



HAL
open science

Le système plomb-oxygène-potassium

Claude Fouassier

► **To cite this version:**

Claude Fouassier. Le système plomb-oxygène-potassium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1967. Français. NNT : 1967BORUS206 . tel-00620074

HAL Id: tel-00620074

<https://theses.hal.science/tel-00620074>

Submitted on 7 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

No d'ordre : 206

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude FOUASSIER

INGÉNIEUR E. N. S. C. B.

1^{re} Thèse - Le système plomb-oxygène-potassium.

2^e Thèse - Propositions données par la Faculté.

soutenues le 27 octobre 1967, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président</i>
J. HOARAU	} <i>Examineurs</i>
R. COLLONGUES.....	
J. STÖCKER.....	

— 1967 —

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

=====

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
M ^{le} JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	

Professeurs

M. GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale
M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Biologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie

M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU -
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME	Botanique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. DESCHAMPS	Chimie -C.S.U. de PAU-
M. HOARAU	Chimie physique
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. MARCHAND	Chimie
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie

Mme AMICE	Calcul infinitésimal
M. ROCH	Physique
M. BLONDEL	Mathématiques
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. SOURISSEAU	Chimie
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. MAYER	Physique - C.S. U. de PAU -
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle LAFFITTE	Physique
M. LOCHET	Physique
M. VALADE	Chimie organique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. CLIN	Géologie
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BONASTRE	Chimie - C.S. U. de PAU -
M. BARETS	Biologie animale
M. GROMB	Chimie - C.S. U. de PAU -
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. HARDY	Chimie
M. BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de PAU -
Mme VINH MAU	Physique théorique
M. BOUSSEAU	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M. DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU -
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
Mle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
Mme LEHMANN	Calcul des probabilités
M. LEHMANN	Mathématiques
M. BERNET	Botanique
M. BABIN	Physique - C.S.U. de PAU -
Mle GUERIN	Physique théorique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques -C.S.U. de PAU-
M. N. . .	Physique
M. N. . .	Chimie

Conseiller Administratif

M. LLORENS

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de ma profonde reconnaissance

A mes parents,

A ma femme,

A mon fils,

Témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, associé au C. N. R. S., sous la direction de Monsieur le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail et les conseils qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur HOARAU, Monsieur le Professeur COLLONGUES et Monsieur STÖCKER, Directeur Adjoint de l'Institut des matériaux de réacteur de JULICH, ont bien voulu nous faire l'honneur de constituer notre Jury de thèse ; nous les en remercions bien vivement.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur TOURNOUX qui nous initia à la recherche.

Nous voulons également remercier toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit d'amicale entraide dont elle a toujours fait preuve à notre égard.

LE SYSTEME

PLOMB - OXYGENE - POTASSIUM

LE SYSTEME $PbO_2 - K_2O$

1) ACTION DE K_2O sur PbO_2

A - PRODUITS DE DEPART

B - PROCESSUS DE PREPARATION

C - IDENTIFICATION DES PHASES OBTENUES

D - AUTRES MODES DE PREPARATION ET ETUDE DES PHASES OBTENUES

- a) L'orthoplombate de potassium K_4PbO_4
=====
- b) Le métaplombate de potassium K_2PbO_3
=====
- c) Le diplombate de potassium $K_2Pb_2O_5$
=====
- d) Le triplombate de potassium $K_2Pb_3O_7$
=====

2) LA THERMOLYSE DE L'HEXAHYDROXOPLOMBATE DE POTASSIUM

A - VITESSES DE CHAUFFE COMPRISES ENTRE 10 ET 100° / HEURE

B - VITESSES DE CHAUFFE COMPRISES ENTRE 100 ET 250° / HEURE

C - VITESSES DE CHAUFFE SUPERIEURES A 250° / HEURE

LE SYSTEME $PbO - K_2O$

1) PREPARATION

2) ETUDE DES PHASES OBTENUES

- A - PLOMBITES RICHES EN POTASSIUM : K_4PbO_3 , $K_6Pb_2O_5$ et K_2PbO_2
- B - $K_2Pb_2O_3$

- III -

LE SYSTEME PbO_2 - PbO - K_2O

1) ACTION DE K_2O SUR LE MELANGE DES OXYDES PbO_2 et PbO

2) ETUDE DU SYSTEME PLOMB-OXYGENE-POTASSIUM SOUS PRESSION D'OXYGENE

D'UNE ATMOSPHERE

A - ENTRE 620 et 655° C

B - ENTRE 655 et 670° C

C - AU-DESSUS DE 670° C

3) ETUDE DES COMPOSES OXYGENES MIXTES OBTENUS

A - KPbO_2

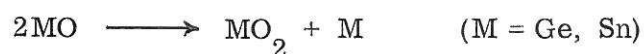
B - $\text{K}_4\text{Pb}_5\text{O}_{10}$ ET $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$

- IV -

CONCLUSIONS

Le plomb se distingue de ses homologues de la colonne IV B par une moindre stabilité des composés de degré d'oxydation 4 +, la stabilité des composés de degré 2 + s'accroissant simultanément.

C'est ainsi que les oxydes tétravalents du germanium et de l'étain possèdent une très grande stabilité thermique (GeO_2 et SnO_2 ne se décomposent qu'au-dessus de 2 000° C), tandis que les oxydes divalents se dismutent sous l'action de la chaleur dès 500 et 370° C respectivement, suivant la réaction :



L'oxyde de plomb tétravalent est beaucoup moins stable au contraire que l'oxyde divalent : PbO_2 commence à perdre de l'oxygène dès 400° C, PbO ne se dissocie qu'en phase vapeur.

Les facteurs qui régissent la stabilité de ces oxydes sont encore relativement mal connus. Les potentiels d'ionisation, qui concernent, il est vrai, les atomes isolés, ne rendent pas compte de ces différences de comportement :

	Somme des deux premiers potentiels d'ionisation (en e. v.)	Somme des quatre premiers potentiels d'ionisation (en e. v.)
Ge	15,86	45,5
Sn	14,50	39,4
Pb	14,96	42,1

La couche périphérique du plomb possède à l'état fondamental la structure $6s^2 p^2$. Pour traduire la résistance que manifestent les électrons $6s^2$ à participer à une liaison, on les désigne souvent depuis N. V. SIDGWICK (1) par le terme de "doublet inerte". On admet que l'inertie chimique des électrons $6s^2$ est due à un recouvrement relativement important de leur orbitale et d'autres plus profondes, l'orbitale 5 d en particulier ; ce recouvrement entraînerait pour les électrons concernés un affaiblissement de l'effet-écran, il en résulterait une tendance d'autant plus marquée pour les électrons $6s^2$ à rester liés au noyau. Cette propriété est commune d'ailleurs aux éléments voisins du plomb dans la classification périodique : le mercure (couche périphérique : $6s^2$) est difficile à oxyder ; les degrés d'oxydation prédominants du thallium ($6s^2 p^1$) et du bismuth ($6s^2 p^3$) sont respectivement les degrés 1+ et 3+.

La faible stabilité thermique de PbO_2 et un caractère acide moins marqué que celui de GeO_2 ou de SnO_2 expliquent qu'à la différence des germanates et des stannates, les plombates isolés jusqu'ici étaient peu nombreux. Des plombates alcalino-terreux, d'élaboration plus aisée, ont été préparés : les métaplombates de strontium et de baryum, ainsi que les orthoplombates de calcium, de strontium et de baryum (2). Plus stables que PbO_2 par suite du caractère électropositif des cations, ils ne perdent de l'oxygène qu'au-delà de $800^\circ C$. Un plombate de cuivre Cu_6PbO_8 existe même à l'état naturel (3).

Quelques plombates alcalins ont cependant été signalés ; ce sont pour la plupart des composés hydratés. Ces hydrates ont été préparés par J. FREMY (4), puis P. SEIDEL (5) et étudiés par F. BELLUCCI et N. PARRAVANO (6), qui ont montré que $K_2Pb(OH)_6$ était rhomboédrique et isomorphe de $K_2Sn(OH)_6$. Ces résultats ont été confirmés par R. WERNER (7) et G. CLARK (8). L'existence d'un orthoplombate de potassium que J. MILBAUER (9) affirme avoir préparé par une méthode analogue à celle utilisée par J. FREMY et P. SEIDEL pour l'obtention de $K_2Pb(OH)_6$ semble pour le moins douteuse. Le seul plombate alcalin anhydre connu avec certitude était le métaplombate de sodium, Na_2PbO_3 , préparé par G. GRUBE (10) par déshydratation sous vide de l'hexahydroxoplombate $Na_2Pb(OH)_6$. G. LANG (11) a montré que Na_2PbO_3 existait sous deux formes allotropiques.

Nous avons été amené à étudier le système $PbO_2 - K_2O$, sur lequel n'existait donc pas de données antérieures, dans le cadre d'une étude comparative entreprise depuis quelques années au laboratoire sur les systèmes $MO_2 - K_2O$, dans lesquels l'élément M appartenait aux colonnes IV A ou IV B.

Cette étude a été étendue au degré d'oxydation 2 + du plomb. L'oxyde PbO , de caractère basique bien marqué, réagit aisément avec les oxydes à caractère acide ; les composés obtenus ont fait l'objet de nombreux travaux, car ils possèdent souvent des propriétés ferroélectriques remarquables liées à la polarisabilité de l'ion Pb^{2+} . Mais aucun plombite n'avait été isolé avec certitude. La stabilité du degré d'oxydation 2 + du plomb et le caractère fortement électropositif du potassium qui favorisait la formation de ternaires, nous ont incité cependant à entreprendre dans un second chapitre l'étude du système $PbO - K_2O$.

A la différence également du germanium et de l'étain, le plomb comporte plusieurs oxydes dans lesquels il possède simultanément les degrés d'oxydation 2 + et 4 +. Les deux variétés de l'oxyde PbO_2 présentent des écarts importants à la stoechiométrie ; selon R. WEISS (12) les deux compositions limites de la variété α orthorhombique sont $PbO_{1,85}$ et $PbO_{1,94}$, celles de la variété β quadratique $PbO_{1,875}$ et $PbO_{1,99}$. Chauffé sous courant d'azote à 450° C l'oxyde PbO_2 conduit

au minium Pb_3O_4 . Plusieurs oxydes intermédiaires ont été mis en évidence lors de la décomposition de PbO_2 en Pb_3O_4 . R. FAIVRE, M. SIRAMY, Th. KATZ et R. WEISS (13) (14) (15) ont préparé et étudié une solution solide de compositions limites $\text{PbO}_{1,57}$ et $\text{PbO}_{1,33}$. Dans une étude d'ensemble du système plomb - oxygène effectuée sous pression, W. B. WHITE et R. ROY (16) ont mis en évidence les oxydes de formules suivantes : $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ (monoclinique), Pb_2O_3 (monoclinique), $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ (monoclinique, pseudo-cubique). La décomposition de Pb_3O_4 en PbO s'effectue sans intermédiaires. Aucun écart à la stœchiométrie n'a été décelé ni pour Pb_3O_4 ni pour PbO .

Bien qu'aucun oxyde de ce type n'ait jamais été mis en évidence dans les systèmes ternaires comprenant le plomb et l'oxygène, nous avons entrepris dans la troisième partie de ce travail la recherche systématique d'oxydes doubles de potassium et de plomb dans lesquels ce dernier élément comportait simultanément les états d'oxydation 2 et 4. Quelques mesures physiques devaient nous permettre de vérifier que le degré d'oxydation 3 n'apparaissait dans aucune des phases obtenues : le doublet $6s^2$ est non seulement inerte, mais énergétiquement très stable.

- I -

LE SYSTEME $\text{PbO}_2 - \text{K}_2\text{O}$

Nous avons utilisé diverses méthodes pour la préparation des plombates. L'action de l'oxyde normal de potassium K_2O sur PbO_2 nous a permis tour à tour d'isoler les plombates K_4PbO_4 , K_2PbO_3 , $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ et $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_7$; ces phases ont également été préparées par d'autres méthodes. Un plombate de formule $\text{K}_4\text{Pb}_5\text{O}_{12}$ a été obtenu par thermolyse de l'hexahydroxoplombate de potassium $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$.

Nous avons comparé les stabilités thermiques des phases obtenues et précisé leurs conditions d'interconversion. Les données cristallographiques ont également été établies toutes les fois qu'une isotypie le permettait; leur stabilité thermique relativement faible n'a pas permis de préparer des monocristaux.

