

Dilatation thermique, anisotropie structurale, et polymorphisme des sulfates de plomb PbSO_4 , $n\text{PbO}$ ($n = 0, 1, 2, 4$)

P. BOHER* ET P. GARNIER

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (UA au CNRS n° 453), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET B. F. MENTZEN

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale I, (LA 116 du CNRS), Université Claude-Bernard, Lyon I, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France

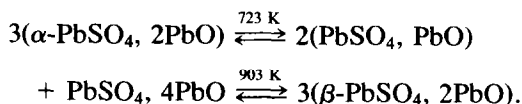
Received July 24, 1984; in revised form December 10, 1984

The thermal expansion of basic lead sulfates has been measured by X-ray diffraction in the 77–1000 K temperature range. The results are interpreted by taking into account the different structural characteristics of the four compounds which have been studied (PbSO_4 , $n\text{PbO}$ with $n = 0, 1, 2$, and 4). Lead sulfate PbSO_4 is built up from tetrahedral SO_4 groups which are connected by lead atoms, yielding thus a quasi-isotropic thermal expansion. The introduction of additional PbO groups corresponds to the substitution of lead chains by $-\text{Pb}_2\text{O}-$ chains (monobasic sulfate), or by $-\text{Pb}_3\text{O}_2-$ double chains (dibasic sulfate). Layer-type structures are thus created, and the thermal expansion becomes very anisotropic. The transition observed at 723 K for the dibasic lead sulfate is explained by taking into account the density and the different thermal behavior of the compounds before and after transition. Some information concerning the tetrabasic lead sulfate structure is deduced. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

La connaissance de la structure des sulfates basiques de plomb est nécessaire à la compréhension des phénomènes qui interviennent pendant la formation de la matière active positive des accumulateurs au plomb. Les données structurales connues sont rassemblées dans le Tableau I. Le sulfate monobasique PbSO_4 , PbO cristallise dans le système monoclinique $C2/m$ (1, 2).

Le sulfate tétrabasique PbSO_4 , 4PbO cristallise dans le groupe spatial $P2_1/c$ mais sa structure n'est pas encore déterminée (3, 4). A température ambiante le sulfate dibasique PbSO_4 , 2PbO est monoclinique $P2_1/m$ (5); cette structure (phase α) est instable à haute température et se transforme selon le schéma suivant (6):



* Auquel toute la correspondance doit être dirigée.

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES SULFATES DE PLOMB $PbSO_4$, $nPbO$

<i>n</i>	<i>T</i> (K)	Ref.	GSS	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å) ³	<i>Z</i>
0	295	^a	<i>Pnma</i>	8,4835(6)	5,4028(4)	6,9633(6)	—	319,16(4)	4
	295	(13)		8,516(20)	5,399(10)	6,989(10)	—	321,3	4
	295	(12)		8,443	5,372	6,932	—	314,4	4
1	295	^a	<i>C2/m</i>	13,7519(35)	5,7003(15)	7,0687(23)	115,82(2)	498,8(4)	4
	295	(1)		13,769(5)	5,698(3)	7,079(2)	115,56	499,94	4
	5	(2)		13,7576(1)	5,6578(1)	7,0322(1)	115,88(1)	492,46	4
2	295	^a	<i>P2₁/m</i>	7,1816(3)	5,7848(2)	8,0528(3)	102,395(2)	326,75(3)	2
	295	(5)	<i>P2₁/m</i>	7,168(2)	5,771(1)	8,036(2)	102,40(2)	324,67	2
	973	(9)	<i>Cmcm</i>	9,6782(4)	11,9665(5)	6,0940(3)	—	705,77(9)	4
4	295	^a	<i>P2₁/c</i>	7,3082(8)	11,710(1)	11,517(2)	90,92(1)	985,7(4)	4
	295	(3) ^b		14,610(4)	11,703(3)	11,526(3)	91,00(2)	1970,42	8
	295	(4)	<i>P2₁/c</i>	7,282(3)	11,662(3)	11,482(3)	90,90(3)	974,96	4

^a Cette étude.

^b Étude réalisée sur un monocristal présentant une surstructure.

L'étude calorimétrique (7) et structurale (8, 9) de cette suite de transitions a été réalisée récemment. Nous présentons ici une étude de la dilatation thermique des sulfates de plomb réalisée dans le but d'établir des relations entre leur structure et de déduire des informations relatives aux mécanismes de réaction entre ces sulfates.

