

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME PbO—PbSO<sub>4</sub>

G. TRIDOT, J. C. BOIVIN et D. THOMAS

*Laboratoire de Méthodologie et Mesures Physiques et Laboratoire de Cristalochimie  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Annappes, France*

(Reçu le 28 décembre 1968)

The behaviour of the system PbO—PbSO<sub>4</sub> was studied between 400 and 900°. Three basic sulphates could be identified by X-ray diffractometry namely: PbO · PbSO<sub>4</sub>; 2 PbO · PbSO<sub>4</sub> and 4 PbO · PbSO<sub>4</sub>.

Differential thermal analysis of the dibasic sulphate Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> has shown that the  $\alpha$ -modification which is stable at lower temperatures, transforms into a  $\beta$ -form at 450°. The latter is an unstable modification which gradually decomposes to form mono- and tetrabasic sulphates. These compounds form dibasic sulphate again at about 620°.

The  $\alpha$ -modification is monoclinic ( $a = 7.814 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.035 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.64^\circ$ ,  $Z = 2$ , symmetry groups  $P2_1$  or  $P2_1/m$ ). The  $\beta$ -form could be characterized at a higher temperature by radiocrystallographic analysis.

Le système PbO—PbSO<sub>4</sub> a déjà donné lieu à de nombreux travaux qui ont montré l'existence de plusieurs sulfates basiques.

En raison des divergences notables sur certains points fondamentaux (domaine de stabilité, nature des transformations, aspect des clichés de rayons X de ces composés) il nous a paru intéressant de reprendre cette étude par analyse thermique différentielle, analyse radiocrystallographique et diffraction à haute température.

### I — Rappel bibliographique

D'après Lander [1] il existe dans le système plomb-soufre-oxygène, au-dessus de 210° C, trois composés: sulfates monobasique, dibasique et tétrabasique. Ce résultat est confirmé par Esdaile [2] Margulis et Kopylov [3] Mrgudich et Schieltz [4] ne signalent pas l'existence du sulfate monobasique, bien que cette variété existe dans la nature sous le nom de lanarkite.

### II — Etude du système plomb-soufre-oxygène

Elle a été réalisée en chauffant des mélanges de sulfate de plomb PbSO<sub>4</sub> et d'oxyde de plomb PbO à des températures comprises entre 400 et 900°. Au-delà de 750° la volatilisation de l'oxyde de plomb devient importante et il est difficile

de tirer des conclusions quantitatives. Il est alors nécessaire de travailler par comparaison avec les résultats obtenus à des températures inférieures.

Cette étude permet de vérifier l'existence de trois composés:

- sulfate monobasique      PbO — PbSO<sub>4</sub> ou Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>
- sulfate dibasique        2PbO — PbSO<sub>4</sub> ou Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub>
- sulfate tétrabasique    4PbO — PbSO<sub>4</sub> ou Pb<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>

En accord avec la majorité des auteurs le sulfate tribasique 3 PbO, PbSO<sub>4</sub> n'a pu être mis en évidence dans ce domaine de température.

Les clichés de diffraction X réalisés à l'aide du rayonnement K  $\alpha$  du cuivre sont consignés dans les tableaux suivants. Ils sont comparés à ceux donnés par Esdaile qui sont les plus récents à notre connaissance.

#### *Sulfate monobasique PbO, PbSO<sub>4</sub>*

En dehors de celles qui sont répertoriées ici, Esdaile signale la présence d'une raie à  $2\theta = 27.45^\circ$ , que nous n'avons pas retrouvée dans nos clichés. D'une manière générale, les raies ne figurant pas dans le cliché du sulfate monobasique d'Esdaile sont faibles. Cependant, il existe de grosses différences dans les intensités. Parmi les différences les plus nettes, il faut noter les raies situées à  $2\theta = 20.10^\circ$ ;  $2\theta = 40.25^\circ$ ;  $2\theta = 49.65^\circ$  que nous avons estimées fortes. Par ailleurs, la raie