1 - ACTION DE K_2O sur PbO_2 -

La faible stabilité thermique de PbO_2 , dont la variété β se dissocie selon R. WEISS et R. FAIVRE (17) dès 400°C excluait l'emploi comme agent d'attaque du nitrate de potassium qui avait été utilisé avec succès par M. TOURNOUX (18) et M. DEVALETTE (19) pour l'obtention de composés riches en K_2O à partir de divers oxydes de type MO_2 (K_4TiO_4 avec TiO_2 , K_4SnO_4 avec SnO_2 , K_2ZrO_3 avec ZrO_2); le nitrate ne réagit en effet avec ces oxydes qu'au-delà de 800°C . Le carbonate de

potassium ne réagit de même avec les oxydes MO_2 qu'au voisinage de son point de fusion ($890^\circ C$). L'emploi de l'oxyde normal de potassium K_2O a permis de surmonter cette difficulté.

A - PRODUITS DE DEPART -

K_2O est préparé selon une méthode décrite par E. RENGADE (20) et mise au point au laboratoire par M. DEVALETTE (21). Le potassium porté à fusion est oxydé par un courant d'oxygène dilué dans l'argon. Le métal en excès est ensuite éliminé par distillation à $320^\circ C$ sous un vide de 10^{-2} à 10^{-3} mm de mercure. L'oxyde de potassium recueilli est conservé en tube scellé de verre. Sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau exige que toutes les manipulations soient effectuées sous atmosphère d'argon en boîte ultra-sèche.

Nous avons étudié l'action de K_2O sur la variété quadratique, de structure rutile, du bioxyde de plomb, $PbO_2 \beta$. L'oxyde de plomb utilisé est un produit MERCK. Il contient moins de 1 % de plomb divalent. Avant l'emploi il est séché à $300^\circ C$ sous courant d'oxygène.

B - PROCESSUS DE PREPARATION -

La grande réactivité de K_2O vis-à-vis de l'alumine et de la silice nous a conduit à placer les oxydes de départ, intimement mélangés, dans des creusets en argent ou en or. Leur protection vis-à-vis de l'air est assurée par des tubes en verre "vycor" scellés sous vide.

La réaction s'amorce à $300^\circ C$. Très exothermique elle porte les produits à une température proche de $1000^\circ C$ pour les mélanges riches en K_2O . Un traitement thermique sous courant d'oxygène est effectué ultérieurement à $500^\circ C$ de manière à éliminer toute trace de plomb divalent.

C - IDENTIFICATION DES PHASES OBTENUES -

L'identification des phases obtenues est effectuée par analyse radio-cristallographique. Les spectres Debye-Scherrer sont établis à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du cuivre. L'intensité des raies est enregistrée à l'aide d'un microdensitomètre Vassy MD3.

La figure 1 représente schématiquement les spectres obtenus pour des rapports molaires initiaux $n = \frac{PbO}{K_2O}$ croissants. Quatre phases nouvelles, pour lesquelles n est respectivement égal à $\frac{1}{2}$, 1, 2 et 3 ont été mises en évidence. Pour des rapports constitutifs plus élevés on décèle dans les spectres X le minimum provenant de la décomposition du bioxyde de plomb en excès.

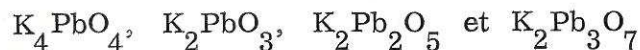
La composition des diverses phases ternaires obtenues est contrôlée par analyse chimique.

Le potassium est dosé acidimétriquement après hydrolyse, le plomb total sous forme de sulfate dans une même prise d'essai. La teneur en plomb tétravalent est déterminée sur une seconde prise d'essai : le plomb est réduit par l'acide oxalique et l'excès d'acide est titré au permanganate. Le taux de plomb divalent s'en déduit par différence. De très faibles teneurs en plomb divalent peuvent être décelées par lavage par une solution d'acide acétique qui dissout les ions Pb^{2+} ; après filtration de l'oxyde de plomb tétravalent hydraté obtenu, on précipite le plomb divalent sous forme de chromate par addition de bichromate de potassium.

Le taux en oxygène présent est déterminé par différence.

Les résultats de l'analyse chimique rassemblés au tableau I montrent qu'aucune perte en K_2O par volatilisation lors des réactions de préparation ne peut être mise en évidence. Aucune trace de plomb divalent n'a d'autre part pu être décelée.

Les quatre phases obtenues correspondent donc effectivement aux formules mises en évidence par voie radiocristallographique :



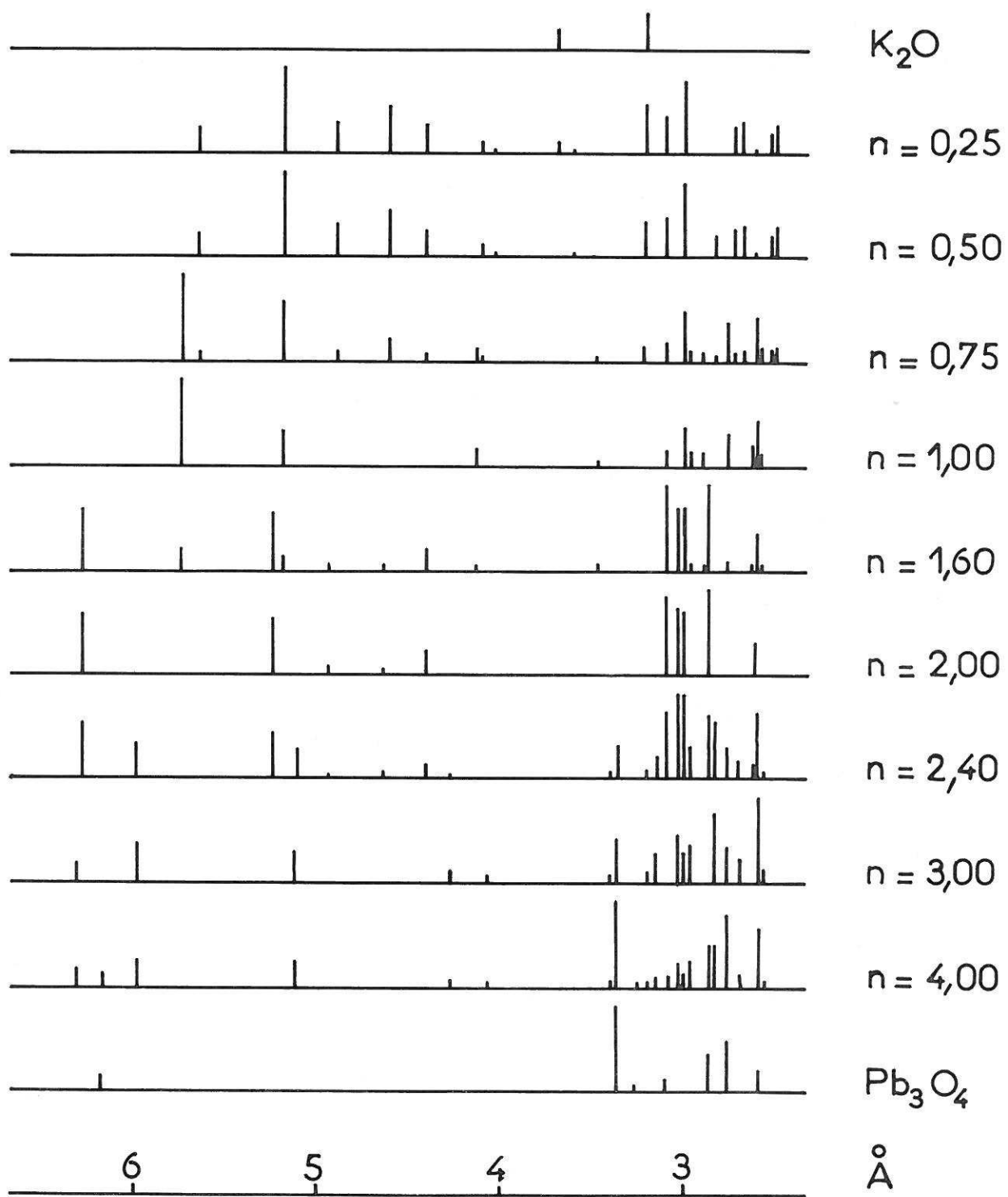


Fig. 1

n	Formule	K		Pb		O	
		% expér.	% théor.	% expér.	% théor.	% expér.	% théor.
1/2	K_4PbO_4	36,6	36,57	48,1	48,45	15,3	14,98
1	K_2PbO_3	23,3	23,46	62,5	62,14	14,2	14,40
2	$K_2Pb_2O_5$	13,5	13,66	72,6	72,37	13,9	13,97
3	$K_2Pb_3O_7$	9,4	9,63	76,9	76,57	13,7	13,80

TABLEAU I

D - AUTRES MODES DE PREPARATION ET ETUDE DES PHASES

OBTENUES

a) L'orthoplombate de potassium K_4PbO_4 -
 =====

L'orthoplombate de potassium peut également s'obtenir par action du nitrate de potassium sur le métaplombate :



Le mélange de métaplombate et de nitrate de potassium est porté à 850° C durant une heure sous courant d'oxygène. L'orthoplombate se décomposant à cette température avec libération d'oxyde de potassium, l'obtention d'un produit pur nécessite la présence d'un excès de nitrate de potassium. La quantité de nitrate initial utilisée doit être telle qu'à l'issue de la réaction le nitrate en excès compense exactement le départ de K_2O . L'excès de nitrate, pour une réaction de durée déterminée, dépend donc de la température, mais également de la vitesse du courant gazeux sous lequel s'effectue la réaction et de la géométrie de l'installation. Pour obtenir un produit pur il est donc indispensable d'opérer par tâtonnements successifs.

L'orthoplombate de potassium est un produit légèrement coloré en jaune, extrêmement hygroscopique. L'humidité atmosphérique l'hydrolyse instantanément avec formation d'hexahydroxoplombate :



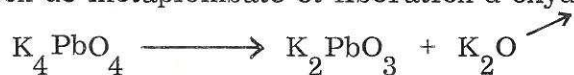
Le tableau II donne le dépouillement du spectre Debye-Scherrer de l'orthoplombate :

K_4PbO_4					
d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o
5,63	26	3,59	5	2,621	3
5,17	100	3,51	5	2,518	24
4,88	38	3,22	38	2,503	37
4,60	55	3,10	50	2,402	7
4,39	29	3,02	86	2,370	4
4,22	4	2,820	23	2,326	18
4,10	9	2,720	27	2,261	21
4,03	4	2,690	36	2,220	3

TABLEAU II

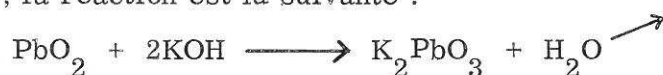
K_4PbO_4 donne avec K_4SnO_4 une série de cristaux mixtes de formule $\text{K}_4\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_4$ sans lacune de miscibilité. Il appartient donc à la série des oxydes doubles isotypes de formule K_4MO_4 (M = Ge, Ti, Sn, Zr) étudiés par P. HAGENMULLER, M. TOURNOUX et M. DEVALETTE (19). Une étude effectuée par ces auteurs sur des monocristaux d'orthotitanate K_4TiO_4 et d'orthostannate K_4SnO_4 a montré que ces oxydes cristallisaient dans le système triclinique.

L'orthoplombate commence à se décomposer sous l'action de la chaleur à 570° C avec formation de métaplombate et libération d'oxyde de potassium :



b) Le métaplombate de potassium K_2PbO_3 -

Nous venons de voir que K_2PbO_3 s'obtenait par action de K_2O sur PbO_2 et par thermolyse de K_4PbO_4 . L'attaque de PbO_2 par la potasse conduit également au métaplombate K_2PbO_3 ; la réaction est la suivante :



La potasse réagit avec le bioxyde de plomb dès son point de fusion. La réaction est effectuée sous courant d'oxygène. K_2PbO_3 est la phase la plus riche en K_2O obtenue par cette voie.

Le métaplombate est un produit jaune, très hygroscopique. Il s'hydrate rapidement à l'air en donnant l'hexahydroxoplombate $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$. La fixation ultérieure d'eau entraîne une hydrolyse avec formation de PbO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$. Il réagit très vivement avec les acides : l'acide acétique le porte à l'incandescence. Sous pression d'oxygène d'une atmosphère K_2PbO_3 se décompose à 780° C avec départ simultané d'oxygène et de K_2O .

Le tableau III donne le dépouillement du spectre Debye-Scherrer du métaplombate.

K_2PbO_3 donne avec K_2SnO_3 des solutions solides de formule $\text{K}_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ sans lacune de miscibilité. Il est donc isotype des oxydes doubles de formule $\text{K}_2\text{M}_2\text{O}_3$ (M=Ti, Sn, Zr) préparés par P. HAGENMULLER, M. TOURNOUX et M. DEVALETTE (18) (19). L'étude d'un monocristal de K_2SnO_3 a montré que ces oxydes cristallisaient dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace D_{2h}^{16} .

