

## Oxydes de Plomb. I. Structure Cristalline du Minium $Pb_3O_4$ , à Température Ambiante (293 K)

JEAN-RAYMOND GAVARRI ET DOMINIQUE WEIGEL

*Laboratoire de Chimie—Physique du Solide, E.R.A. au CNRS No. 456,\* C.S.P. Université Paris—Nord et Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Chatenay—Malabry, France*

Received January 25, 1974

The structure of  $Pb_3O_4$  at 293 K has been refined to an  $R$  value of 0.06, using 29 neutron diffraction data obtained from a powdered sample.

Oxygen atoms are displaced in the quadratic cell (space group  $P4_2/mbc$ ;  $a = 8.811 \text{ \AA}$  and  $c = 6.563 \text{ \AA}$ ) with respect to previous results obtained by several authors. The interatomic  $Pb^{IV}-O$  and  $Pb^{II}-O$  distances are compared with those found in other lead oxides. While the oxygen octahedra around  $Pb^{IV}$  atoms are characterized by bondings a little too long, the divalent lead coordination is characterized by bondings a little too short.

### I. Introduction

La structure cristalline du minium  $Pb_3O_4$  a déjà fait l'objet de divers travaux utilisant la diffraction des rayons X ( $I-3$ ) pour déterminer la maille et localiser les atomes de plomb, et la diffraction des neutrons pour localiser les atomes d'oxygène.

Fayek et Leciejewicz (4) ont affiné cinq paramètres de position des atomes de plomb et d'oxygène à partir des intensités de 11 raies seulement de diffraction des neutrons. Ils obtiennent un facteur  $R$  de 8.1% et utilisent une maille quadratique contenant quatre groupements formulaires et de paramètres  $a = 8.82 \text{ \AA}$  et  $c = 6.59 \text{ \AA}$ . Le groupe spatial de symétrie est  $P4_2/mbc$  ( $D_{4h}^{13}$ ).

Dans cette structure la coordination des atomes  $Pb^{IV}$  est de 6 et celle des atomes  $Pb^{II}$  est de 4. Les distances  $Pb^{IV}-O$  annoncées par ces auteurs (2.13-2.14  $\text{\AA}$ ) sont tout à fait compatibles (bien qu'un peu plus courtes) avec les distances  $Pb^{IV}-O$  trouvées dans les autres structures des oxydes de plomb (cf. Tableau I). En revanche la distance  $Pb^{II}-O$  de 2.13  $\text{\AA}$  donnée par Fayek et

Leciejewicz est tout à fait inexplicable car les plus courtes distances  $Pb^{II}-O$  observées dans les autres oxydes de plomb sont comprises entre 2.21 et 2.30  $\text{\AA}$  (cf. Tableau I).

Cette anomalie justifie la reprise de l'étude structurale du minium avec un nombre plus important de données expérimentales.

### II. Partie Expérimentale

La poudre cristalline étudiée a été obtenue en recuisant quatre jours à 480° C et à l'air libre un produit MERCK  $Pb_3O_4$ . Le dosage iodométrique des ions  $Pb^{4+}$  à l'aide d'une méthode utilisant l'EDTA (10, 11) a conduit à un oxyde  $PbO_x$  avec  $x = 1.331 \pm 0.003$ .

Des diagrammes précis de diffraction des rayons X ont montré que, avant le recuit, les raies ( $hkl$ ) avec  $h \neq k$  sont légèrement élargies, mais que ce léger élargissement a presque complètement disparu après le recuit. De telles observations ont déjà été faites antérieurement (2, 12). Katz (12) signale en particulier l'existence d'un minium pseudo-quadratique.

Les paramètres de la maille ont été affinés à partir d'un ensemble de 15 distances

\* Etude des transitions de phase par diffraction des rayons X.