I. Méthodes expérimentales

(1) Technique diffractométrique et traitement des données

Les tenseurs de dilatation thermique ont été déterminés par diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'un goniomètre MICROCONTROLE dont la précision angulaire relative est de $2 \times 10^{-3}\theta$ (10). Ce goniomètre est équipé d'une anode tournante de 12 kW et, soit d'un cryostat Méric (précision: 0.1 K, stabilité: 0.03 K), soit d'un four RIGAKU (stabilité: 1 K, précision: 2 K).

Les paramètres cristallins ont été affinés

à partir des angles de diffraction, par une méthode de moindres carrés; le nombre de pics de diffraction est au moins égal à p^2 , p étant le nombre de paramètres à affiner y compris le centrage de l'échantillon.

Les coefficients principaux de dilatation thermique ont ensuite été calculés dans différents intervalles de température à partir des fonctions $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$, et $\beta(T)$ obtenues par une méthode de moindres carrés; ces fonctions (polynômes de degré 1 ou 2) ont été déterminées soit dans l'intervalle total des températures étudiées soit dans des intervalles partiels, s'il existe une anomalie ou une transition de phase. Les écarts-types sur les coefficients principaux de dilatation thermique ont été déduits de ceux obtenus pour les paramètres des mailles cristallines.

Lorsque la maille est monoclinique, le coefficient α_2 (ou α_3) représente la dilatation parallèlement à l'axe binaire **b** (ou **c**). Le coefficient α_1 est le coefficient de plus forte dilatation dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, et le coefficient α_3 celui de

TABLEAU II

PbSO₄: COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE DE DILATATION THERMIQUE (10⁻⁶ K⁻¹) ET INDICE D'ASPHÉRISME DU TENSEUR A

T ₁ -T ₂ (K)	α _a	α _b	α _c	α _v	A
77-350	25,6(0,4)	19,4(0,5)	16,6(0,5)	61,6(0,8)	0,086
350-600	31,4(0,5)	22,1(0,5)	18,3(0,4)	71,8(0,8)	0,108
600-873	38,7(0,5)	23,5(0,6)	20,3(0,6)	82,5(1,0)	0,138
273-1073 ^a	46,4	33,1	29,8	109,3	

^a Valeurs d'après Ref. (12).

plus faible dilatation; la direction correspondant au coefficient α₃ (ou α₂) est définie par l'angle φ = (a, α₃ ou α₂) pris positivement dans le sens direct c ou b → a. Lorsque la maille est orthorhombique les trois coefficients principaux α₁, α₂, et α₃ correspondent respectivement aux trois axes cristallographiques a, b, et c.

L'anisotropie du tenseur de dilatation thermique a été caractérisée par l'indice d'asphérisme des tenseurs de rang 2 (11):

$$A = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{3(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1)}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2} \right)^{1/2}.$$

L'indice A est nul lorsque la dilatation thermique est isotrope. La valeur de A est une mesure de l'anisotropie du tenseur; en général cette valeur décroît quand la température augmente sauf si le composé présente une transition de phase avec paramètre d'ordre (11).

(2) Échantillons utilisés

Le sulfate de plomb PbSO₄ étudié est le produit commercial Carlo-Erba. Les sulfates basiques ont été préparés par chauffage à 700°C de mélanges de PbSO₄ et PbO en quantités stoechiométriques. Deux broyages et deux chauffages successifs sont nécessaires pour obtenir des produits bien cristallisés et cristallographiquement purs.

II. Dilatation thermique des sulfates de plomb: Corrélation entre l'anisotropie et la structure

Les paramètres cristallins et les coefficients principaux de dilatation thermique ont été déterminés dans l'intervalle 77-873 K pour PbSO₄, dans l'intervalle 77-1023 K pour les sulfates mono et tétrabasiques et dans l'intervalle 77-973 K pour le sulfate dibasique. Les résultats sont présentés sur les Figures 2, 4, et 7 et dans les Tableaux II à V. Sur l'ensemble des figures les courbes en traits pleins sont des "guides pour l'œil."

(1) Sulfate basique PbSO₄

Les valeurs des coefficients principaux obtenus sont légèrement inférieures à celles mesurées par Spieb (12).