La densité du métaplombate mesurée picnométriquement dans l'orthophtal-

late de diéthyle ($d_{\text{exp.}} = 4,96 \pm 0,05$) correspond à 4 groupes K_2PbO_3 par maille ($d_{\text{calc.}} = 5,09$).

L'indexation du spectre de poudre par référence à K_2SnO_3 permet d'obtenir les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 10,45 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 6,99 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 5,95 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

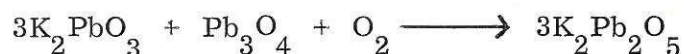
La figure 2 donne les variations des paramètres b et c des solutions solides $\text{K}_2\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ en fonction de la composition ; la variation du paramètre a est trop faible pour permettre une comparaison utile dans le cadre des erreurs d'expérience. La variation de b et c suit sensiblement une loi de Végard, propriété qui ne saurait surprendre étant donné l'analogie des structures électroniques des ions Sn^{4+} et Pb^{4+} .

c) Le diplombate de potassium $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$

A la différence des stannates et des zirconates, les plombates pauvres en oxyde de potassium ne peuvent être obtenus par dégradation thermique des phases plus basiques : $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ se décompose avec perte d'oxygène dès 620° C.

Comme nous l'avons vu, $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ s'obtient par action de K_2O sur PbO_2 en proportions stœchiométriques. Nous l'avons obtenu également par interaction à 580° C sous courant d'oxygène du métaplombate et du minium Pb_3O_4 (celui-ci est l'oxyde de plomb thermodynamiquement stable dans ces conditions).

La réaction s'écrit :



$\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ est un produit brun-rouge. Il est peu hygroscopique et l'anhydride carbonique ne réagit avec lui qu'au-delà de 230° C.

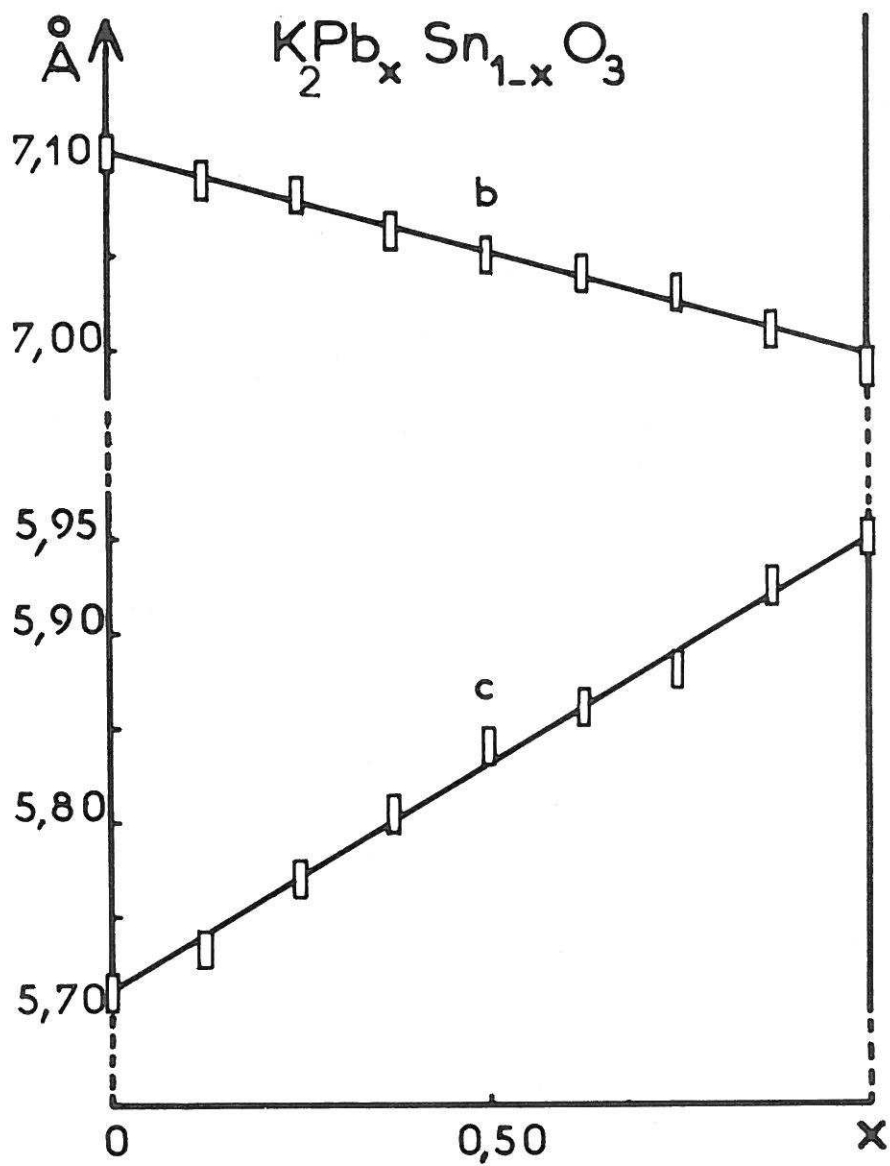


Fig. 2

K_2PbO_3					
hkl	d_{hkl} Å	I / I ₀	hkl	d_{hkl} Å	I / I ₀
110	5,73	100	023)	1,726	13
200	5,18	44	232)		
111	4,13	20	600)		
020	3,47	6	041	1,676	11
310	3,11	21	431	1,662	10
021	3,002	47	223	1,639	9
002	2,959	17	241	1,598	7
220)	2,898	11	033)	1,511	57
121)			341)		
311	2,757	36	133)	1,498	6
112	2,640	19	432)		
400)	2,606	45	014)	1,456	6
221)			233)		
202	2,579	13	114)	1,443	11
312	2,152	23	701)		
131	2,121	36	441)	1,415	7
222	2,080	4	711)		
231	2,005	6	150)	1,390	15
421	1,970	24	630)		
330	1,937	5	250)	1,347	5
322)	1,904	8	314)		
013)			043)	32	1,316
331	1,843	251)			
040	1,748	23			

TABLEAU III

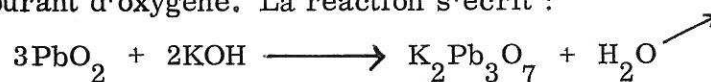
Le tableau IV donne le dépouillement de son spectre Debye-Scherrer. Il n'a pu être indexé ni par analogie avec le dititanate $K_2Ti_2O_5$ ni par référence au dizirconate $K_2Zr_2O_5$. L'absence de distannate excluait la similitude structurale qu'on eût éventuellement pu prévoir.

$K_2Pb_2O_5$					
d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o
8,75	41	2,440	28	1,739	12
6,27	76	2,413	72	1,714	22
5,24	66	2,306	21	1,663	10
4,39	29	2,135	12	1,635	21
3,10	97	2,019	8	1,609	6
3,04	77	1,988	10	1,578	7
3,002	74	1,902	36	1,563	17
2,864	100	1,874	26	1,533	21
2,778	11	1,796	32	1,516	27
2,616	39	1,774	13	1,451	6

TABLEAU IV

d) Le triplombate $K_2Pb_3O_7$ -

Comme le métaplombate, le triplombate peut être préparé non seulement à partir d'un mélange de PbO_2 et de K_2O , mais également par action de la potasse sur PbO_2 dès 400° C sous courant d'oxygène. La réaction s'écrit :



Un rapport molaire initial $\frac{KOH}{PbO_2}$ supérieur à $\frac{2}{3}$ conduit à un mélange de K_2PbO_3 et $K_2Pb_3O_7$, un rapport inférieur à un mélange de $K_2Pb_3O_7$ et de Pb_3O_4

résultant de la décomposition de PbO_2 .

$\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_7$ est un produit brun, peu hygroscopique, qui se décompose dès 620°C avec libération d'oxygène. Le tableau V donne le dépouillement de son spectre Debye-Scherrer. Le triplombate est isotype du tristannate de potassium $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$ préparé par M. TOURNOUX (18), avec lequel il donne des solutions solides en toutes proportions. Il appartient au système orthorhombique ; ses paramètres ont les valeurs suivantes :

$$a = 17,37 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$b = 12,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

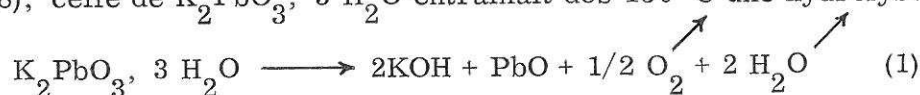
$$c = 3,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

La densité obtenue par picnométrie ($d_{\text{exp.}} = 6,81 \pm 0,05$) implique 4 groupes $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_7$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 6,92$).

2) LA THERMOLYSE DE L'HEXAHYDROXOPLOMBATE DE POTASSIUM -

L'hydratation à l'air de K_2PbO_3 conduit à l'hexahydroxoplombate $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$, qu'on peut également préparer par attaque de PbO_2 par une solution concentrée et chaude de potasse, suivie d'un refroidissement. Les cristaux obtenus sont lavés à l'alcool éthylique, de manière à éliminer la potasse résiduelle.

Le métaplombate de sodium comporte également un hydrate à 3 molécules d'eau $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dont on peut penser que la formule structurale est en fait $\text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$. Mais les travaux antérieurs relatifs à la dégradation thermique des hexahydroxoplombates de sodium et de potassium ont conduit les auteurs antérieurs à des résultats contradictoires d'ailleurs partiellement discutables. Alors que selon G. GRUBE (10) et J. SIMON (23), la déshydratation de $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ menait au plombate anhydre Na_2PbO_3 , selon F. BELLUCCI et N. PARRAVANO (6), puis G. CLARK (8), celle de $\text{K}_2\text{PbO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entraînait dès 150°C une hydrolyse :



$K_2Pb_3O_7$					
h k l	d_{hkl} Å	I / I _o	h k l	d_{hkl} Å	I / I _o
1 1 0	10,04	15	4 4 1	2,016	22
0 2 0	6,30	22	2 5 1	1,939	23
1 2 0	5,95	43	6 3 1	1,921	23
2 2 0	5,11	40	9 2 0	1,854	10
3 2 0	4,27	2	4 5 1)	1,813	11
1 3 0	4,08	2	8 0 1)		
3 3 0	3,42	10	0 7 0)	1,797	100
5 1 0	3,34	32	5 6 0)		
1 0 1	3,20	4	9 3 0	1,751	46
0 4 0	3,15	21	9 1 1	1,652	8
5 2 0	3,04	53	4 6 1	1,637	27
2 1 1	3,000	24	2 1 2)	1,598	34
2 4 0	2,966	33	5 7 0)		
6 1 0	2,818	58	1 2 2)	1,581	13
3 4 0	2,773	34	1 1 0)		
5 3 0	2,696	27	2 7 1	1,553	10
3 2 1	2,599	85	4 0 2)	1,539	20
4 4 0	2,551	3	10 0 1)		
3 3 1)	2,372	37	2 3 2)	1,506	18
5 0 1)			6 6 1)		
6 3 0)			8 6 0)		
5 1 1	2,349	9	3 3 2)	1,479	23
0 4 1	2,271	22	4 8 0)		
5 2 1	2,232	29	11 3 0)		
6 1 1)	2,135	26	0 4 2)	1,457	21
6 4 0)			7 7 0)		
7 3 0)					

TABLEAU V

Tandis que G. GRUBE déduisait de sa réaction de déshydratation que $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ était effectivement un hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$ du métaplombate, l'eau conservant son autonomie structurale, G. CLARK s'appuyant sur la réaction de déshydratation (1) admettait que $\text{K}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ était en réalité un hydroxoplombate $\text{K}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$. Bien que les études structurales aient confirmé par la suite cette formule, il nous a paru souhaitable de reprendre systématiquement l'étude de la dégradation thermique de l'hexahydroxoplombate de potassium, ne serait-ce que parce que la formation de PbO à la température de déshydratation paraissait pour le moins contestable.

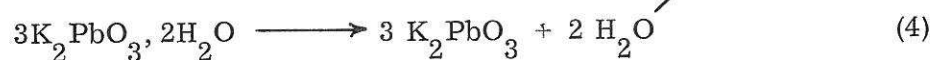
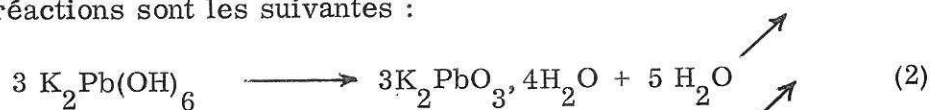
La dégradation thermique a été étudiée soit à température constante sous pression d'oxygène, soit à température linéairement croissante sous courant d'oxygène sec.