TABLEAU I<sup>a</sup>DISTANCES INTERATOMIQUES DANS LES OXYDES DE  
PLOMB  
(EN Å)

Oxyde	Pb <sup>IV</sup> -O	Pb <sup>II</sup> -O
PbO <sub>2</sub> α (5)	2.16 (×4) 2.17 (×2)	
PbO <sub>2</sub> β (6)	2.15 (4) 2.16 (×2)	
Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7)	2.08 2.14 2.16 2.17 2.26 2.28 <2.18>	2.31 2.43 2.44 2.64 2.91 3.00 <2.62>
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (4)	2.14 (×4) 2.13 (×2)	2.13 (×1) 2.18 (2) 3.01 (1)
PbO (8) (quadratique)		2.30 (×4)
PbOβ (9) (orthorhom- bique)		2.21 ± 0.02 (×1) 2.22 ± 0.02 (×1) 2.487 ± 0.006 (×2) <2.35>

<sup>a</sup> (×n) signifie que cette distance apparait n fois dans le polyèdre de coordination. Le signe < > indique que la valeur encadrée est la moyenne des distances dans le polyèdre de coordination considéré.

réticulaires calculées d'après un diffractogramme X très précis de l'échantillon recuit. Les résultats suivants ont été obtenus:  $a = 8.811 \pm 0.005$  Å;  $c = 6.563 \pm 0.003$  Å.

A l'aide d'un diffractomètre à neutrons du réacteur EL3 du C.E.N. de Saclay, nous avons obtenu 29 raies et groupes de raies séparés entre 5 et 44 degrés  $2\theta$  pour une longueur d'onde de 1.140 Å.

L'échantillon est placé dans un cylindre en vanadium de 10 mm de diamètre. Des fentes limitent la divergence horizontale du faisceau. L'enregistrement, entièrement automatisé, a été réalisé avec un pas à pas de  $5 \times 10^{-2}$  degré  $2\theta$ .

### III. Détermination de la Structure

Les coordonnées relatives des atomes de plomb et d'oxygène ont été affinées à partir des valeurs données par Fayek et Leciejewicz (4). Les longueurs de diffusion atomique sont respectivement égales à  $0.96 \times 10^{-12}$  cm et  $0.577 \times 10^{-12}$  cm.

Le programme d'affinement utilisé (14) minimise la quantité  $M = \sum_i (I_{\text{obsd}}^i - I_{\text{calcd}}^i)^2$  et calcule le facteur d'écart:

$$R = \frac{\sum_i |I_{\text{obsd}}^i - I_{\text{calcd}}^i|}{\sum_i |I_{\text{calcd}}^i|}$$

Les valeurs de  $I_{\text{obsd}}^i$  et  $I_{\text{calcd}}^i$  du Tableau II sont en fait les valeurs normalisées des intensités observées et calculées des raies ou groupes de raies correspondant à l'indice  $i$ .

$$I_{\text{calcd}}^i = I_0 \times \sum_{(hkl)_i} \frac{1}{\sin \theta \sin 2\theta} \times P_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times e^{-w};$$

$I_0$  est une constante de normalisation;  $P_{hkl}$  est le facteur de multiplicité,  $F_{hkl}$  le facteur de structure,  $e^{-w}$  le facteur de Debye-Waller avec  $w = B(\sin \theta / \lambda)^2$ ; la sommation porte sur toutes les raies  $(hkl)$  appartenant au groupe  $i$  mesuré. Aucun facteur de pondération n'a été utilisé. Le nombre de données étant insuffisant, les coordonnées atomiques ont été affinées en prenant un facteur de Debye-Waller  $e^{-w}$  égal à 1. Le facteur final  $R$  est alors de 6.7%.

L'estimation du facteur d'atténuation thermique, étant donné le faible intervalle de  $(\sin \theta / \lambda)$  sur lequel s'étend le diffractogramme, a conduit à une valeur peu significative de  $B$  qui est de l'ordre de  $1 \pm 0.5$  Å<sup>2</sup>. Introduit dans le calcul des intensités, le facteur  $B$  de 1 Å<sup>2</sup> a permis d'abaisser le facteur  $R$  à 6%, les coordonnées atomiques étant fixées.

Le Tableau III précise les cinq coordonnées atomiques et les écarts-types associés des 16 atomes d'oxygène qui se trouvent en position  $(g)$  et  $(h)$  et des huit atomes de plomb situés en position particulière de Wyckoff  $(h)$  du groupe  $P4_2/mbc$ .