Tableau 1  
Spectre du sulfate monobasique

$2\theta$	I <sub>obs</sub>	I <sub>Esdaile</sub>	d	$2\theta$	I <sub>obs</sub>	I <sub>Esdaile</sub>	d
13.95	M	f	6.34	40.00	M	f	2.252
14.35	M	f	6.17	40.25	F	f	2.239
15.00	M	f	5.90	40.80	f	—	2.210
17.10	f	—	5.18	41.50	f	f	2.174
20.10	F	f	4.41	42.00	f	—	2.149
24.10	M	f	3.69	43.00	f	—	2.102
25.50	M	f	3.49	44.25	M	M	2.045
26.85	T F	F	3.32	44.65	F	—	2.028
28.25	M	f	3.16	46.50	M	f	1.951
30.50	T F	T F	2.93	48.00	M	f	1.894
31.75	T F	M	2.81	49.65	F	f	1.835
34.75	f	—	2.58	50.00	f	—	1.823
34.85	f	—	2.57	50.75	f	—	1.797
35.05	f	—	2.557	51.75	f	f	1.765
36.65	M	f	2.449	52.50	f	—	1.741
37.26	M	f	2.412	53.25	M	f	1.719
37.80	f	—	2.378	53.60	f	—	1.711
38.80	M	f	2.319				

à  $2\theta = 44.65^\circ$  n'est pas signalée par Esdaile. Elle ne peut être confondue avec la raie équivalente du sulfate PbSO<sub>4</sub> car les raies d'intensité supérieure de ce dernier composé ne s'y trouvent pas simultanément. Signalons enfin que l'étude de la structure de PbO, PbSO<sub>4</sub> a été réalisée par Binnie [5].

*Sulfate dibasique* 2PbO, PbSO<sub>4</sub>

Il a été possible de préparer des monocristaux de ce produit. Ce sont de petites aiguilles en forme de fer de lance. L'étude de ces cristaux par la méthode de Laue en retour montre l'existence d'un seul axe binaire qui conduit à attribuer à la maille une symétrie monoclinique. Les diagrammes de Weissenberg, effectués autour de cet axe, mettent en évidence un macle se traduisant sur les clichés par la coexistence de deux systèmes de taches. Le macle s'effectue par symétrie par rapport au plan 1 0 1. Les paramètres obtenus après étalonnage du film à l'aide du chlorure de sodium valent :

$$a = 7.814 \text{ \AA} \quad b = 5.803 \text{ \AA} \quad c = 8.035 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102.64^\circ$$

Tableau 2

Spectre de basse température du sulfate dibasique

$2\theta$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{Esdaile}}$	d	h k l	$2\theta$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{Esdaile}}$	d
11.25	F	M	7.86	0 0 $\bar{1}$	40.38	f	f	2.232
15.02	M	M	5.89	1 0 $\bar{1}$	40.87	f	—	2.206
18.63	f	f	4.76	1 0 1	42.28	f	—	2.136
19.87	f	f	4.46	1 1 0	42.58	f	—	2.121
21.43	f	—	4.14	1 1 $\bar{1}$	43.58	M	—	2.075
23.43	M	M f	3.79	1 0 $\bar{2}$	43.78	M	M f	2.066
24.25	M	—	3.67	1 1 1	46.07	F	M f	1.968
25.40	M	M f	3.50	2 0 0	47.90	M	f	1.897
				2 0 $\bar{1}$	49.60	M	—	1.836
27.32	T F	F	3.26	0 1 $\bar{2}$	49.85	F	M f	1.828
28.05	f	—	3.19	1 1 $\bar{2}$	50.80	M	M	1.796
29.82	T F	T F	2.99	2 1 0	52.80	F	f	1.732
				2 0 $\bar{1}$	54.25	F	M f	1.689
				2 1 $\bar{1}$	56.48	f	—	1.628
30.23	F	F	2.95	2 0 2	58.48	M	f	1.577
30.90	F	F	2.89	0 2 0	58.87	M	M f	1.567
32.95	M	—	2.716	0 2 1	60.63	M	M f	1.526
37.53	M	—	2.394	2 0 $\bar{2}$	61.25	M	f	1.512
				3 0 $\bar{1}$				
37.78	M	M	2.379	0 1 $\bar{3}$				
38.15	M	M	2.357	2 0 3				
				3 0 0				
39.15	M	M f	2.299	1 2 $\bar{2}$				

La densité mesurée ( $d = 7.08$ ) indique la présence de deux molécules par maille (densité calculée 6.98).

L'étude des différentes strates du réseau réciproque, montre qu'il n'existe aucune extinction spécifique autre que  $OkO$  avec  $k$  impair.