La nature des phases obtenues dépendait de la vitesse de chauffe et de la température. Les réactions sont également influencées par le débit gazeux.

A - VITESSES DE CHAUFFE COMPRISES ENTRE 10 ET 100°/HEURE -

La figure 3 donne la courbe de déshydratation obtenue avec une vitesse de chauffe de 20°/heure pour un débit d'oxygène de 5 litres / heure. La déshydratation débute à 160° C. Elle conduit à la formation successive de deux phases nouvelles de formules $3\text{K}_2\text{PbO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{K}_2\text{PbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puis de métaplombate anhydre.

Les réactions sont les suivantes :



Les formules dualistiques utilisées ne préjugent en rien, bien entendu, de la structure véritable des composés formés.

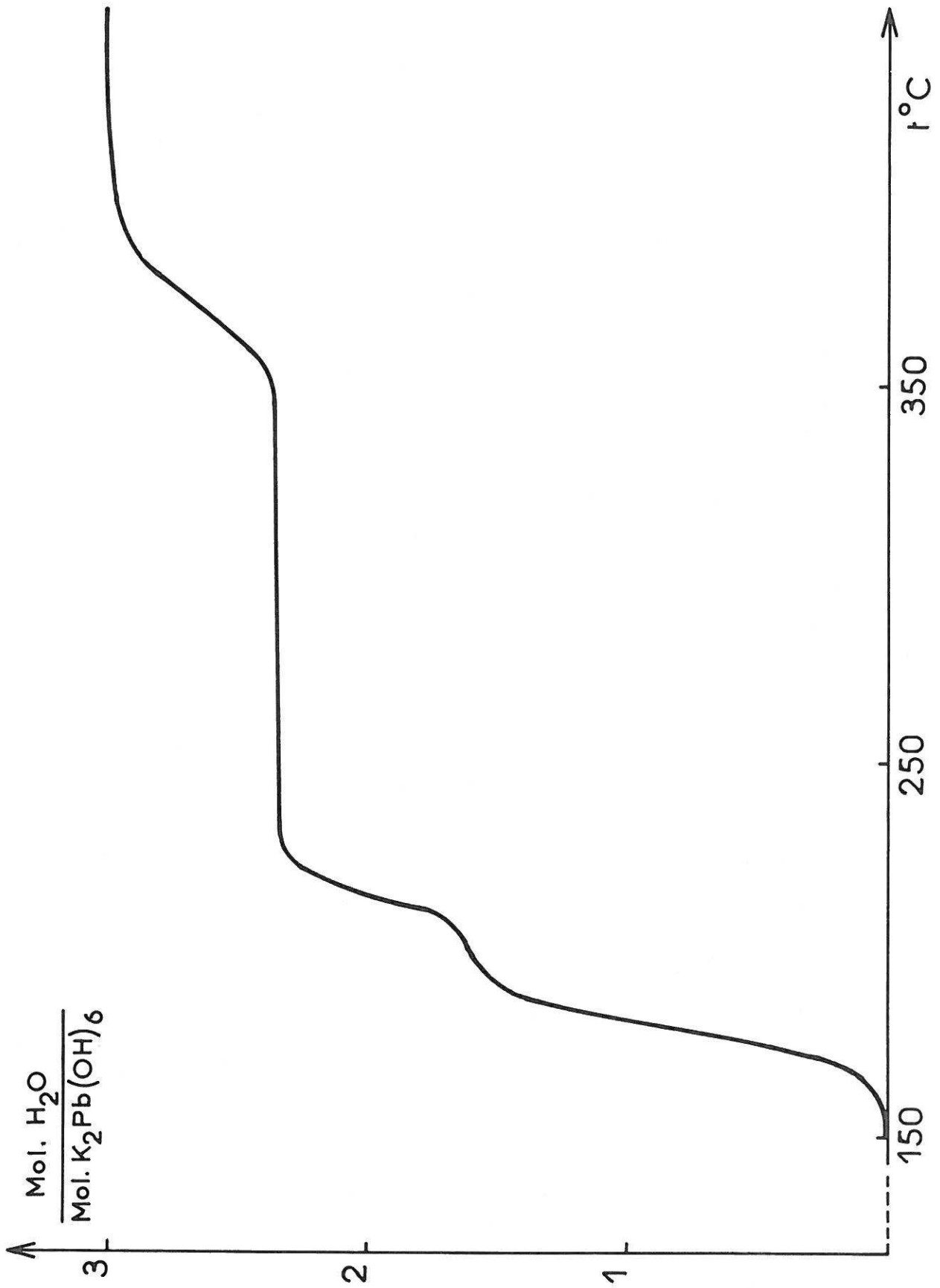


Fig. 3

Les deux premiers paliers obtenus lors de la décomposition thermogravimétrique auraient pu s'interpréter par la formation simultanée de potasse et de plombates de rapport moléculaire $\frac{K_2O}{PbO_2}$ inférieur à 1. Mais à aucun de ces stades les lavages à l'alcool n'ont permis de mettre en évidence la formation de potasse. Les spectres Debye-Scherrer des divers produits de réaction sont caractéristiques : ils ne présentent pas les raies des plombates riches en PbO_2 préparés par ailleurs. Le spectre X du produit final de dégradation est celui du métaplombate.

Les réactions correspondent donc à un simple départ d'eau.

Les hydrates $3 K_2PbO_3 \cdot 4 H_2O$ et $3 K_2PbO_3 \cdot 2 H_2O$ se présentent sous forme de poudres jaunes. Ils sont stables, le premier jusqu'à $180^\circ C$, le second jusqu'à $350^\circ C$. Ils s'hydratent rapidement à l'air en donnant $K_2Pb(OH)_6$.

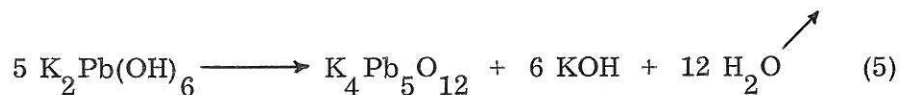
L'hydrate $3 K_2PbO_3 \cdot 2 H_2O$ est isotype de $3 K_2SnO_3 \cdot 2 H_2O$ préparé dans des conditions analogues par déshydratation de l'hexahydroxostannate $K_2Sn(OH)_6$ (18) mais il est thermiquement moins stable.

Le tableau VI donne les dépouillements des spectres des deux hydrates.

B - VITESSES DE CHAUFFE COMPRISES ENTRE 100 ET 250° / HEURE

Pour des vitesses de chauffe comprises entre 100 et 250° / heure, des réactions d'hydrolyse se superposent aux précédentes, phénomène qu'explique l'accroissement de la tension de vapeur d'eau au moment de la décomposition. L'hydrate $3K_2PbO_3 \cdot 2 H_2O$ obtenu à $250^\circ C$ est accompagné de potasse et d'un nouveau plombate. La détermination de la quantité d'eau éliminée et le dosage de la potasse formée après extraction à l'alcool éthylique montrent que le plombate obtenu correspond au rapport molaire $n = \frac{PbO_2}{K_2O} = \frac{5}{2}$ et que sa formule est donc $K_4Pb_5O_{12}$.

La dégradation thermique de l'hexahydroxoplombate s'effectue selon le schéma suivant :



$3K_2PbO_3, 4H_2O$		$3K_2PbO_3, 2H_2O$	
d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o
7,48	33	9,16	24
6,53	100	6,64	100
4,70	8	5,47	36
3,38	10	3,88	14
3,28	9	3,80	5
3,10	16	3,34	13
2,864	17	3,78	15
2,716	5	3,13	91
2,530	10	2,891	46
2,492	12	2,816	29
2,427	8	2,765	14
2,293	18	2,698	12
2,053	6	2,663	25
2,001	3	2,323	28
1,949	7	2,245	14
1,910	4	2,173	10
1,885	3	2,045	6
1,846	15	2,002	12
1,801	7	1,964	7
1,744	6	1,832	11
1,710	2	1,784	2
1,669	2	1,767	13
1,585	15	1,720	2
1,528	6	1,702	9
1,503	7	1,652	14
1,492	4	1,634	5
1,468	5	1,599	9

TABLEAU VI

La proportion de $K_4Pb_5O_{12}$ tend à augmenter par rapport à $3K_2PbO_3 \cdot 2H_2O$ lorsque la vitesse de chauffe s'accroît et que le débit du courant d'oxygène diminue. $K_4Pb_5O_{12}$ s'obtient pratiquement pur pour une vitesse de 250° / heure et un débit gazeux de 2 litres / heure ; la teneur en $K_4Pb_5O_{12}$ vérifiée analytiquement est alors supérieure à 98 %.

Dans une étude effectuée indépendamment, nous avons d'ailleurs préparé $K_4Pb_5O_{12}$ pur par hydrolyse de K_2PbO_3 par la vapeur d'eau à 300° C. Les résultats analytiques sont les suivants :

$K_4Pb_5O_{12}$	% Expér.	% Théor.
K	11,2	11,30
Pb	74,6	74,83
O	14,2	13,87

$K_4Pb_5O_{12}$ se présente sous forme de poudre rouge peu hygroscopique. Sous pression d'oxygène d'une atmosphère, il se décompose à 620° C avec perte d'oxygène.

$K_4Pb_5O_{12}$					
d_{hkl}	Å	I / I _o	d_{hkl}	Å	I / I _o
8,90		27	1,891		29
5,30		38	1,802		20
3,09		100	1,760		12
3,012		43	1,718		7
2,871		58	1,638		10
2,418		39	1,567		4

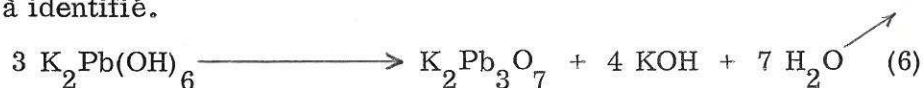
TABLEAU VII

Le spectre Debye-Scherrer de $K_4Pb_5O_{12}$ est donné par le tableau VII.

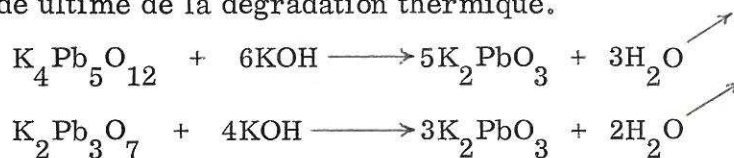
Aucun composé homologue n'a été mis en évidence dans les systèmes $TiO_2 - K_2O$, $ZrO_2 - K_2O$ et $SnO_2 - K_2O$.

C - VITESSES DE CHAUFFE SUPERIEURES A 250° / HEURE -

Lorsque la vitesse de chauffe devient supérieure à 250° / heure, le débit d'oxygène gazeux étant de 2 litres / heure, l'hydrolyse mène vers 250° C au triplombate $K_2Pb_3O_7$, déjà identifié.



A 400° C la potasse formée au cours des réactions (5) et (6) réagit avec $K_4Pb_5O_{12}$ ou $K_2Pb_3O_7$ pour donner le métaplombate K_2PbO_3 . Celui-ci est donc dans tous les cas le stade ultime de la dégradation thermique.



Des traitements isothermes effectués à diverses températures en enceinte fermée confirment ce dernier résultat : on obtient successivement le triplombate et le métaplombate.

L'étude du système $PbO_2 - K_2O$ a donc permis de mettre en évidence cinq phases anhydres nouvelles correspondant aux rapports $n = \frac{PbO_2}{K_2O}$ 1/2, 1, 2, 5/2 et 3 et dont les formules sont par conséquent K_4PbO_4 , K_2PbO_3 , $K_2Pb_2O_5$, $K_4Pb_5O_{12}$ et $K_2Pb_3O_7$. Leurs températures de décomposition sont voisines, mais alors que K_4PbO_4 se dégrade en perdant uniquement K_2O , K_2PbO_3 perd simultanément K_2O et de l'oxygène, les composés moins basiques se décomposent uniquement avec départ d'oxygène. Le tableau VIII résume leurs modes de formation et possibilités d'inter-conversion.