TABLEAU II  
INTENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES

$hkl$	$I_{\text{calcd}}^i$	$I_{\text{obsd}}^i$
1 1 0	2953	2957
2 0 0	30	98
2 1 0	115	130
2 0 1	427	358
2 1 1	4510	4253
0 0 2	259	244
2 2 0	1001	986
1 1 2	1340	1206
3 1 0	755	717
2 0 2	494	521
3 1 1	27	
2 1 2	2696	2729
3 2 0	980	1026
3 2 1	597	497
2 2 2	755	749
4 0 0	932	855
4 1 0	316	336
3 1 2	20	
4 0 1	21	116
3 3 0	95	
4 1 1	1404	1499
4 2 0	1007	2086
3 2 2	960	
2 0 3	119	1564
2 1 3	1413	
4 2 1	231	171
4 0 2	2907	2868
4 1 2	694	725
4 3 0	50	3979
3 3 2	3929	
5 1 0	124	908
3 1 3	12	
4 3 1	347	1095
4 2 2	400	
5 1 1	25	2170
0 0 4	1830	
5 2 0	43	2200
3 2 3	297	
5 2 1	632	1004
1 1 4	372	
4 4 0	1106	1141
4 3 2	25	
4 0 3	11	1142
2 0 4	7	
5 1 2	1806	2610
4 1 3	797	

#### IV. Description de la Structure et Comparaison des Distances Interatomiques dans les Divers Oxydes de Plomb

Les distances et les angles interatomiques sont indiqués dans le Tableau IV, et la Fig. 1 représente la projection orthogonale de la structure sur le plan (001).

La moyenne des distances Pb<sup>IV</sup>-O vaut 2.18 Å et elle est très légèrement supérieure aux distances Pb<sup>IV</sup>-O observées dans les autres oxydes de plomb (cf. Tableau I). Cette liaison est la plus courte dans cette structure et caractérise sans ambiguïté une liaison covalente partielle Pb<sup>IV</sup>-O.<sup>1</sup>

Le polyèdre de coordination du plomb IV est donc presque un octaèdre régulier représenté sur les Figs. 2 et 3(a). Ainsi deux de ces oxygènes (O<sub>1a</sub>, O<sub>1b</sub>) ne sont liés qu'à un seul atome de plomb tétravalent avec un distance de 2.13 Å alors que les quatre autres (O<sub>2a</sub>, O<sub>2b</sub>, O<sub>2c</sub>, O<sub>2d</sub>) sont liés chacun à deux atomes de plomb tétravalents avec des distances de 2.20 Å.

L'empilement des atomes dans la structure du minium est donc caractérisé par l'existence de chaînes d'octaèdres (Pb<sup>IV</sup>-O<sub>6</sub>) chaque

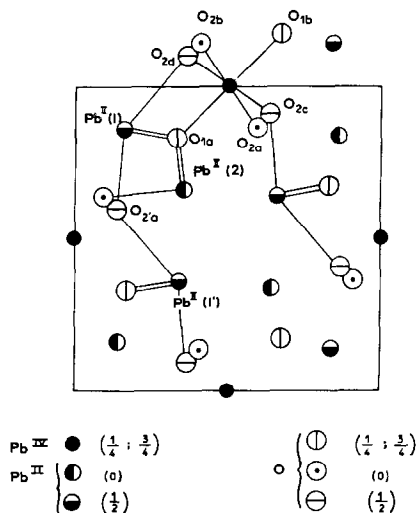


Fig. 1. Structure de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = projection sur le plan (a, b).