La structure de PbSO₄ (cf. Fig. 1) est constituée de groupements tétraédriques (SO₄) reliés de façon quasi-isotrope par les

TABLEAU III

PbSO₄, PbO: COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE DE DILATATION THERMIQUE (10⁻⁶ K⁻¹) ET INDICE D'ASPHÉRISME DU TENSEUR A

T ₁ -T ₂ (K)	α ₁	α ₂ (α _b)	α ₃	φ (°)	α _v	A
77-200	28,3(0,8)	31,6(0,8)	0,1(1,0)	-11,3(2,0)	60,0(2,0)	0,333
200-400	34,6(2,0)	38,6(2,0)	1,3(1,5)	-7,0(3,0)	74,5(3,5)	0,317
400-600	31,1(2,0)	37,4(3,5)	1,5(2,5)	-15,7(4,0)	70,0(5,0)	0,316
600-750	31,7(2,6)	49,5(3,5)	-1,3(2,5)	-24,5(5,0)	79,9(5,0)	0,373
750-900	30,3(3,4)	45,7(3,5)	-3,4(3,3)	-41,8(7,7)	72,7(5,2)	0,399
900-1020	36,2(4,0)	46,9(2,8)	-14,3(4,0)	-55,4(8)	68,8(5,7)	0,549

TABLEAU IV
 $\text{PbSO}_4, 2\text{PbO}$: COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE DE DILATATION
 THERMIQUE (10^{-6} K^{-1}) ET INDICE D'ASPHÉRISME DU TENSEUR A

Phase	T_1-T_2 (K)	α_1	α_2	α_3	ϕ ($^\circ$)	α_V	A
α	77-200	27,9(0,8)	3,9(0,5)	19,8(0,8)	17,0(2,0)	51,6(2,0)	0,27
	200-400	35,7(2,0)	7,1(1,5)	35,4(2,0)	36,0(3,0)	78,2(3,0)	0,24
	400-600	48,8(2,0)	-0,7(1,7)	43,7(1,5)	45,4(3,7)	91,9(3,0)	0,34
	600-675	73,6(3,0)	-34,1(3,0)	59,0(3,0)	50,7(3,0)	98,5(5,0)	0,68
	675-723	99,4(12,0)	-87,1(9,4)	77,7(3,0)	55,2(4,7)	90,0(10,0)	1,31
β	723-1000	24,7(1,0)	31,7(1,1)	16,7(1,2)	—	73,1(2,0)	0,12

Note: L'orientation des axes cristallographiques est celle de la phase β (cf. Fig. 5).

atomes de plomb (12 liaisons Pb-O) comprises entre 2,63 et 3,25 Å). Ce fait explique la très faible anisotropie du tenseur de dilatation thermique: la valeur de l'indice A est en effet très faible ($A \sim 0.10$). L'augmentation de cette anisotropie, quand la température croît, est très probablement liée à l'existence d'une transition vers une phase de symétrie cubique à 1173 K (12).

(2) Étude du sulfate monobasique $\text{PbSO}_4, \text{PbO}$

A 295 K les valeurs des paramètres cristallins de $\text{PbSO}_4, \text{PbO}$ sont voisines de celles déterminées par Sahl (1) (cf. Tableau I). L'angle β passe par un minimum vers

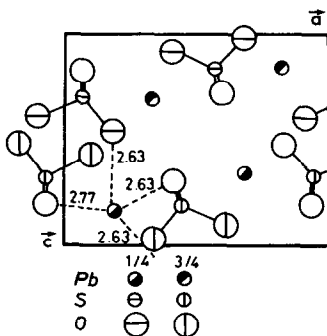


FIG. 1. Projection de la structure du sulfate de plomb PbSO_4 sur le plan (a, c); les distances Pb-O sont indiquées.

500 K puis augmente rapidement; au-dessus de 700 K il apparaît une augmentation de la pente de la courbe $a(T)$ et une diminution de celle de la courbe $c(T)$ (cf. Fig. 2).