Les groupes de symétrie possibles sont donc  $P 2_1$  ou  $P 2_1/m$

L'existence permanente du macie a empêché les mesures d'intensité nécessaires à la détermination de la structure. L'indexation du cliché de poudre de ce composé est reproduite dans le tableau 2. Le cliché trouvé est proche de celui donné par Esdaile. Il faut toutefois noter la présence de quelques raies supplémentaires non signalées par ce dernier. Par contre certaines réflexions annoncées sont absentes ( $2\theta = 14.09^\circ$ ;  $2\theta = 33.43^\circ$ ;  $2\theta = 52.40^\circ$ ). La première peut être attribuée soit au sulfate monobasique soit au sulfate tétrabasique. Elle ne serait d'ailleurs pas indexable dans le système cristallin décrit.

#### *Sulfate tétrabasique* $4PbO, PbSO_4$

Le cliché de diffraction X trouvé est reproduit dans le tableau 3.

Les différences sont cette fois très importantes car Esdaile ne signale que les raies très fortes. Le cliché que nous proposons se rapproche beaucoup plus de celui de la Shell Company bien que dans ce cas aussi il manque de nombreuses raies d'intensité non négligeable.

### III — Température et vitesse de formation des différents sulfates basiques

D'une manière générale la vitesse de formation n'est appréciable qu'au-dessus de  $400^\circ$ . Toutefois, dans le cas du sulfate dibasique il est nécessaire de dépasser la température de  $620^\circ$ .

Par chauffage à  $600^\circ$  d'un mélange contenant 50% d'oxyde de plomb et 50% de sulfate de plomb, il y a d'abord formation de sulfate monobasique puis de sulfate tétrabasique comme l'indique le cliché de diffraction X du mélange trempé.

Au bout de quelques minutes de chauffage à  $700^\circ$  apparaissent le sulfate monobasique puis le sulfate dibasique. Si  $v_1, v_2, v_3$  désignent les vitesses de formation de  $Pb_2SO_5, Pb_3SO_6$  et  $Pb_5SO_8$  il est possible de les classer comme suit  $v_1 > v_2 > v_3$ . Néanmoins, ces vitesses sont trop faibles pour que le phénomène de formation soit visible par analyse thermique différentielle.

### IV — Evolution thermique

#### *Le sulfate de plomb* $PbSO_4$

Comme l'indique la littérature, il subit une transformation allotropique à  $840^\circ$ , facilement mise en évidence par A.T.D. Les essais de trempe, même très

énergiques, ne permettent pas de conserver la forme cristalline de haute température.

L'étude à la chambre de diffraction haute température ne donne pas de meilleurs résultats: le produit déposé en couche mince sur une plaque de platine chauffante se décompose très rapidement dès 760° alors que l'analyse thermogravimétrique indique que PbSO<sub>4</sub> est stable jusque 1050°.

Tableau 3  
Spectre du sulfate tétrabasique

2 $\theta$	I <sub>obs</sub>	I <sub>Esdalle</sub>	d	2 $\theta$	I <sub>obs</sub>	I <sub>Esdalle</sub>	d
10.75	M	M	8.22	41.10	f	—	2.194
12.10	M f	—	7.30	41.35	f	—	2.182
14.25	M f	M f	6.21	42.25	f	—	2.137
15.35	M f	—	5.77	42.75	f	—	2.113
16.35	M f	—	5.42	43.00	f	—	2.102
17.25	f	—	5.14	44.00	f	—	2.056
19.85	f	—	4.47	44.25	f	f	2.045
20.85	M f	—	4.26	44.60	f	—	2.030
24.75	f	—	3.59	45.35	f	—	1.998
25.00	f	—	3.56	46.25	T F	f	1.961
25.60	f	—	3.48	46.85	T F	M	1.937
26.00	f	—	3.42	47.60	f	—	1.909
26.85	f	—	3.32	47.85	f	—	1.899
27.10	f	—	3.29	48.60	f	—	1.872
27.75	T F	T F	3.21	49.10	f	—	1.854
28.75	T F	M f	3.10	49.25	M	—	1.849
29.25	T F	M f	3.05	50.10	f	—	1.819
29.75	f	—	3.00	50.25	F	—	1.814
30.25	f	—	2.95	50.75	f	—	1.797
30.50	f	—	2.93	51.35	M	—	1.778
30.65	f	—	2.91	52.25	f	—	1.749
31.10	T F	M f	2.87	52.75	f	—	1.733
33.75	T F	M f	2.653	53.50	F	f	1.711
34.50	f	—	2.597	53.75	F	—	1.704
35.00	f	—	2.561	54.75	F	f	1.675
35.10	f	—	2.554	55.30	f	—	1.660
36.60	f	—	2.453	55.85	F	f	1.645
36.75	f	—	2.443	56.20	F	f	1.635
38.00	f	—	2.366	56.75	f	—	1.621
38.50	f	—	2.336	57.35	F	f	1.605
38.75	f	—	2.322	58.10	F	f	1.586
39.00	f	—	2.307	58.75	F	—	1.570
39.25	f	—	2.393	59.25	f	—	1.558
40.10	f	—	2.247	59.75	M	—	1.546
40.35	f	—	2.233	59.85	f	—	1.544
40.85	f	—	2.207	60.85	M	—	1.521