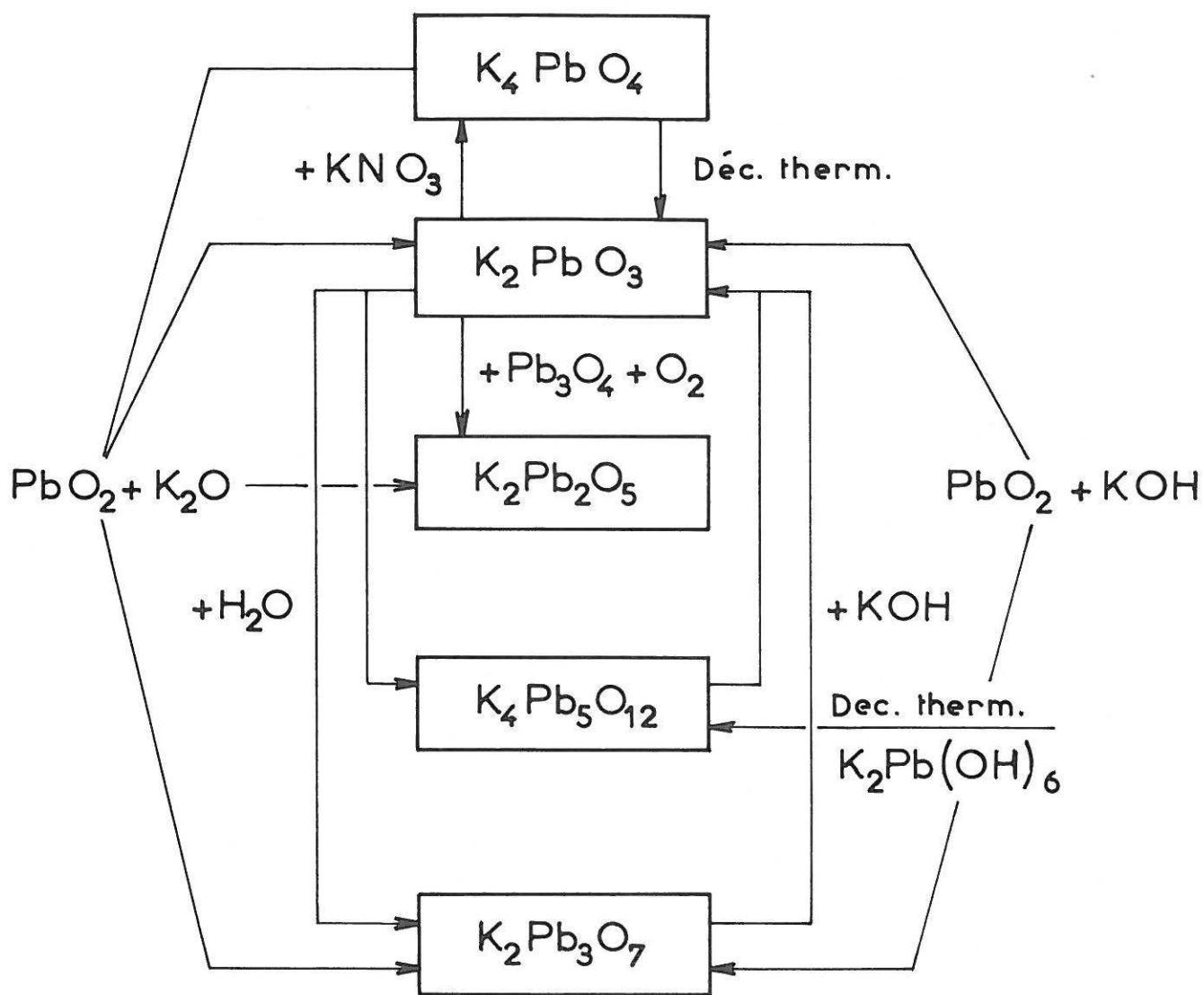


Tableau VIII

- II -

LE SYSTEME PbO - K₂O

1) PREPARATION -

L'étude précédente a été étendue au degré d'oxydation 2 + du plomb.

Bien que PbO se dissolve dans les bases, à notre connaissance aucun plombite alcalin n'avait été isolé jusqu'ici avec certitude. La dissolution de PbO dans des solutions de soude ou de potasse conduirait à la formation d'ions plombites PbO_2H^- . Par refroidissement les solutions de soude laissent déposer PbO rouge lorsque leur normalité est comprise entre 1 et 18 N et un précipité blanc, dont la nature a fait l'objet de controverses, lorsque leur normalité est supérieure à 18 N : selon KOHLSCHÜTTER (24) il s'agirait d'un oxyde de plomb hydraté de formule $3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$, selon E. MÜLLER (25) d'un plombite de formule Na_2PbO_2 ou NaHPbO_2 , la présence d'un excès de soude dont la séparation ne put être réalisée entraînant ce doute sur la formule.

Nous avons entrepris dans une étude par voie sèche la mise en évidence de plombites de potassium dont nous nous sommes efforcés de préciser quelques propriétés : les produits de départ étaient la variété orthorhombique de l'oxyde de plomb PbO et l'oxyde normal de potassium K₂O, dont la préparation a été précédemment décrite. La technique opératoire est analogue à celle décrite lors de l'étude de l'action de K₂O sur PbO₂. La réaction s'amorce au voisinage de 400° C.

La figure 4 représente les spectres Debye-Scherrer des produits obtenus pour des rapports molaires initiaux $n = \frac{\text{PbO}}{\text{K}_2\text{O}}$ croissants.

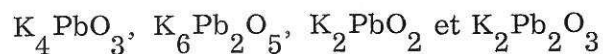
Quatre phases nouvelles sont ainsi mises en évidence : elles correspondent aux valeurs 1/2, 2/3, 1 et 2 du rapport n.

Les dosages ont confirmé les compositions de ces phases (tableau IX), ils n'ont pas permis de déceler d'ions tétravalents.

n	Formule	K		Pb		O	
		% expér.	% théor.	% expér.	% théor.	% expér.	% théor.
1/2	K_4PbO_3	38,1	38,00	49,9	50,34	12,0	11,66
2/3	$\text{K}_6\text{Pb}_2\text{O}_5$	32,5	32,18	56,7	56,85	10,8	10,97
1	K_2PbO_2	24,4	24,64	65,8	65,28	9,8	10,08
2	$\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$	14,6	14,46	76,9	76,66	8,5	8,88

TABLEAU IX

Les quatre plombites correspondent donc respectivement aux formules :



2) ETUDE DES PHASES OBTENUES -

A) PLOMBITES RICHES EN POTASSIUM : K_4PbO_3 , $\text{K}_6\text{Pb}_2\text{O}_5$ et K_2PbO_2 -

Etant donné le caractère basique assez marqué de l'oxyde PbO on pouvait s'attendre à une faible stabilité, les composés obtenus se comportant dans une certaine mesure comme des mélanges de PbO et de K_2O .

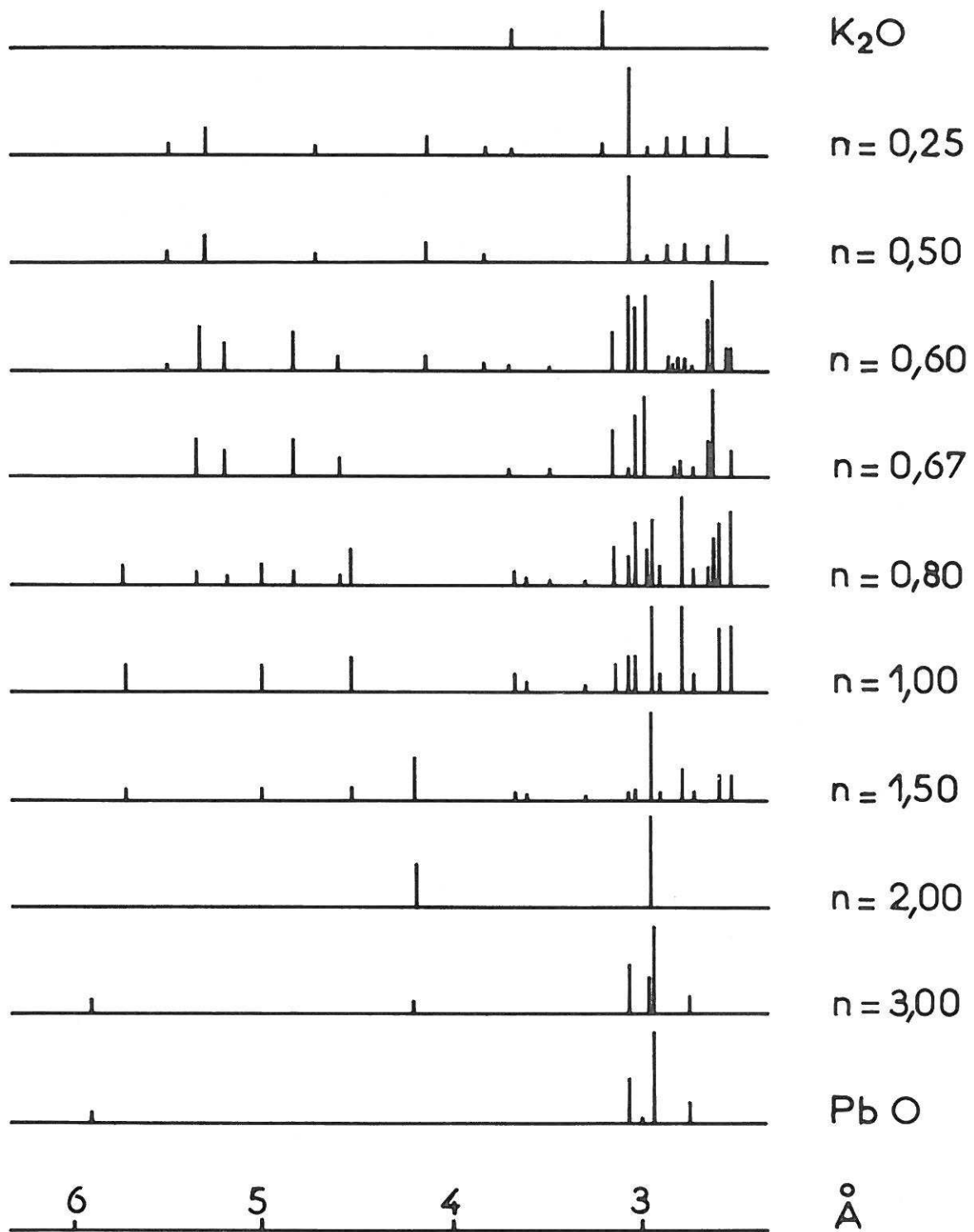
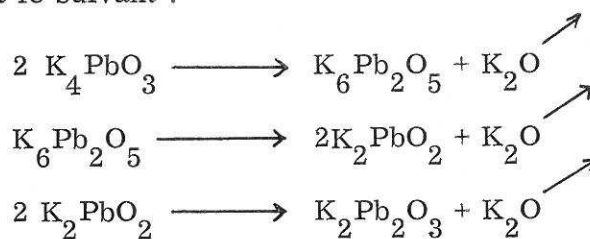


Fig. 4

Les trois plombites les plus riches en potassium se présentent sous forme de poudres blanches, extrêmement hygroscopiques : l'humidité atmosphérique les hydrolyse instantanément avec formation de PbO quadratique et de potasse.

Ils présentent une très faible stabilité thermique : chauffés en tube scellé sous vide ils commencent à se décomposer dès 550° C avec libération de K₂O qui se dépose dans la partie froide du tube.

La dégradation conduit après formation des plombites de formules intermédiaires à K₂Pb₂O₃, composé le plus pauvre en K₂O, qui est stable à cette température. Le schéma réactionnel est le suivant :



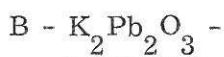
Le tableau X rassemble les dépouillements des spectres Debye-Scherrer de K₄PbO₃, K₆Pb₂O₅ et K₂PbO₂. Leur mauvais état de cristallisation ne permet qu'une mesure approchée des intensités.

Aucune isotypie n'a pu être mise en évidence avec des composés de formule homologue ou voisine. Ce résultat n'est d'ailleurs pas surprenant : la présence d'un doublet s inerte introduit une distorsion structurale dans la plupart des solides correspondants, la présence d'un doublet 6s² explique par exemple la complexité des structures des deux variétés de l'oxyde PbO.

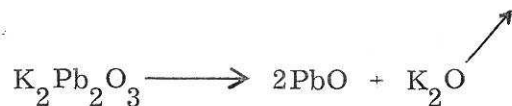
Nous avons constaté en particulier que les spectres X de K₂PbO₂ et K₂HgO₂ ne présentaient aucune analogie malgré la proximité des rayons ioniques du plomb divalent et du mercure (r_{Pb}²⁺ = 1,20 Å et r_{Hg}²⁺ = 1,10 Å selon L. H. AHRENS) (26).