$\text{PbSO}_4, \text{PbO}$ cristallise dans le système monoclinique ($C2/m$). La structure (cf. Fig. 3) est constituée de chaînes $-\text{Pb}_2\text{O}-$ orientées parallèlement à l'axe binaire b et reliées entre elles par des groupements (SO_4) pour former des couches parallèles à la direction $a + 2c$. Les liaisons Pb-O entre ces

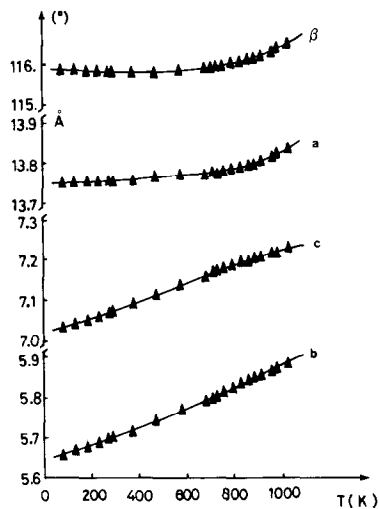


FIG. 2. Evolution des paramètres cristallins du sulfate monobasique $\text{PbSO}_4, \text{PbO}$ en fonction de la température.

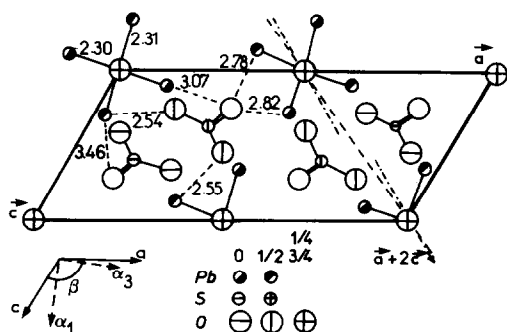


FIG. 3. Projection de la structure du sulfate monobasique $PbSO_4$, PbO sur le plan (a, c) ; les distances $Pb-O$ sont indiquées. Les lignes en pointillés représentent le plan de symétrie des chaînes $-Pb_2O-$.

couches valent 2,78 et 2,82 Å et sont moins rigides que les liaisons PbO qui existent dans le plan des couches soit dans une chaîne (2,30 et 2,31 Å) soit entre chaînes et groupements (SO_4) (2,54 et 2,55 Å).

La structure présente donc un caractère en couches assez marqué, le plan des couches faisant un angle d'environ 60° avec l'axe a . On doit par conséquent s'attendre à avoir une direction de faible dilatation parallèle à ces couches, et une direction de grande dilatation perpendiculaire. C'est effectivement ce que l'on observe à haute température (cf. Tableau III): la direction de faible dilatation (qui est en fait une contraction: $\alpha_3 \sim -14.3 \times 10^{-6} K^{-1}$) est pratiquement parallèle à ces couches ($\phi \sim -55,4^\circ$), alors que la dilatation suivant la normale à ce plan est beaucoup plus élevée ($\alpha_1 \sim 36.2 \times 10^{-6} K^{-1}$).

Par contre à basse température la direction de faible dilatation α_3 fait un angle d'environ 10° avec l'axe a , soit 50° par rapport au plan des couches. Cela doit être dû au fait que les chaînes d'une couche sont légèrement désorientées par rapport au plan de la couche, le plan de symétrie des chaînes $-Pb_2O-$ n'étant pas parallèles à la direction de la couche $a + 2c$ (cf. Fig. 3), et les distances Pb_1-O_2 (3,07 Å) et Pb_2-O_2 (3,46 Å) n'étant pas équivalentes. Or il est

remarquable de noter que les directions de faible et grande dilatation à basse température sont respectivement voisines de l'orientation des liaisons Pb_1-O_2 et Pb_2-O_2 (cf. Fig. 3). On peut penser que cet agencement dissymétrique des chaînes $-Pb_2O-$ et des tétraèdres SO_4 à basse température devient plus symétrique au-dessus de 700 K; cette réorganisation correspondrait aux changements de pente observés sur les courbes $a(T)$, $c(T)$, et $\beta(T)$ (cf. Fig. 2) et donnerait une direction de grande dilatation perpendiculaire au plan des couches.