<sup>1</sup> La somme des rayons ioniques de Pb<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup> est en effet de 2.24 Å

TABLEAU III  
POSITION DES ATOMES

Groupe spatial centrosymétrique <i>P4<sub>2</sub>/mbc</i>	Selon Fayek and Leciejewicz (4) Coordonnées	Nos résultats	
		Coordonnées	Ecart type
8(O) en positions <i>g</i>	$x = 0.672$	$x = 0.671$	0.0020
8(O) en positions <i>h</i>	$x = 0.114$	$x = 0.096$	0.0020
	$y = 0.614$	$y = 0.637$	0.0026
8(Pb) en positions <i>h</i>	$x = 0.143$	$x = 0.140$	0.0013
	$y = 0.161$	$y = 0.163$	0.0013

TABLEAU IV  
DISTANCES INTERATOMIQUES DANS Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> À  $T = 293$  K (EN Å)

Type de distance	Distances selon Fayek et Leciejewicz (4)	Nos résultats	
		Distances	Ecart type
Pb <sup>IV</sup> -O	2.14	2.20 (×4)	0.02
	2.13	2.13 (×2)	0.03
Pb <sup>II</sup> -O	2.18	2.215 (×2)	0.03
	2.13	2.337 (×1)	0.04
	3.01	2.73 (×1)	0.04
Pb <sup>IV</sup> -Pb <sup>IV</sup>	3.28	3.282 ± 0.002 <sup>a</sup>	
Pb <sup>II</sup> -Pb <sup>II</sup>	3.79	3.79	0.04
	4.24	4.24	0.04
		4.11	0.04
O-O	3.28	3.282 ± 0.002 <sup>a</sup>	
	2.86	2.88	0.02
	2.97	2.93	0.02

<sup>a</sup> Erreur estimée.

Pb<sup>IV</sup> ayant ainsi six atomes d'oxygène dans son entourage immédiat.

Deux octaèdres adjacents ont une arête (deux atomes d'oxygène) en commun: de telles chaînes correspondent donc à la formule chimique (Pb<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Comme dans l'oxyde PbO<sub>2</sub>β mais dans ce dernier chaque atome d'oxygène est commun à deux "chaînes" qui sont donc toutes adjacentes. Dans cette structure au contraire chaque oxygène n'appartient qu'à une seule chaîne et des atomes de plomb divalents relient les chaînes les unes aux autres.

La Fig. 2 représente l'une de ces chaînes, toutes parallèles à la direction du vecteur *c*. Deux de ces chaînes se projettent sur chaque maille ainsi qu'on le voit sur la Fig. 1 et on passe de l'une à l'autre par une rotation hélicoïdale (4<sub>2</sub>).

La moyenne des distances Pb<sup>II</sup>-O vaut 2.37 Å. Les distances les plus courtes (2.21 Å) sont compatibles avec les distances Pb<sup>II</sup>-O observées dans les autres oxydes de plomb (notamment PbOβ, cf. Tableau I). La distance Pb<sup>II</sup>-O de 2.13 Å selon Fayek et Leciejewicz

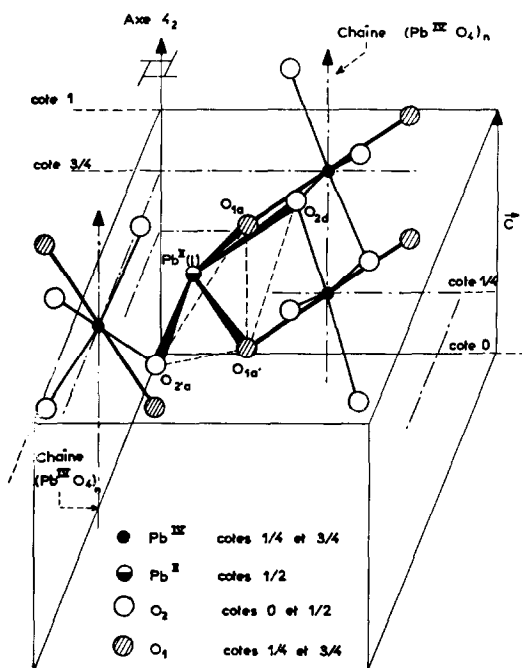


FIG. 2. Structure de  $Pb_3O_4$  = perspective partielle illustrant l'agencement des chaînes  $(Pb^{IV}O_4)_n$  et des pyramides  $Pb^{II}O_4$ .