K_4PbO_3		$K_6Pb_2O_5$		K_2PbO_2	
d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o
5,49	10	5,35	40	5,72	30
5,31	30	5,20	30	5,01	30
4,72	10	4,83	40	4,54	40
4,14	20	4,61	20	3,67	20
3,84	10	3,70	10	3,59	10
3,07	100	3,48	10	3,31	10
2,964	10	3,15	50	3,14	30
2,866	20	3,07	10	3,07	40
2,771	20	3,04	70	3,03	40
2,647	20	2,983	90	2,959	90
2,549	30	2,835	10	2,889	20
2,494	10	2,796	20	2,784	100
2,443	10	2,734	10	2,718	20
2,392	40	2,646	40	2,588	70
2,245	10	2,618	100	2,518	70
2,170	10	2,528	30	2,451	20
2,118	10	2,469	10	2,367	10
2,017	20	2,378	20	2,213	10
1,979	20	2,300	10	1,986	20
1,929	50	2,124	20	1,938	20
1,895	20	2,047	30	1,893	70
1,856	40	1,892	20	1,870	30
1,681	20	1,879	20	1,856	30
1,663	40	1,827	40	1,816	30
1,619	30	1,732	10	1,806	20
1,572	20	1,652	10	1,781	50
1,487	40	1,588	30	1,725	20
1,448	40	1,570	20	1,656	10

TABLEAU X



$\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ possède une coloration orangée. Son hydrolyse par l'humidité atmosphérique en PbO et en potasse est moins rapide que celle des autres plombites et sa stabilité thermique plus élevée ; il commence à se décomposer sous vide à 600° C avec formation de PbO.



L'étude du spectre de poudre montre que $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ cristallise dans le système cubique simple avec le paramètre suivant :

$$a = 4.203 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

Le tableau XI montre que le calcul des intensités est en bon accord avec l'hypothèse d'une structure dérivant de celle du chlorure de césium : les cations Pb^{2+} et K^+ d'une part, les anions O^{2-} d'autre part forment un réseau cubique simple, celui des oxygènes étant lacunaire. Le coefficient de reliabilité R relatif aux intensités est égal à 0,13. L'absence de raies de surstructure indique que les atomes de plomb et de potassium se répartissent de façon statistique mais ne permet pas de conclure à l'absence d'un ordre pour les lacunes d'oxygène, le facteur de diffusion de l'oxygène étant très faible vis-à-vis de celui du plomb.

Aucune variété à cations ordonnés n'a pu être mise en évidence par recuit à basse température.

Par action même de très petites quantités de plombate $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ donne une phase nouvelle, dont nous parlerons au chapitre suivant. Le résultat exclut l'existence d'une phase $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_{3+x}$ possédant un certain domaine d'existence. On peut se demander si l'impossibilité d'introduire des oxygènes supplémentaires dans la maille n'est pas liée à l'existence d'un ordre anionique.

$K_2Pb_2O_3$			
h	k	l	d_{hkl} Å
			I / I _o mes.
			I / I _o calc.
1	0	0	4,19
1	1	0	2,961
1	1	1	2,421
2	0	0	2,098
2	1	0	1,878
2	1	1	1,715
2	2	0	1,486
3	0	0	1,401
2	2	1	
3	1	0	1,330
3	1	1	1,2685
2	2	2	1,2139
3	2	0	1,1662
3	2	1	1,1239
4	0	0	1,0515
4	1	0	1,0204
3	2	2	
4	1	1	0,9915
3	3	0	
3	3	1	0,9656
4	2	0	0,9410
4	2	1	0,9185
3	3	2	0,8973
4	2	2	0,8589

TABLEAU XI

- III -

LE SYSTEME $\text{PbO}_2 - \text{PbO} - \text{K}_2\text{O}$

Une étude systématique de l'action de K_2O sur des mélanges d'oxydes PbO et PbO_2 a permis d'isoler trois nouvelles phases de formules KPbO_2 , $\text{K}_4\text{Pb}_5\text{O}_{10}$ et $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$, dans lesquelles le plomb possède simultanément les degrés d'oxydation 4 et 2. Ces trois phases peuvent également être obtenues par dégradation thermique de divers plombates sous pression d'oxygène d'une atmosphère.

A notre connaissance aucun composé oxygéné ternaire contenant simultanément le plomb aux degrés d'oxydation 4 et 2 n'avait jamais été préparé jusqu'ici.

1) ACTION DE K_2O SUR LE MELANGE DES OXYDES PbO_2 ET PbO -

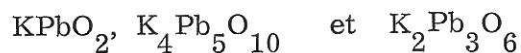
Le mode opératoire est analogue à celui décrit précédemment. Après refroidissement les produits de réaction sont soumis à l'analyse radiocristallographique. En modifiant systématiquement les compositions des mélanges initiaux nous avons isolé trois phases nouvelles. Elles correspondent toutes à un rapport molaire initial $\frac{\text{PbO}}{\text{K}_2\text{O}}$ égal à 1, les rapports molaires $n = \frac{\text{PbO}_2}{\text{PbO} + \text{K}_2\text{O}}$ prenant respectivement les valeurs 1, 3/2 et 2.

L'analyse chimique permet de vérifier que les pertes en oxygène et en oxyde normal de potassium sont négligeables au cours de la préparation (tableau XII).

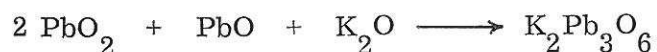
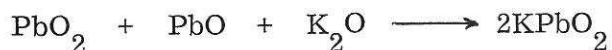
n	Formule	K		Pb ⁴⁺		Pb ²⁺		O	
		% Expér.	% Théor.	% Expér.	% Théor.	% Expér.	% Théor.	% Expér.	% Théor.
1	KPbO ₂	13,8	14,05	37,0	37,23	37,3	37,23	11,9	11,49
3/2	K ₄ Pb ₅ O ₁₀	11,5	11,57	46,1	45,96	30,7	30,64	11,7	11,83
2	K ₂ Pb ₃ O ₆	10,0	9,84	51,5	52,07	25,9	26,03	12,6	12,06

TABLEAU XII

Ces résultats permettent donc d'attribuer aux trois phases obtenues les formules :

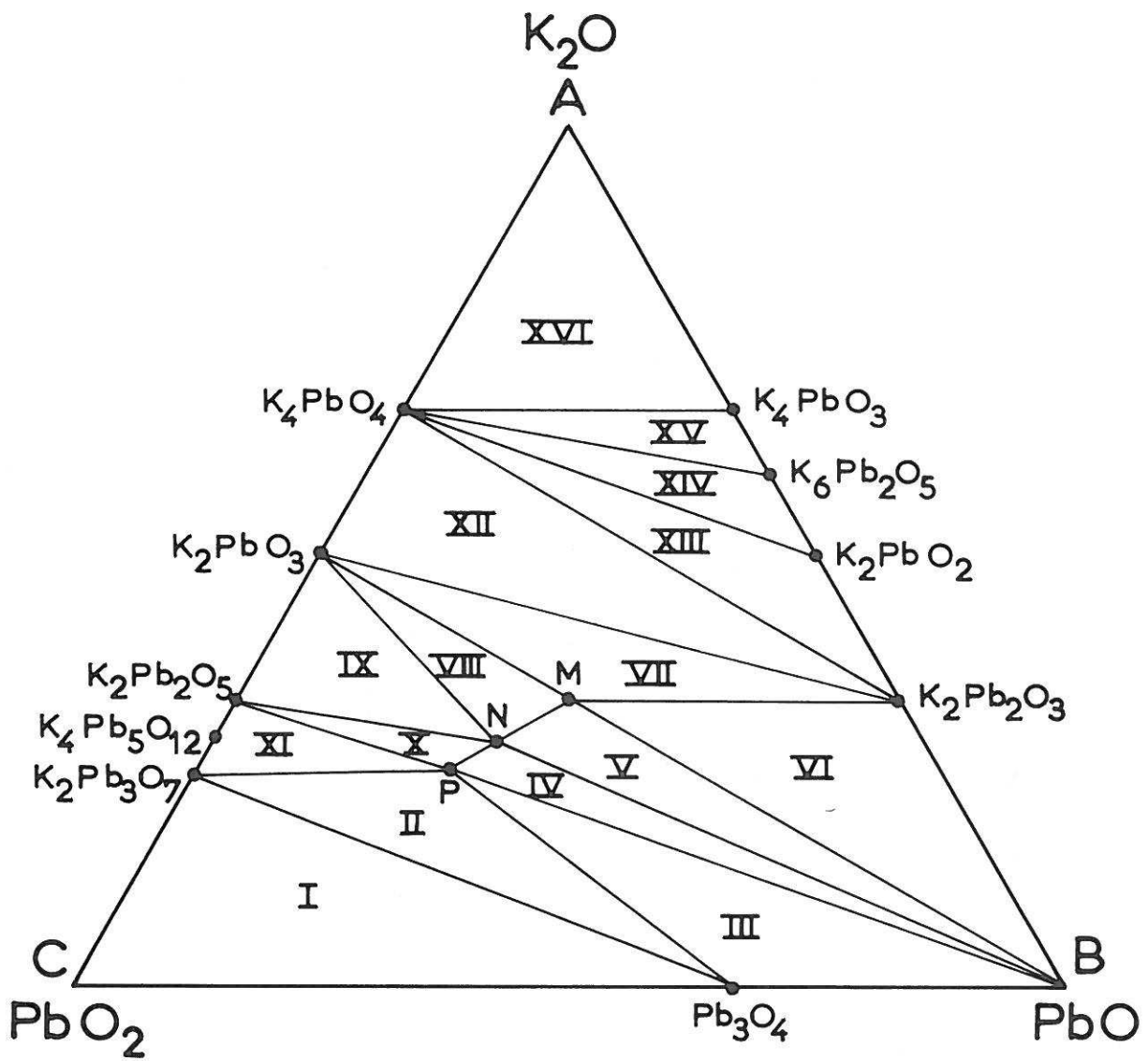


Les équations réactionnelles sont les suivantes :



Pour représenter les résultats obtenus nous avons utilisé un diagramme triangulaire qui donne l'ensemble des phases stables à 450° C dans le ternaire PbO - PbO₂ - K₂O en l'absence de phase gazeuse ou sous pression de gaz inerte - azote ou argon (fig. 5). Les compositions K₂O, PbO et PbO₂ sont matérialisées par les sommets A, B, C d'un triangle équilatéral. Un point défini par les distances a, b, c aux côtés BC, CA, AB représente un mélange de composition :





M : KPbO_2 N : $\text{K}_4\text{Pb}_5\text{O}_{10}$ P : $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$

Diagramme $\text{PbO}_2 - \text{PbO} - \text{K}_2\text{O}$ à 450°C
 en l'absence de phase gazeuse

Fig. 5

Les points représentatifs des plombates et des plombites sont donc situés respectivement sur les côtés AC et AB, le minium Pb_3O_4 , seul oxyde de plomb à degré d'oxydation intermédiaire rencontré dans nos conditions expérimentales, se plaçant aux deux tiers du côté CB.

Les trois phases obtenues à l'intérieur du diagramme ternaire correspondant toutes à un rapport molaire $\frac{PbO}{K_2O}$ égal à 1, leurs points figuratifs sont situés sur la bissectrice de l'angle \widehat{BCA} . $KPbO_2$, $K_4Pb_5O_{10}$ et $K_2Pb_3O_6$ sont représentés respectivement par les points M, N et P.

Bien que ces phases puissent s'exprimer selon la formule générale K_xPbO_2 (x prenant les valeurs 1, 4/5 et 2/3) il ne semble pas qu'on puisse les rattacher aux familles de "bronzes oxygénés" de type $M_xV_2O_5$ ou M_xWO_3 (M étant un métal monovalent, divalent ou trivalent) qui ont fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire, ne serait-ce que parce qu'aucun écart à la stœchiométrie n'a pu être décelé. L'analyse radiocristallographique montre qu'une modification des proportions des constituants de départ par rapport aux formules théoriques conduit toujours à des mélanges biphasés ou triphasés.