(3) Étude du sulfate dibasique de plomb $PbSO_4$, $2PbO$

La maille de la phase α utilisée n'est pas la maille conventionnelle primitive (cf. Tableau I) mais la maille double face C centrée obtenue par la matrice de passage:

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix}_\beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{vmatrix}_\alpha$$

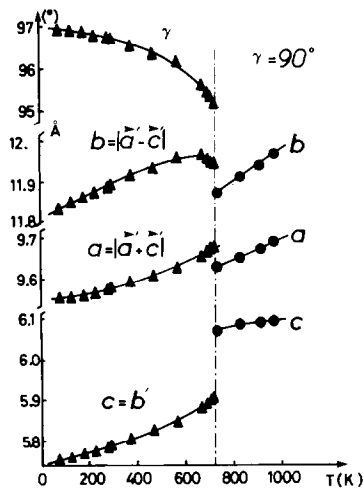


FIG. 4. Évolution des paramètres cristallins du sulfate dibasique $PbSO_4$, $4PbO$ en fonction de la température; les paramètres de la maille cristalline de la phase α sont rapportés à ceux de la maille de la phase β (cf. Fig. 5).

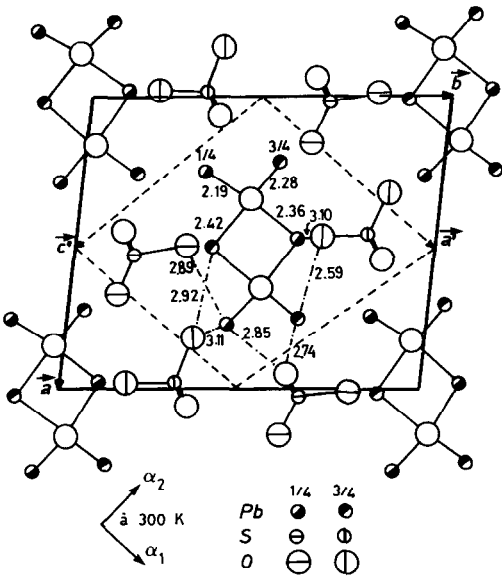


FIG. 5. Projection de la structure de la phase α du sulfate dibasique $\text{PbSO}_4, 2\text{PbO}$ sur le plan (a', c'); la maille usuelle est la maille (a', b', c'); la maille double (a, b, c) correspond à celle de la phase β haute température.

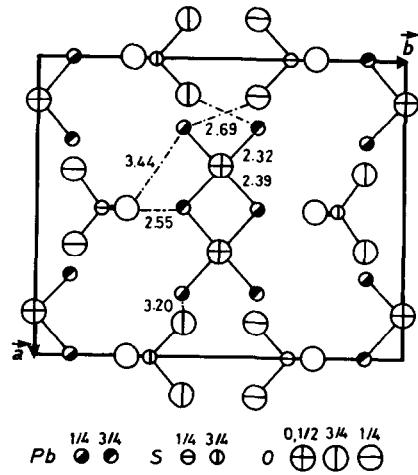


FIG. 6. Projection de la structure de la phase β du sulfate dibasique $\text{PbSO}_4, 2\text{PbO}$ sur le plan (a, b).

La comparaison entre le comportement des phases α et β est ainsi facilitée. La correspondance entre mailles est indiquée sur la Figure 5. Dans son domaine d'instabilité (723, 903 K) la phase β se décompose suffisamment lentement pour que la détermination des paramètres cristallins soit possible (cf. Fig. 4).

Les structures des phases α et β sont re-

présentées sur les Figures 5 et 6. Elles sont constituées de doubles chaînes de composition $\text{-Pb}_3\text{O}_2\text{-}$ parallèles à l'axe c et reliées entre elles par des groupements $[\text{SO}_4]$.

Dans la variété α cet assemblage forme comme dans le cas du sulfate monobasique des couches parallèles à la direction c' de la maille simple ou $a-b$ de la maille double face C centrée (cf. Fig. 5); ces couches sont associées par des liaisons Pb-O de 2.74 et 2.85 Å, peu rigides (identiques à celles qui relient les couches dans le monobasique: 2,78 et 2,82 Å). Cet agencement explique donc que la direction de grande dilation α_1 soit perpendiculaire à ces couches, soit

TABLEAU V
 $\text{PbSO}_4, 4\text{PbO}$: COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE DU TENSEUR DE DILATATION THERMIQUE (10^{-6} K^{-1}) ET INDICE D'ASPHÉRISME DU TENSEUR A