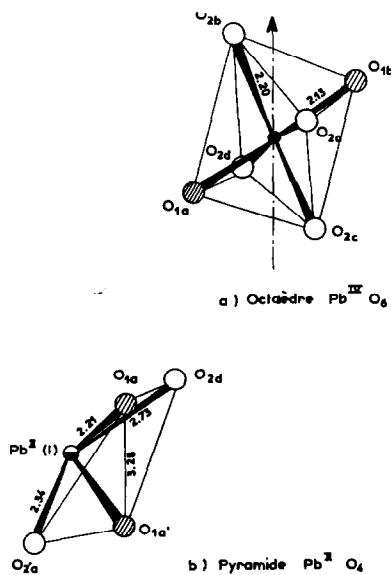


FIG. 3. (a) Octaèdre  $Pb^{IV}O_6$  "maillon" d'une chaîne  $(Pb^{IV}O_4)_n$ . (b) Pyramide  $Pb^{II}O_4$ .

TABLEAU V<sup>a</sup>

ANGLES DANS LES POLYÈDRES DE COORDINATION (EN DEGRÉS)

$O_{1a}-Pb^{II}_{(1,2)}-O_{1a'}$	95° (2°)
$O_2-Pb^{II}(1)-O_{1a}(\times 2)$	86° (2°)
$O_2-Pb^{II}(1)-O_{2d}$	144° (4°)
$Pb^{II}(1)-O_{1a}-Pb^{II}(2)$	136° (3°)
$Pb^{II}(1)-O_2-Pb^{II}(1')$	134° (3°)
$O_{2a}-Pb^{IV}-O_{2b}$	84° (2°)
$Pb^{IV}-O_2-Pb^{IV}$	96° (2°)
$Pb^{IV}-O_{1a}-Pb^{II}(1)$	112° (3°)

<sup>a</sup> Entre parenthèses: l'écart type approximatif.

(4), a une valeur de 2.34 Å d'après nos résultats, les écarts-types étant de l'ordre de 0.04 Å.

Le polyèdre de coordination du plomb II est une pyramide à base quadrilatère gauche représentée sur la Fig. 3(b).

Ces liaisons  $Pb^{II}-O$  assurent la cohésion entre les chaînes  $(Pb^{IV}O_4)_n$  (cf. Figs. 1 et 2).

Dans chacune des pyramides, trois atomes d'oxygène sur quatre appartiennent à la même chaîne  $(Pb^{IV}O_4)_n$  (deux du type  $O_1$  et un du type  $O_2$ ). Le quatrième appartient à une autre chaîne voisine de la précédente (il s'agit d'un oxygène du type  $O_2$ ). Cet agencement est représenté sur la Fig. 2 et en projection sur la Fig. 1.

Chaque atome de plomb divalent est donc relié aux quatre atomes d'oxygène par trois liaisons à caractère covalent partiel marqué (2.21 Å ( $\times 2$ ) et 2.34 Å) et une liaison à caractère ionique prédominant (2.73 Å).

On distingue deux types d'atomes d'oxygène.

D'une part, les atomes notés  $O_1$  ont comme voisins immédiats un atome de plomb IV et deux atomes de plomb II, l'angle  $Pb^{II}_{(1)}-O_1-Pb^{II}_{(2)}$ , valant 136°. Ces trois atomes de plomb forment un triangle dont le plan contient l'atome  $O_1$ .

D'autre part, les atomes  $O_2$  ont pour voisins immédiats deux atomes de  $Pb^{II}$  (l'angle  $Pb^{II}_{(1)}-O_2-Pb^{II}_{(1')}$ , valant 134°) et deux atomes de  $Pb^{IV}$  (l'angle  $Pb^{IV}-O_2-Pb^{IV}$  valant 96°). Les atomes de plomb constituent un