La décomposition de la forme de basse température entraîne la formation, dans une première étape, du sulfate monobasique qui se décompose à son tour en sulfate dibasique. Ce dernier cristallise en forme d'aiguilles perpendiculairement à la plaque chauffante. L'orientation préférentielle de l'échantillon interdit alors l'obtention du diagramme de poudre. Par refroidissement, broyage et analyse radiocristallographique, on retrouve le spectre du sulfate dibasique.

Les cristaux formés étant dans leur plus grande partie à une température très inférieure à celle de la plaque, la décomposition s'arrête à ce stade.

#### *Le sulfate monobasique*

L'étude par A.T.D. n'a révélé aucune transformation entre la température ambiante et la fusion située vers 960°.

#### *Le sulfate dibasique*

Les divergences sont nombreuses quant à l'évolution thermique de ce composé. Selon Lander [1] il se dédouble en sulfates monobasique et tétrabasique à 450°. Kellog et Basu [6] situent la décomposition à 616°. Pour Margulis et Kopylov [3] elle intervient au chauffage au-dessus de 932° et au refroidissement au-dessous de 450°. Pour Esdaile, la présence d'un pic à 450° est attribuable à une transformation allotropique du sulfate dibasique métastable au-dessous de 631°. Cet auteur n'a pas pu mettre en évidence le changement de forme à 450°, la décomposition en Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> et Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub> étant très rapide. Il a cependant observé la décomposition pour des mélanges comprenant de 50 à 80% en moles de PbO. D'après Schenck et Rassbach [4] elle est visible entre 51 et 89% et pour Jaeger et Germs [8] entre 50 et 75% de PbO en donnant les sulfates monobasique et tribasique. Cette dernière hypothèse est difficile à retenir, tous les travaux s'accordant à montrer l'instabilité du sulfate tribasique à ces températures.

a) *Etude par A.T.D.* Afin de préciser la nature des transformations affectant le sulfate dibasique nous avons effectué une étude complète par A.T.D.

Le chauffage de 2PbO, PbSO<sub>4</sub> préparé à 700° et trempé, met en évidence un pic endothermique situé à 450°. Un refroidissement rapide (300°/heure) depuis 700° montre que ce pic est réversible (fig. 1, a<sub>1</sub> et b<sub>1</sub>). Par contre si la température est maintenue quelques minutes à 600° le pic disparaît lors de la descente (fig. 1, c<sub>1</sub> et d<sub>1</sub>). Il est alors possible de le faire réapparaître en chauffant de nouveau jusque 700° C et en refroidissant rapidement (fig. 1, e et f).

L'étude du sulfate dibasique "préparé" à 600° confirme ces résultats. Comme il est facile de le prévoir il n'existe pas de pic lors d'un premier chauffage (fig. 1, a<sub>2</sub>) mais il présente la transformation au refroidissement si un palier de température a été réalisé à 700° (fig. 1, b<sub>2</sub>). Il est toujours présent à la montée et à la descente si un nouveau cycle est effectué jusque 700° (fig. 1, c<sub>2</sub> et d<sub>2</sub>) mais disparaît au refroidissement si le cycle ne va que jusque 600° C (fig. 1, e<sub>2</sub> et f<sub>2</sub>).

L'interprétation de ces résultats permet d'affirmer:

- que la présence du pic est liée à l'existence d'une forme de haute température.
- que cette forme se décompose au-dessous d'une température située entre  $600$  et  $700^\circ$  et assez lentement.
- qu'au cours du refroidissement elle se transforme en une forme stable à la température ambiante.