T_1-T_2 (K)	α_1	α_2	α_3	ϕ (°)	α_V	A
77-300	33,8(0,6)	24,2(1,0)	8,8(0,6)	-35,4(2,0)	66,8(1,5)	0,22
300-500	46,4(2,5)	23,4(1,8)	6,8(2,4)	-42,1(5,2)	76,6(4,2)	0,30
500-700	42,7(3,2)	24,2(2,3)	11,2(3,1)	-44,1(8,5)	78,1(5,5)	0,23
700-850	38,7(4,2)	22,5(3,2)	13,0(4,0)	-43,5(8,0)	74,3(6,8)	0,20
850-1023	40,5(4,5)	20,9(3,5)	21,9(5,0)	-52,1(8,0)	83,2(10,0)	0,15

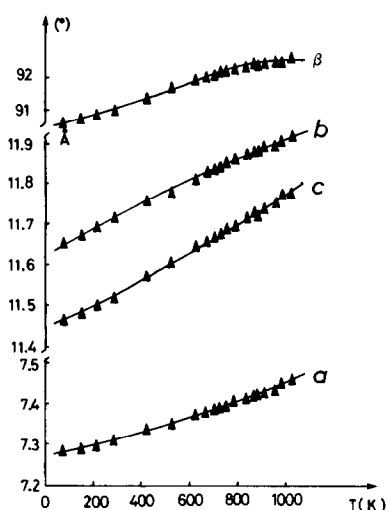


FIG. 7. Évolution des paramètres cristallins du sulfate tétrabasique $\text{PbSO}_4, 4\text{PbO}$ en fonction de la température.

quasiment parallèles à la direction $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ (cf. Fig. 5). L'anisotropie dans le plan (\mathbf{a} , \mathbf{b}) croît considérablement à l'approche de la transition; à 300 K, $\alpha_1 = 35,7$, et $\alpha_2 = 7,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors qu'à 700 K, $\alpha_1 = 99$ et $\alpha_2 = -87 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Dans la phase β nous avons les mêmes éléments structuraux mais l'agencement des doubles chaînes $-\text{Pb}_3\text{O}_2-$ est cette fois différent; celles-ci s'alignent pour former des couches parallèles au plan (\mathbf{a} , \mathbf{c}); on remarquera que dans cet empilement plus symétrique on retrouve quasiment l'empilement des atomes de plomb des monoxydes PbO , en particulier de $\text{PbO}\alpha$. L'anisotropie de la dilatation est plus faible que pour la phase α : $16,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (α_3) parallèlement aux chaînes, $24,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (α_1) entre les chaînes $-\text{Pb}_3\text{O}_2$. Elle est légèrement plus élevée entre les couches ($31,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), certaines liaisons $\text{Pb}-\text{O}$ entre couches par l'intermédiaire des groupements $[\text{SO}_4]$ étant assez courtes ($2,55 \text{ \AA}$). Cette anisotropie, comparable à celle observée pour le monoxyde $\text{PbO}\alpha$ (dans le plan des couches $\alpha_1 = \alpha_2 \sim 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et perpendicu-

lairement à ce plan $\alpha_3 \sim 30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 600 K) (14), laisse penser que certaines paires d'électrons non liés (E) des plombs des chaînes $-\text{Pb}_3\text{O}_2-$, participent aux liaisons intercouches.

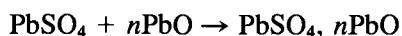
(4) Étude du sulfate tétrabasique de plomb $\text{PbSO}_4, 4\text{PbO}$

En ce qui concerne le sulfate tétrabasique, l'interprétation de l'anisotropie est impossible la structure n'étant pas connue; on peut remarquer simplement que l'angle ϕ (-42° à 295 K et -57° à haute température) indique que la direction de faible dilatation est sensiblement parallèle à la diagonale de la face (\mathbf{a} , \mathbf{c}).

V. Discussion et conclusion

Tous les sulfates de plomb étudiés ici présentent des éléments structuraux communs; le sulfate PbSO_4 est constitué de tétraèdres $[\text{SO}_4]$ reliés par des atomes de plomb; l'introduction d'entités PbO supplémentaires correspond au remplacement des chaînes de plomb par des chaînes $-\text{Pb}_2\text{O}-$ (sulfate monobasique) puis par des chaînes $-\text{Pb}_3\text{O}_2-$ (sulfate dibasique); l'agencement des atomes de plomb et d'oxygène dans ces chaînes rappelle l'empilement observé dans $\text{PbO}\alpha$ le long de la direction $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ (dans le plan de la couche).