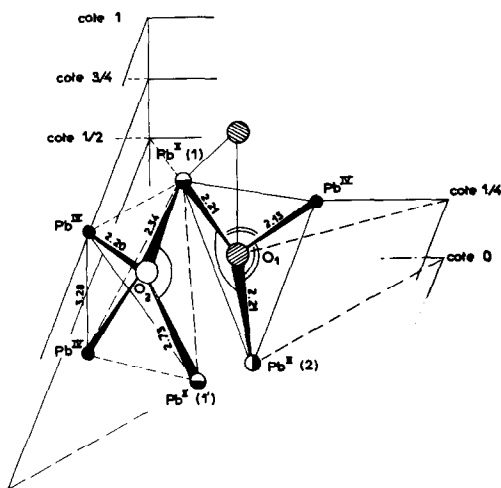


FIG. 4. Polyèdres de coordination des atomes d'oxygène  $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2$ .

tétraèdre irrégulier autour de l'atome d'oxygène.

La Fig. 4 représente ces deux types de polyèdre de coordination présents dans la structure: le polyèdre de coordination de  $\text{O}_1$  est donc un triangle isocèle alors que celui de  $\text{O}_2$  est un tétraèdre irrégulier. La maille contient un nombre égal d'atomes  $\text{O}_1$  et d'atomes  $\text{O}_2$ .

En conclusion, on remarque que dans cette structure quatre liaisons  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-O}$  sur six sont un peu trop longues alors que deux liaisons  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$  sur quatre sont un peu trop courtes.

La covalence partielle des quatre liaisons  $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-O}$  de 2.20 Å est donc moins marquée que dans les oxydes  $\text{PbO}_2\beta$ ,  $\text{PbO}_2\alpha$  et  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  alors que la covalence partielle des deux liaisons  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$  de 2.21 Å est plus forte que dans les oxydes  $\text{PbO}\alpha$ ,  $\text{PbO}\beta$ , et  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . Ce dernier fait explique que la dilatation volumique de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  quadratique soit anormalement faible (15).

D'autre part ces distances  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$  "trop courtes" ne peuvent exister que si l'agitation thermique est suffisante: en effet la structure de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  déterminée à 5 K montre que

toutes les liaisons  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-O}$  sont alors "normales" (16).

De plus, on note la particularité de cette structure: les atomes de plomb divalents sont deux à deux en vis à vis et forment des tétraèdres sans atome d'oxygène intermédiaire.

### Remerciements

Nous remercions le Dr. P. Meriel du C.E.N. de Saclay pour toute l'expérience et l'aide qu'il nous a apporté dans le domaine de la diffraction des neutrons.

### Références

1. S. T. GROSS, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1107 (1943).
2. A. BYSTRÖM AND A. WESTGREN, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* **16B**, No. 14 (1943); *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **20A**, No. 11 (1945); *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **25A**, No. 13 (1947).
3. N.B.S. Circular No. 539.
4. M. K. FAYEK AND J. LECIEJEWICZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 104 (1965).
5. A. I. ZASLAVSKI, J. D. KONDRASHOV, AND S. S. TOLKACHEV, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* **75**, 559 (1950); A. I. ZASLAVSKI AND S. S. TOLKACHEV, *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 743 (1952).
6. J. LECIEJEWICZ AND I. PADLO, *Naturwiss.* **49**, 373 (1962).
7. J. BOUVAIST AND D. WEIGEL, *Acta Cryst.* **A26**, 510 (1970).
8. W. J. MOORE AND L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1392 (1941); A. BYSTRÖM, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **20A**, No. 11 (1945); J. LECIEJEWICZ, *Acta Cryst.* **14**, 1304 (1961).
9. M. I. KAY, *Acta Cryst.* **14**, 80 (1961); J. LECIEJEWICZ, *Acta Cryst.* **14**, 66 (1961).
10. BLANCHARD, Thèse Lyon, 1970 et Communication personnelle.
11. J. R. GAVARRI, Thèse Paris, 1973.
12. T. KATZ, Thèse Paris, 1949.
13. J. R. GAVARRI AND D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Série C*, **275**, 1267 (1972).
14. P. MERIEL, Communication personnelle.
15. P. GARNIER, G. CALVARIN, AND D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **11-12**, 1711 (1972).
16. J. R. GAVARRI AND D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Série C*, **275**, 1267-70 (1972).