Divers cycles de chauffage permettent de situer cette décomposition à  $620^\circ$ . Les produits obtenus sont caractérisés par leur spectre de diffraction X. Il s'agit des sulfates monobasique et tétrabasique.

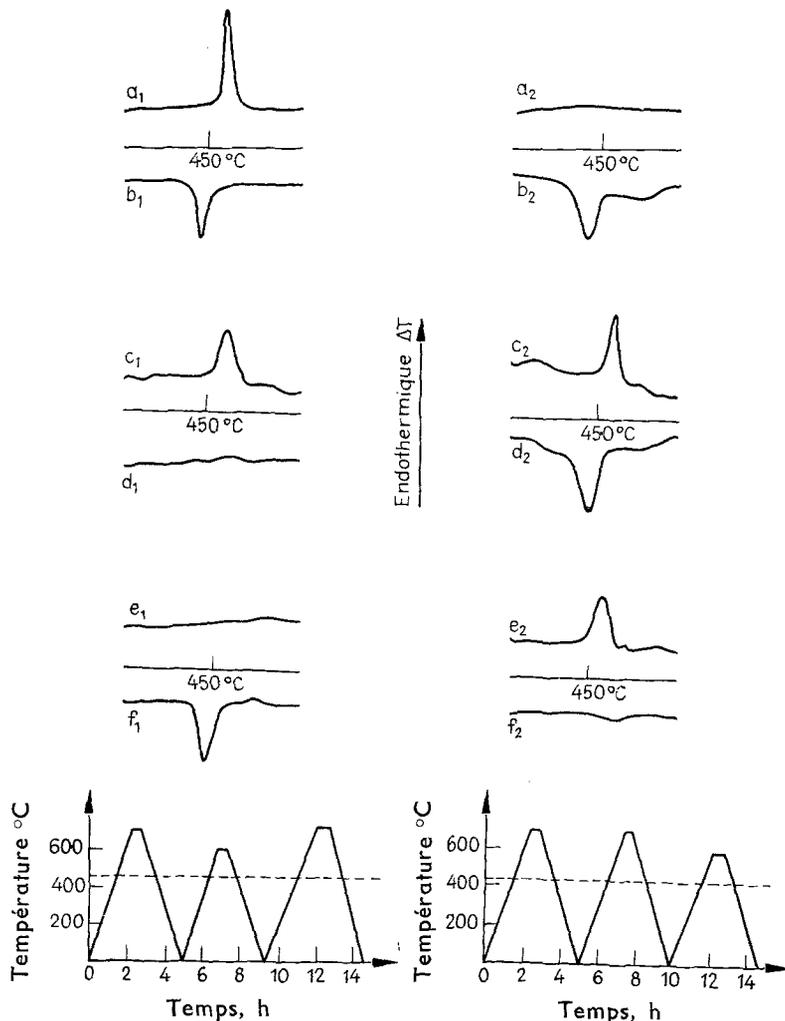


Figure 1. Courbes d'analyse thermique différentielle et allure des programmes de chauffe

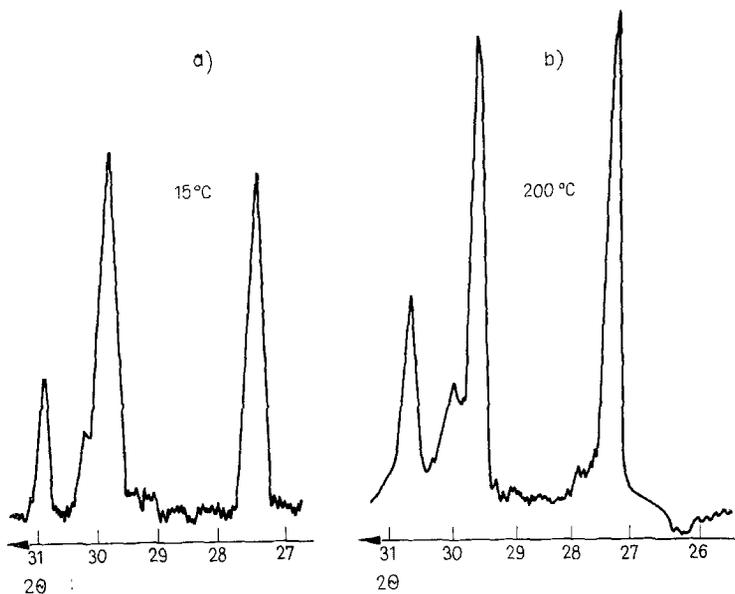


Figure 2. Spectres de diffraction X du sulfate dibasique en fonction de la température