Nous donnons sur la Figure 8 l'évolution du volume molaire V_m des sulfates $\text{PbSO}_4, n\text{PbO}$ rapporté à un groupement PbSO_4 . Nous observons qu'à 800 K, le passage de PbSO_4 à $\text{PbSO}_4, \text{PbO}$ correspond à une augmentation de V_m de $46,77 \text{ \AA}^3$ alors que le volume molaire de PbO à cette température est de $40,85 \text{ \AA}^3$ (14). Pour $n = 2$ l'augmentation relative est plus faible ($2 \times 45,81 \text{ \AA}^3$) et le phénomène est accentué pour $n = 4$ avec $\Delta V_m = 4 \times 43,43 \text{ \AA}^3$. Ainsi, dans tous les cas les réactions



se traduisent par une diminution de la com-

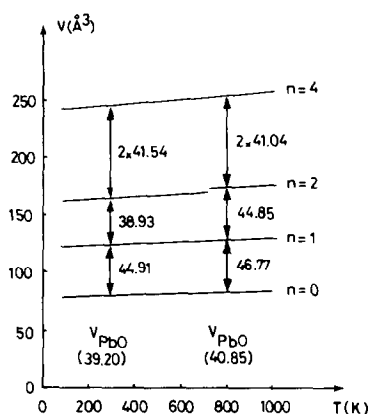


Fig. 8. Evolution thermique des volumes molaires des sulfates de plomb rapportés à un groupement PbSO_4 ; les différences entre volumes molaires, et le volume molaire de $\text{PbO}\alpha$ sont indiqués à deux températures (294 et 800 K).

pacité. Cette diminution s'atténue lorsque n croît, c'est-à-dire lorsque le "poids structural" de PbO augmente et que son empilement s'impose de plus en plus à la structure.

A basse température (294 K), le même phénomène est observé pour $n = 1$ et $n = 4$; en effet $V_m = 39,20 \text{ \AA}^3$ pour $\text{PbO}\alpha$ et l'augmentation de V_m vaut $44,91 \text{ \AA}^3$ lors du passage de PbSO_4 à $\text{PbSO}_4, \text{PbO}$, et $41,73 \times 4 \text{ \AA}^3$ dans le cas du passage de PbSO_4 à $\text{PbSO}_4, 4\text{PbO}$. Par contre le passage du sulfate monobasique à la phase α du sulfate dibasique ne correspond qu'à une augmentation du volume molaire de $38,93 \text{ \AA}^3$ et la phase $\alpha\text{-PbSO}_4, 2\text{PbO}$ possède donc une compacité "relative" plus importante que le mélange $2\text{PbSO}_4, \text{PbO} + \text{PbSO}_4, 4\text{PbO}$. Ceci se traduit par une dilatation volumique plus importante pour cette phase (cf. Fig. 9), alors que les dilatations volumiques de tous les autres sulfates (y compris la phase $\beta\text{-PbSO}_4, 2\text{PbO}$) sont équivalentes. La relative instabilité qui en découle pour la phase $\alpha\text{PbSO}_4, 2\text{PbO}$ permet dans une certaine mesure d'expliquer l'existence de la transition de phase constatée à 723 K.

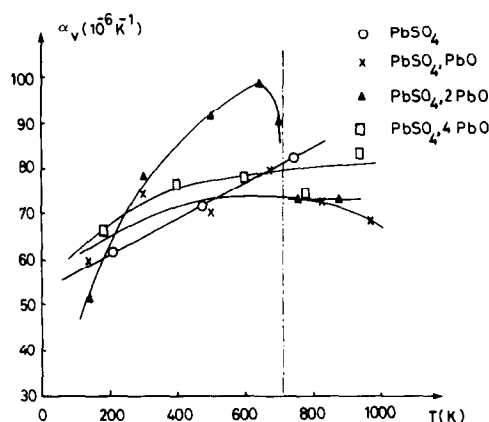


Fig. 9. Évolution du coefficient de dilatation thermique volumique des divers sulfates de plomb.