Nous avons vérifié que le point représentatif d'un mélange de composition globale : $(2-x)PbO_2 + xPbO + xK_2O$ qui décrit la bissectrice de l'angle \widehat{BCA} en s'éloignant du sommet C franchit tour à tour les domaines polyphasés suivants :

$$\begin{aligned} \frac{4}{9} < x < \frac{2}{3} & : K_2Pb_3O_6 + K_2Pb_3O_7 + Pb_3O_4 \quad (\text{domaine II}) \\ \frac{2}{3} < x < \frac{4}{5} & : K_2Pb_3O_6 + K_4Pb_5O_{10} \quad (\text{segment PN}) \\ \frac{4}{5} < x < 1 & : K_4Pb_5O_{10} + KPbO_2 \quad (\text{segment NM}) \\ 1 < x < \frac{4}{3} & : KPbO_2 + K_2PbO_3 + K_2Pb_2O_3 \quad (\text{domaine VII}) \end{aligned}$$

De même l'examen des spectres X permet de déceler Pb_3O_4 et PbO dans le domaine III, PbO dans les domaines IV et V, PbO et $K_2Pb_2O_3$ dans le domaine VI et les plombates K_2PbO_3 , $K_2Pb_2O_5$ ou $K_2Pb_3O_7$ dans les domaines VIII, IX, X et XI.

Aucune phase contenant simultanément le plomb IV et le plomb II n'a été observée dans la région riche en oxyde de potassium : tous les produits de réaction obtenus sont des mélanges de plombates et de plombites, les plombates K_2PbO_3 et K_4PbO_4 se formant en fait plus rapidement que les plombites plus riches en potassium que $K_2Pb_2O_3$. L'action de K_2O sur un mélange équimoléculaire de PbO et de PbO_2 dans un rapport $\frac{K_2O}{PbO + PbO_2}$ égal à 2 (domaine XII) correspond par exemple à la réaction suivante :



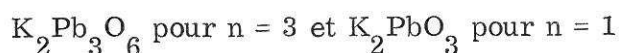
Dans les domaines XIII, XIV et XV l'orthoplombate K_4PbO_4 coexiste tour à tour avec les plombites observés.

La figure 5 reproduit l'ensemble des 16 domaines observés dans le diagramme d'équilibre à 450° C.

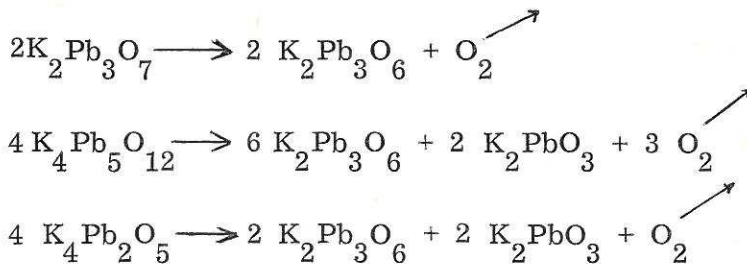
2) ETUDE DU SYSTEME PLOMB - OXYGENE - POTASSIUM SOUS PRESSION D'OXYGENE D'UNE ATMOSPHERE -

Une étude systématique du ternaire plomb - oxygène - potassium sous pression d'oxygène d'une atmosphère a permis d'obtenir également les composés oxygénés ternaires $K_2Pb_3O_6$, $K_4Pb_5O_{10}$ et $KPbO_2$ à l'exclusion de toute autre phase mixte. Les produits de départ étaient constitués de mélanges de plombates pastillés. Ils sont chauffés sous pression d'oxygène d'une atmosphère jusqu'à poids constant, puis trempés. La décomposition des plombates pauvres en potassium débute à 620° C. En modifiant systématiquement le rapport molaire initial $n = \frac{PbO_2}{K_2O}$ nous avons pu isoler les phases suivantes :

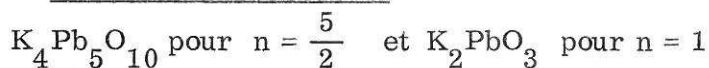
A - ENTRE 620° et 655° C :



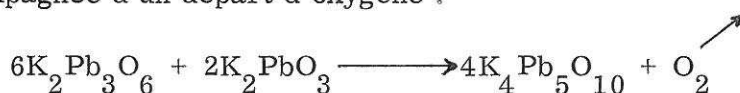
La décomposition des plombates pauvres en K_2O s'effectue donc suivant les schémas réactionnels :



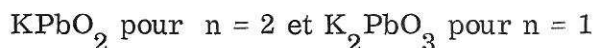
B) ENTRE 655° ET 670° C -



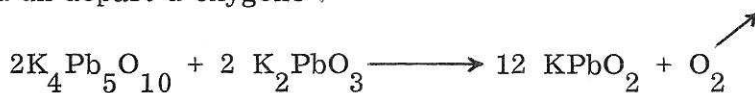
La formation de $K_4Pb_5O_{10}$ résulte donc d'une interaction de $K_2Pb_3O_6$ et de K_2PbO_3 , accompagnée d'un départ d'oxygène :



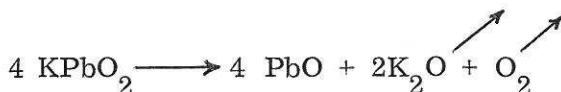
C) AU DESSUS DE 670° C -



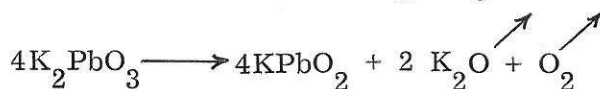
$KPbO_2$ résulte ainsi de l'interaction de $K_4Pb_5O_{10}$ et de K_2PbO_3 , accompagnée également d'un départ d'oxygène :



Dès 675° C $KPbO_2$ libère de l'oxyde de potassium et de l'oxygène avec formation de PbO .



La décomposition du métaplobmate K_2PbO_3 n'a lieu qu'au-dessus de 780°C :



Elle conduit à KPbO_2 qui, instable à cette température, se décompose rapidement avec formation de PbO .

Le tableau XIII rassemble l'ensemble des observations relatives à la stabilité des phases étudiées et à leur interconversion sous pression d'oxygène d'une atmosphère

Remarque -

Sous courant d'azote les plombates pauvres en potassium se décomposent dès 480°C

La dégradation thermique de $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ conduit à KPbO_2 , celle de $\text{K}_4\text{Pb}_5\text{O}_{12}$ et de $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_7$ à un mélange de KPbO_2 et de PbO . $\text{K}_4\text{Pb}_5\text{O}_{10}$ et $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ ont été mis intermédiairement en évidence lors de ces décompositions mais ils n'ont pu être isolés. Toutes ces décompositions -marquées uniquement par un départ d'oxygène- correspondent dans la figure 5 à des vecteurs parallèles à $\overrightarrow{\text{CB}}$.

Le métaplombate K_2PbO_3 subit une dégradation analogue à celle observée sous oxygène, mais dès 730°C

3 - ETUDE DES COMPOSES OXYGENES MIXTES OBTENUS -

A - KPbO_2

Nous avons décrit précédemment plusieurs modes de préparation de KPbO_2 . L'attaque par la potasse d'un mélange équimoléculaire de PbO et de PbO_2 à 400°C et l'action de PbO sur le métaplombate à 600°C permettent également de l'obtenir pur :



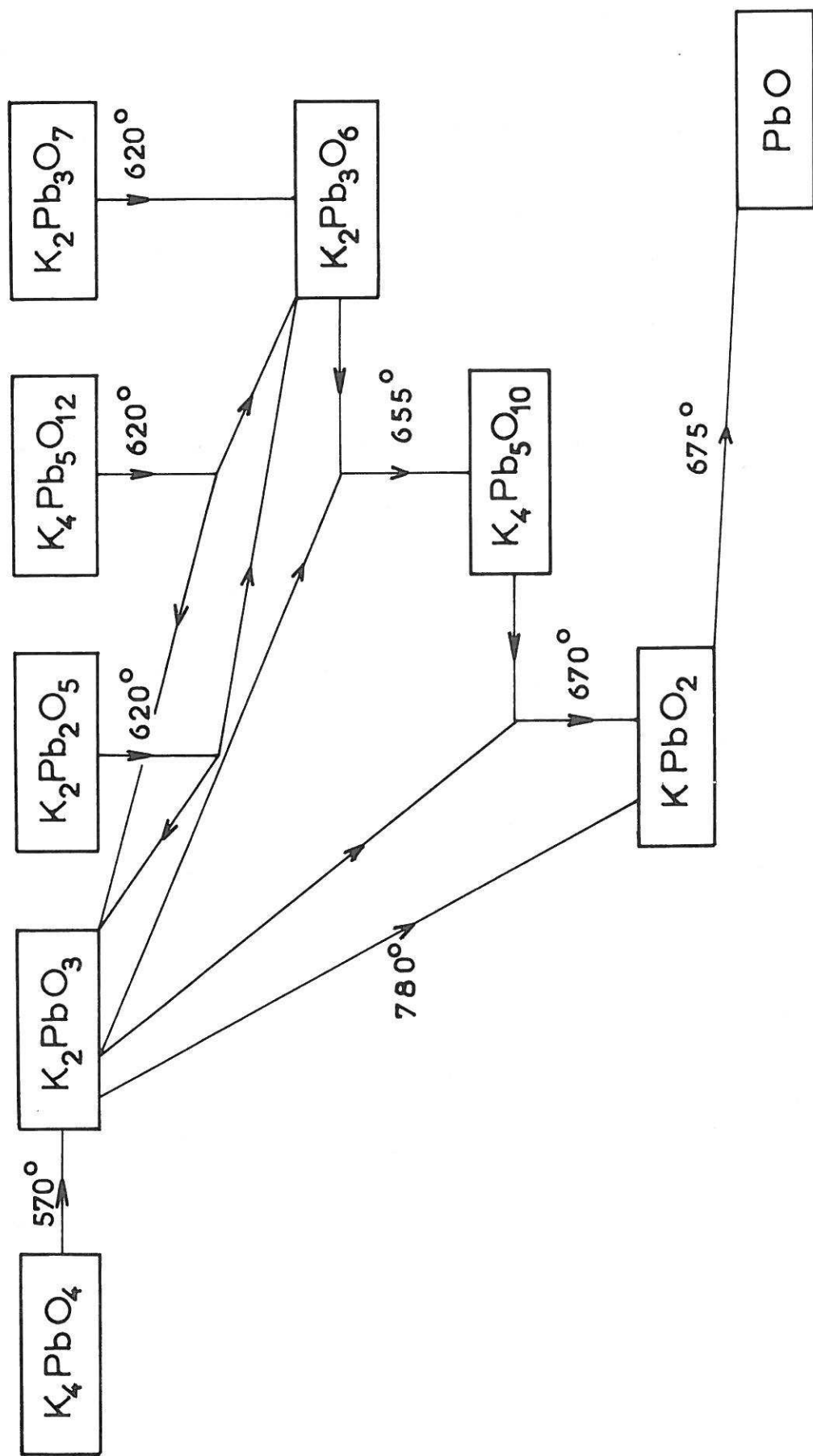
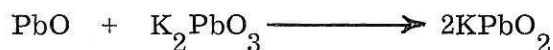


Tableau XIII



KPbO_2 se présente sous forme d'une poudre jaune très hygroscopique ; il fond à 650°C . Sous pression d'oxygène d'une atmosphère il s'oxyde dès 300°C en donnant non pas $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$, mais un mélange stœchiométrique de K_2PbO_3 et de $\text{K}_2\text{Pb}_3\text{O}_7$:



KPbO_2 est diamagnétique :

$$\chi_m = -47 \cdot 10^{-6} \text{ u. e. m. C. G. S. / mole à } 23^\circ \text{C}$$

Le plomb s'y trouve donc simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 4, propriété qu'exprime la formule $\text{K}_2\text{Pb}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$. L'absence de plomb trivalent qui au demeurant n'a jamais été mis en évidence dans aucun composé du plomb, ne saurait surprendre : elle est liée à la très grande stabilité du doublet $6s^2$. La conductivité de KPbO_2 a été mesurée par la méthode des quatre points sur un échantillon pastillé et fritté à 600°C . KPbO_2 est un isolant : il possède une résistivité de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Cette propriété est évidemment le corollaire du caractère diamagnétique de KPbO_2 .