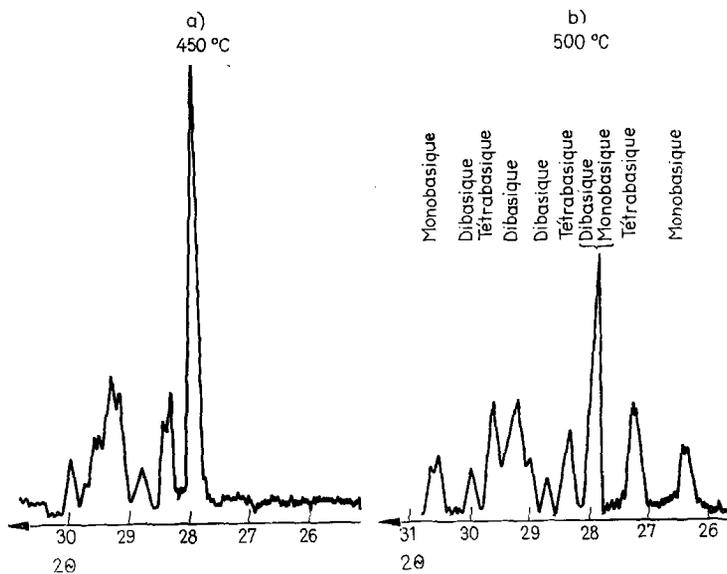


Figure 3. Allure du spectre à 450° et 500°

b) *Etude à la chambre de diffraction haute température* [9]. Elle a permis de vérifier et de préciser les résultats acquis par A.T.D. L'évolution du sulfate dibasique est suivie au cours d'une montée en température de 15 à 650°. A 15° le spectre est celui du sulfate dibasique, déjà connu (fig. 2, a). A 200° le spectre ne subit aucune évolution sensible (fig. 2, b). A 450°, la transformation allotropique a lieu, et peut être mise en évidence si le produit de départ est bien cristallisé (fig. 3, a). Dans le cas contraire, la décomposition commence pratiquement simultanément. A 500° l'intensité des raies de  $2PbO, PbSO_4$  diminue rapidement tandis qu'apparaissent les spectres des sulfates monobasique et tétrabasique (fig. 3, b). A 650°

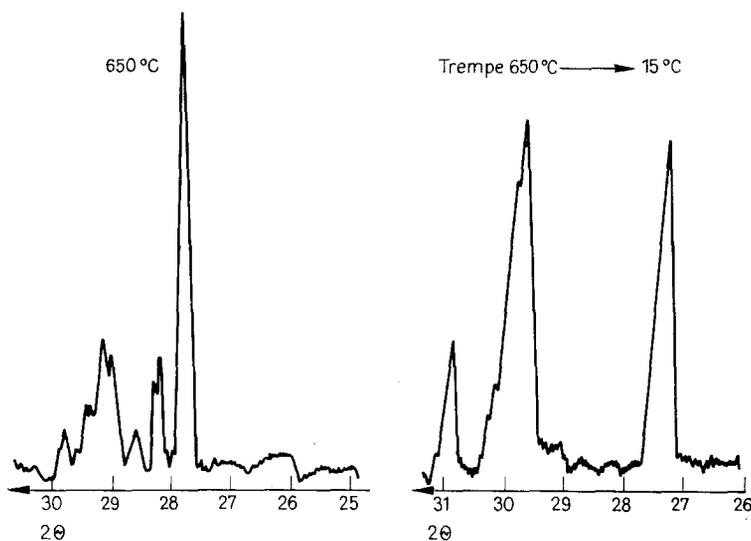


Figure 4. Spectres à 650° et après trempe

c'est le phénomène inverse qui se produit et les raies de la forme de haute température réapparaissent (fig. 4, a). Une trempe effectuée à ce stade donne un produit dont le spectre est celui de la forme de basse température du sulfate dibasique (fig. 4, b).

L'évolution en fonction du temps à 500° est mise en évidence sur la figure 5. Si le chauffage est poursuivi jusque 650°, le spectre de la forme haute température apparaît puis, après trempe, celui de la forme de basse température.