Enfin, nous avons représenté sur la Figure 10, l'évolution de l'anisotropie du tenseur de dilatation thermique A des sulfates en fonction de la température. La légère croissance de A avec la température, constatée pour PbSO_4 , est probablement liée à l'existence d'une transition de phase à haute température vers une phase cubique (10, 11). Pour le sulfate dibasique on observe pour A une évolution caractéristique d'une transition avec paramètre d'ordre; A croît très rapidement en-dessous de la tran-

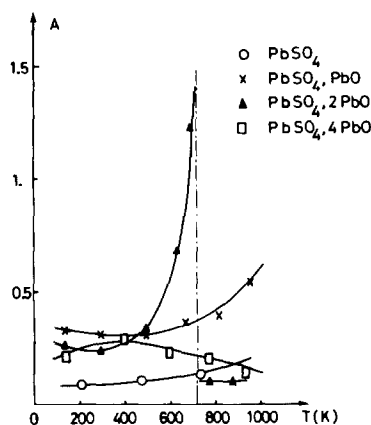


Fig. 10. Évolution thermique du coefficient d'asphérisme du tenseur de dilatation thermique des divers sulfates de plomb.

sition de phase, puis retombe à une valeur très faible pour la phase haute température (11). Les sulfates monobasique et tétrabasique possèdent une anisotropie du tenseur de dilatation sensiblement équivalente au-dessous de 500 K ($A \sim 0.3$); au-dessus de cette température l'anisotropie croît pour le sulfate monobasique ($A \sim 0.55$ à 950 K), et décroît pour le sulfate tétrabasique ($A \sim 0.15$ à 950 K).

Or nous savons que dans le domaine de température 723–903 K le sulfate dibasique $\alpha\text{-PbSO}_4$, 2PbO se transforme en un mélange de sulfates monobasique et tétrabasique (6). Le fait que cette transformation (ainsi que la transformation inverse), soit très rapide (7) suggère que des éléments structuraux des sulfates monobasique et tétrabasique, préexistent dans la phase α du sulfate dibasique. La structure du sulfate tétrabasique n'étant pas connue, il n'est pas possible de vérifier totalement ces hypothèses, cependant le motif constitutif de la maille du sulfate monobasique préexiste dans le sulfate dibasique (cf. Fig. 5). Nous pouvons ainsi penser que l'instabilité de la phase α du dibasique est due à une "incompatibilité" des anisotropies de dilatation thermique des éléments constitutifs (monobasique et tétrabasique) de cette phase, comme le montre l'évolution antagoniste de l'indice d'asphérisme des sulfates monobasique et tétrabasique.

Remerciements

Cette étude a été réalisée avec le concours financier de l'Agence Française pour la Maîtrise de l'énergie (AFME) et la Compagnie Européenne des Accumulateurs (CEAc).

Références

1. K. SAHL, *Z. Kristallogr.* **132**, 99 (1970).
2. B. F. MENTZEN, A. LATRACH, J. BOUX, ET A. W. HEWATT, *Mater. Res. Bull.* **19**, 543 (1984).
3. K. SAHL, *Z. Kristallogr.* **141**, 145 (1975).
4. B. F. MENTZEN, J. C. VIALA, A. SARTRE, ET J. BOUX, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. III* **293**, 1053 (1981).
5. K. SAHL, *Z. Kristallogr.* **156**, 209 (1981).
6. G. TRIDOT, J. C., BOIVIN, ET D. THOMAS, *J. Therm. Anal.* **1**, 35 (1969).
7. P. BOHER, P. GREGOIRE, P. GARNIER, ET B. F. MENTZEN, soumis à *J. Therm. Anal.* (1985).
8. P. BOHER, J. F. BERAR, B. F. MENTZEN, A. LATRACH, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II*, **298**, 635 (1984).
9. B. F. MENTZEN, A. LATRACH, J. BOUX, P. BOHER, ET P. GARNIER, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 925 (1984).
10. J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **13**, 201 (1980).
11. D. WEIGEL, T. BEGUEMSI, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *J. Solid State Chem.* **23**, 241 (1978).
12. M. SPIEB ET R. GRUEHN, *Z. Naturforsch. B* **34**, 431 (1979).
13. K. SAHL, *Bertr. Mineral Petrogr.* **9**, 111 (1963).
14. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **11**, 1711 (1972).