1. Un monocristal de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> collé à l'Araldite sur une tige de verre est monté sur une tête goniométrique placée au centre *A* d'un goniomètre C.G.R. Thêta 60 équipé d'un monochromateur et d'un compteur proportionnel *G*. L'axe [*u v w*] de la zone étudiée coïncide avec l'axe de rotation du goniomètre. Le cristal et le compteur sont alors placés dans la position pour laquelle il y a diffraction des rayons X sur le plan (*hkl*) appartenant à la zone considérée.

On chauffe alors le cristal par convection à la température désirée, en envoyant sur le cristal un courant d'azote chauffé par passage sur une résistance électrique. On cherche alors la nouvelle position du compteur et du cristal pour laquelle on observe la réflexion *hkl*. La température du cristal est mesurée à l'aide d'un

thermocouple Chromel-Alumel (*C*). Si  $\Delta\theta$  est l'accroissement de l'angle  $\theta$  de Bragg relatif à la réflexion *hkl* correspondant à un accroissement  $\Delta T$  de la température du cristal, le coefficient de dilatation  $\alpha_{hkl}$  du cristal dans la direction [*hkl*]\*, normale au plan (*hkl*), est:

$$\alpha_{hkl} = \Delta d_{hkl} / d_{hkl} \cdot \Delta T = -\cot g \theta (\Delta\theta / \Delta T), \quad (1)$$

$\alpha$  étant petit c'est l'imprécision  $\delta(\Delta\theta)$  sur la mesure de  $\Delta\theta$  qui limite la précision de  $\alpha$ . C'est pour cela que nous avons choisi un accroissement  $\Delta T$  de l'ordre de 140°C (22 à 160°C) qui permet d'obtenir, sur les réflexions d'ordre élevé, des accroissements  $\Delta\theta$  appréciables, de l'ordre de 20/100° (2 $\theta$ ), sans risquer de dilater la goniomètre (Lonsdale, 1962) ni de détruire le monocristal de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> métastable à la pression atmosphérique.

Nous avons effectué deux séries d'expériences correspondant à deux orientations du cristal: les axes de zone choisis ont été les rangées [010] pour la zone (*h0l*) et [100] pour la zone (*0kl*). Les températures initiales