*Interprétation:* La forme de  $2PbO, PbSO_4$  connue jusqu'ici est la forme stable au-dessous de 450°. Elle se transforme ensuite en une variété de haute température dont l'enthalpie libre est positive et qui est instable: elle se décompose aussitôt. Si le produit est bien cristallisé la décomposition est cinétiquement lente et il est alors possible de voir la transformation à la chambre de diffraction. En pour-

suitant le chauffage le  $\Delta G$  devient négatif et la forme allotropique de haute température devient stable. Ce phénomène a lieu à 620°.

Comme le montre la figure 5 il ne nous a pas été possible de tremper cette forme.

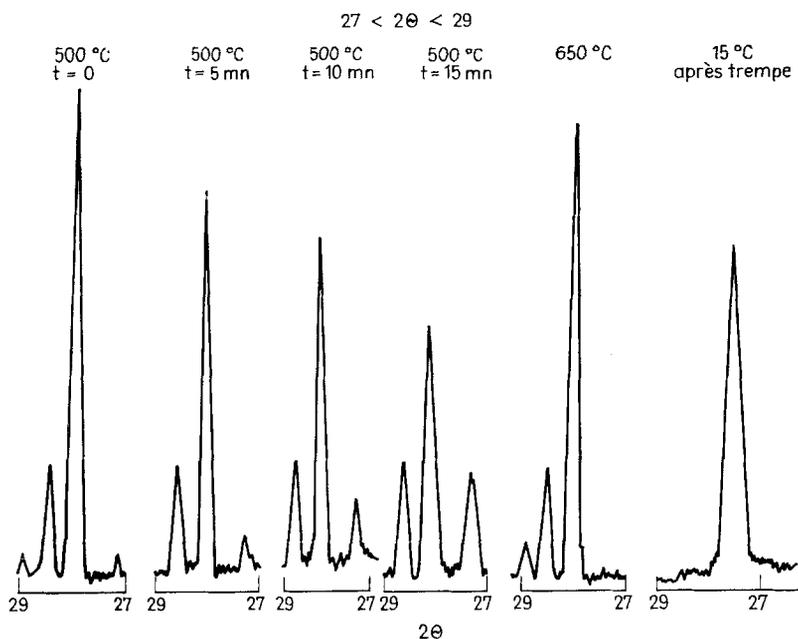


Figure 5. Evolution du spectre à 500° en fonction du temps

c) *Spectre de diffraction X de la forme de haute température.* L'étude précédente a permis de déterminer l'allure du spectre de poudre à 650° pour la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre.

Tableau 4

Spectre de haute température du sulfate dibasique

$2\theta$	I obs	d	$2\theta$	I obs	d
14.00	M	6.32	29.10	F	3.07
14.40	F	6.15	29.30	F	3.05
14.60	F	6.06	29.50	M	3.03
14.75	M	6.00	29.75	f	3.01
18.70	f	4.74	33.00	f	2.71
20.75	f	4.28	37.10	f	2.42
27.80	T F	3.20	38.30	f	2.35
28.25	M	3.16	41.40	f	2.18
28.60	f	3.12	42.30	f	2.13

### *Le sulfate tétrabasique*

D'après Margulis [3] il se décompose à 800°. L'analyse thermique différentielle met en évidence deux pics réversibles. Le premier situé à 840°, peut être associé à une transformation allotropique. Le second à 920° caractérise la fusion. Au refroidissement il se produit toujours une surfusion importante. Des divergences existent encore sur la nature de la maille du sulfate tétrabasique mais il n'a pas été possible de préparer des monocristaux exploitables.

### V — Conclusion

L'étude du système PbO—PbSO<sub>4</sub> a permis de confirmer l'existence de trois sulfates basiques dans le domaine compris entre 400 et 900° : Pb<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub>, Pb<sub>5</sub>SO<sub>8</sub> caractérisés par leurs spectres de diffraction X, et d'envisager leur évolution thermique en utilisant des techniques appropriées (Analyse thermique différentielle, chambre de diffraction haute température).

Elle a montré que la forme  $\alpha$  de basse température du sulfate de plomb dibasique 2PbO, PbSO<sub>4</sub> se transforme à 450° en une variété  $\beta$  de haute température. La forme  $\beta$  instable à cette température conduit par décomposition progressive aux sulfates monobasique et tétrabasique qui se recombinaient dès 620° pour aboutir à nouveau à la forme de haute température.

La variété de basse température est monoclinique ( $a = 7.814 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.035 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.64^\circ$ ,  $Z = 2$ , groupes de symétrie  $P 2_1$  ou  $P 2_1/m$ ). La forme  $\beta$  est caractérisée par son spectre réalisé à la chambre de diffraction X à 650°.

### Bibliographie

1. J. J. LANDER, *Electrochem. Soc.*, 95 (1949) 174.
2. J. D. ESDAILE, *Electrochem. Soc.*, V, 113 (1966) 71.
3. MARGULIS et KOPYLOV, *Zh. Neorgan. Khim.*, 9 (1964) 763.
4. C. MRGUDICH et SCHIELTZ, *Z. Anorg. Chem.*, 229 (1926) 407.
5. BINNIE, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 471.
6. KELLOG et BASU, *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960) 70.
7. SCHENK et RASSBACH, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, 41 (1908) 2917.
8. F. M. JAEGER et H. C. GERMS, *Z. Anorg. Chem.* 119 (1921) 145.
9. J. M. LEROY, D. THOMAS, J. TUDO et G. TRIDOT, *Chim. Anal.*, 49 (1967) 415.

RÉSUMÉ. Les auteurs étudient le système PbO—PbSO<sub>4</sub> entre 400 et 900°. Trois sulfates basiques sont mis en évidence et caractérisés par leur spectre de diffraction X: PbO, PbSO<sub>4</sub>; 2PbO, PbSO<sub>4</sub> et 4PbO, PbSO<sub>4</sub>.

L'analyse thermique différentielle effectuée sur le sulfate dibasique Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> montre que la forme  $\alpha$  de basse température se transforme à 450° en une forme  $\beta$ . Cette variété instable à cette température se décompose progressivement en sulfates mono et tétrabasique. Ces derniers se recombinaient vers 620° pour redonner le sulfate dibasique  $\beta$ .

La forme  $\alpha$  est monoclinique ( $a = 7.814 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.035 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.64^\circ$ ,  $Z = 2$ , groupe de symétrie  $P 2_1$  ou  $P 2_1/m$ ). L'analyse radiocristallographique à haute température a permis de caractériser la forme  $\beta$ .

ZUSAMMENFASSUNG. Es wurde das Verhalten des Systems PbO—PbSO<sub>4</sub> zwischen 400 und 900° untersucht. Drei basische Sulfate konnten durch Röntgen-Diffraktion identifiziert werden: PbO, PbSO<sub>4</sub>; 2PbO, PbSO<sub>4</sub> und 4PbO, PbSO<sub>4</sub>.

Die Differentialthermoanalyse des zweibasischen Sulfats Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub> zeigte, daß die bei niedriger Temperatur stabile  $\alpha$ -Modifikation bei 450° in eine  $\beta$ -Form übergeht. Diese ist eine un stabile Modifikation, die sich sukzessiv in mono- und tetrabasische Sulfate zersetzt. Letztere bilden gegen 620° erneut das dibasische Sulfat  $\beta$ .

Die  $\alpha$ -Modifikation ist monoklin ( $a = 7.814 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.035 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.64^\circ$ ,  $Z = 2$ , Symmetriegruppe  $P 2_1$  oder  $P 2_1/m$ ). Durch radiokristallographische Analyse konnte auch die  $\beta$ -Form bei hoher Temperatur charakterisiert werden.

Резюме. — Исследовалось поведение системы PbO — PbSO<sub>4</sub> в области температур 400—900° по методу дифракции рентгеновских лучей. Идентифицировано три основных сульфата свинца PbO . PbSO<sub>4</sub>, 2PbO . PbSO<sub>4</sub> и 4PbO . PbSO<sub>4</sub>. Приведены результаты дифференциального термического анализа (ДТА) двуосновного сульфата свинца Pb<sub>3</sub>SO<sub>6</sub>. По результатам анализа видно, что  $\alpha$ -модификация, устойчивая при низких температурах, превращается при температуре 450° в  $\alpha$ -форму. Так как  $\beta$ -форма не устойчива, то она постепенно разлагается на одноосновной и четырехосновной сульфаты. Из них образуется снова двуосновной сульфат при температуре 620°.  $\alpha$ -форма кристаллизуется в моноклинной системе ( $a = 7.814 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.035 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.64^\circ$ ).  $\beta$ -форма характеризуется рентгеновским анализом кристаллов при высоких температурах.