KPbO_2 peut être mis en évidence sous deux formes allotropiques. Les méthodes de préparation précédentes mènent toutes à une variété basse température dont le spectre Debye-Scherrer figure au tableau XIV. Le système cristallin n'a pu en être déterminé. Chauffée au-delà de 640°C et soumise à une trempe, elle se transforme en une variété haute température, isotype de la variété rhomboédrique du ferrite de sodium $\text{NaFeO}_2 \alpha$ (groupe d'espace D_{3d}^5). Les atomes d'oxygène constituent des couches perpendiculaires à l'axe ternaire de succession ABC ABC. Les atomes de plomb et de potassium s'insèrent alternativement entre les plans oxygénés en occupant les sites octaédriques. Les méthodes physiques dont nous disposons ne permettent pas de préciser si les atomes de plomb II et IV comportent un ordre



basse température		haute température		
d _{hkl} Å	I / I _o	h k l	d _{hkl} Å	I / I _o
6,32	86	0 0 3	6,13	100
5,94	10	0 0 6	3,07	89
4,94	68	1 0 1	2,862	61
4,55	16	0 1 2	2,773	93
3,98	14	1 0 4	2,459	95
3,57	8	0 1 5	2,281	20
3,50	10	0 0 9	2,052	6
3,30	6	1 0 7	1,951	18
3,13	82	0 1 8	1,810	31
2,998	67	1 1 0	1,678	27
2,889	45	1 1 3	1,621	22
2,855	39	1 0 10	1,560	17
2,599	100	0 0 12	1,542	6
2,562	45	1 1 6	1,476	24
2,547	43	0 1 11 } 0 2 1 }	1,453	6
2,513	21			
2,443	5	0 2 4	1,389	18

TABLEAU XIV

à grande distance. Les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 3,358 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$c = 18,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Ces paramètres sont proches de ceux de l'oxyde ternaire KTlO_2 préparé par R. HOPPE et G. WERDING (27), qui est également de type $\text{NaFeO}_2 \propto$:

$$a = 3,421 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$c = 18,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Des cristaux mixtes de formule $\text{K}_2 \left[\text{Pb}_x^{\text{II}} \text{Pb}_x^{\text{IV}} \text{Tl}_{2(1-x)} \right] \text{O}_4$ s'obtiennent par chauffage à 650°C de mélanges $\text{KPbO}_2 - \text{KTlO}_2$ suivi de trempe, pour $0 < x \leq 0,45$. Près de la moitié du thallium III présent dans la maille de KTlO_2 peut donc être remplacé par des quantités équiatomiques de plomb II et IV sans que soient modifiées les symétries du réseau. La figure 6 donne la variation des paramètres hexagonaux en fonction de la composition.

Pour $0,21 \leq x \leq 0,45$ des recuits effectués à température suffisamment basse permettent d'obtenir une autre série de solutions solides de symétrie hexagonale. La transformation est réversible ; température et vitesse de la transformation rhomboédrique \longrightarrow hexagonale croissent avec la teneur en plomb.

Pour les mélanges plus riches en plomb les solutions solides limites obtenues coexistent avec l'une ou l'autre des deux formes allotropiques de KPbO_2 , qui ne comportent ni l'une ni l'autre de domaine d'existence.

La figure 7 donne le diagramme d'équilibre relatif au système $\text{KTlO}_2 - \text{KPbO}_2$.

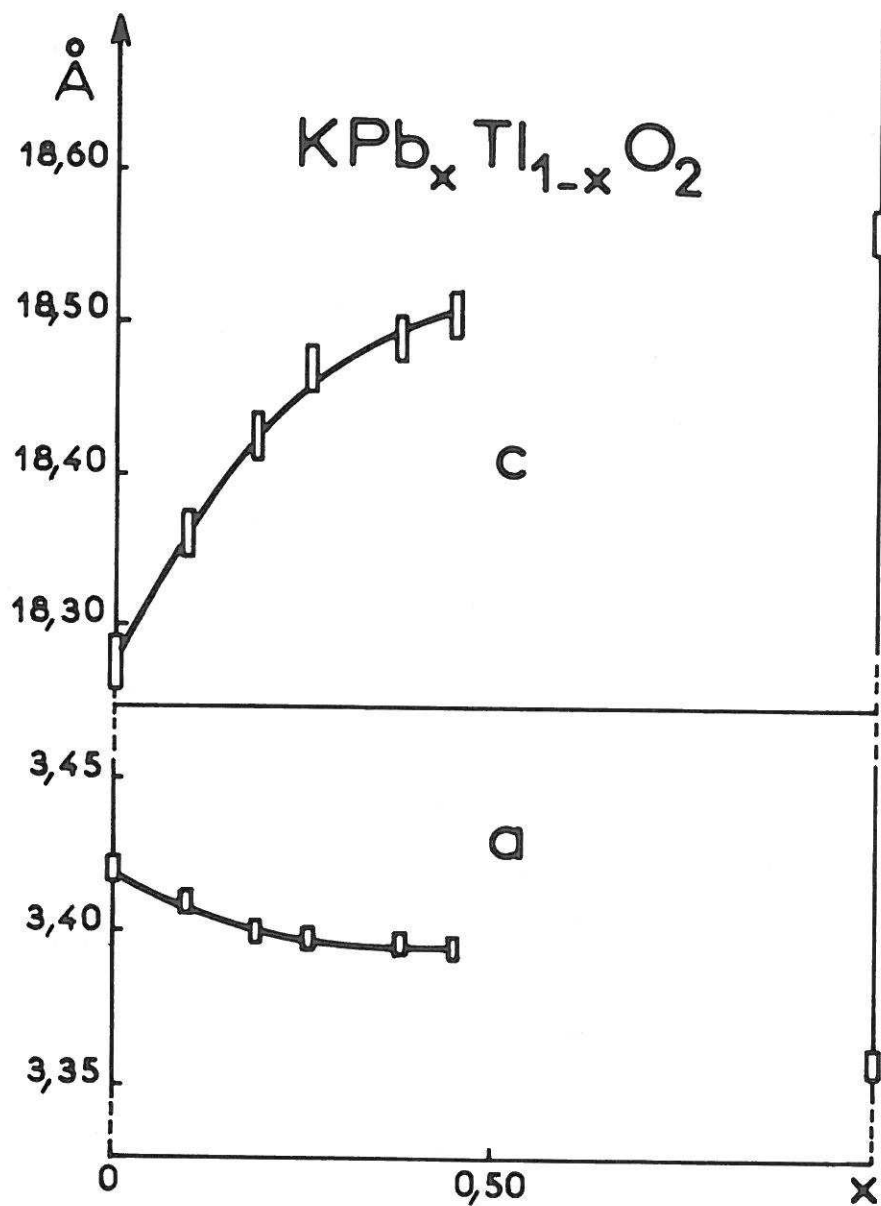


Fig. 6

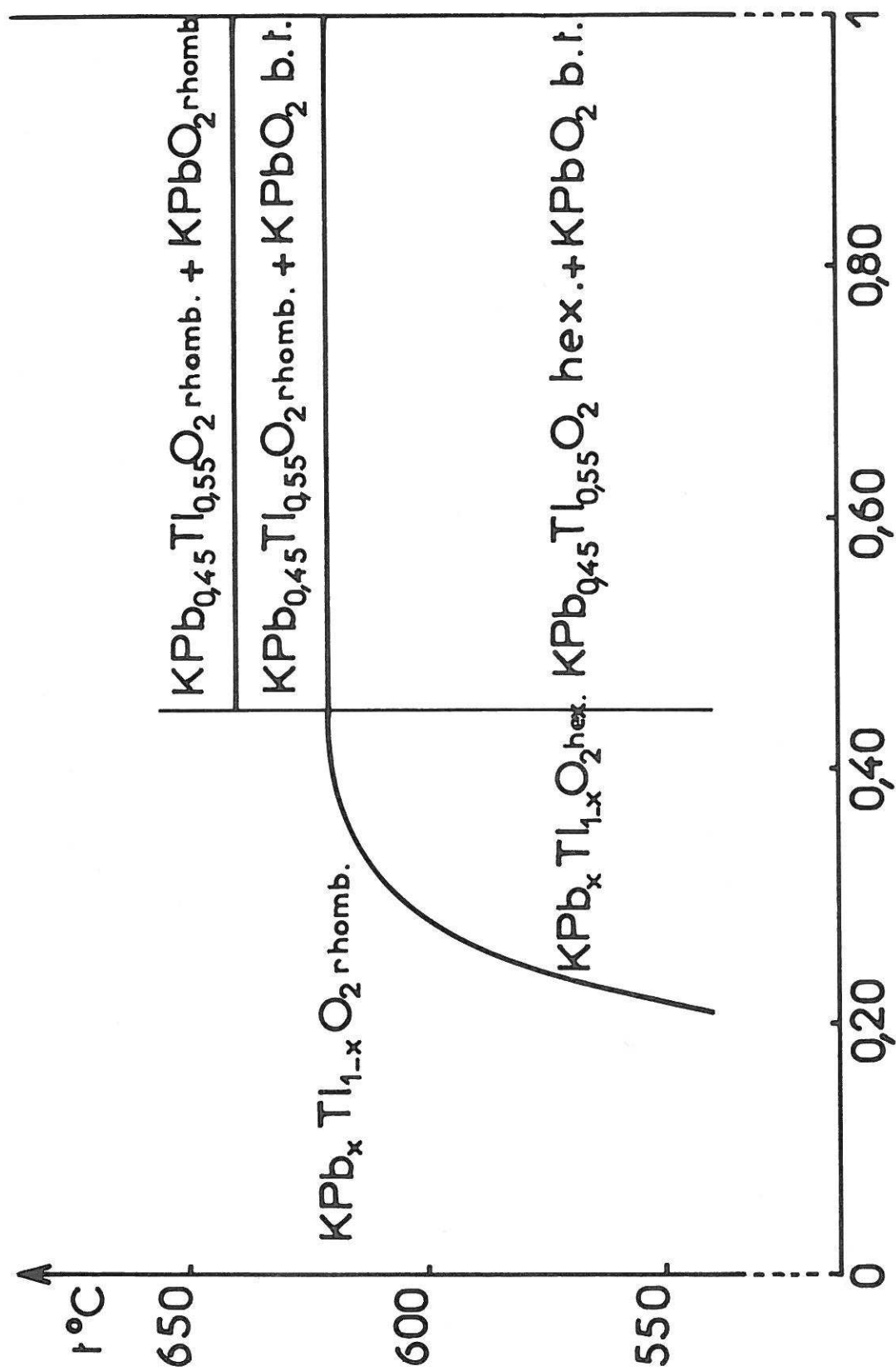


Fig. 7

Le paramètre a ne varie pratiquement pas lors de la transformation rhomboédrique \longrightarrow hexagonale. L'indexation de toutes les raies d'intensité élevée conduit à une valeur du paramètre c sensiblement divisée par trois, mais l'existence de raies faibles oblige en fait à doubler cette valeur.

Les paramètres des deux variétés sont donnés dans le tableau suivant pour la composition limite $x = 0,45$:

$\text{KPb}_{0,45}\text{Tl}_{0,55}\text{O}_2$	hexagonal	rhomboédrique
a (Å)	$3,356 \pm 0,006$	$3,394 \pm 0,006$
c (Å)	$12,58 \pm 0,02$	$18,52 \pm 0,02$

On en déduit que dans la phase hexagonale les couches d'oxygène se succèdent dans un ordre qui n'est plus ABC ABC, le nombre de couches atomiques superposées passant de 12 à 8.

L'apparition d'un nouveau mode d'empilement peut s'expliquer par l'abaissement de l'énergie électrostatique du réseau de la variété rhomboédrique lors de la substitution des atomes de thallium par les atomes de plomb, qui entraîne un accroissement du rapport $\frac{c}{a}$. R. HOPPE a montré en effet que la constante de Madelung des réseaux de type $\text{NaFeO}_2 \propto$ décroît rapidement en fonction du rapport $\frac{c}{a}$ (28).

Notre étude de la phase hexagonale est partie de la remarque suivante :

Un atome de coordinence VI occupe un site octaédrique s'il est situé entre deux couches atomiques dont les projections sur le plan xOy diffèrent ; il est au centre d'un prisme à base triangulaire s'il est situé entre deux couches atomiques dont les projections se superposent (fig. 8).

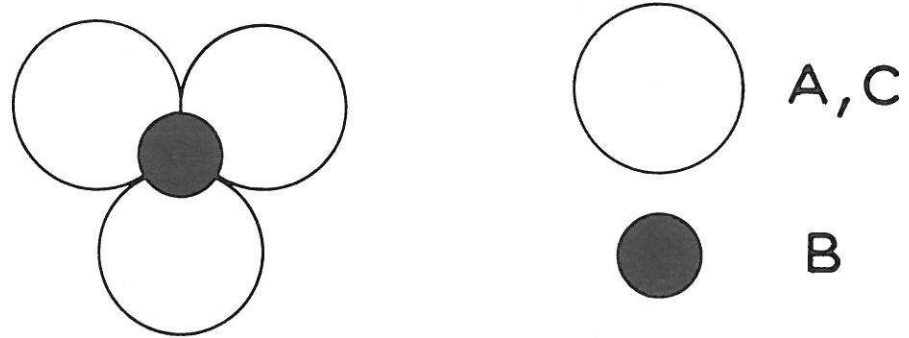
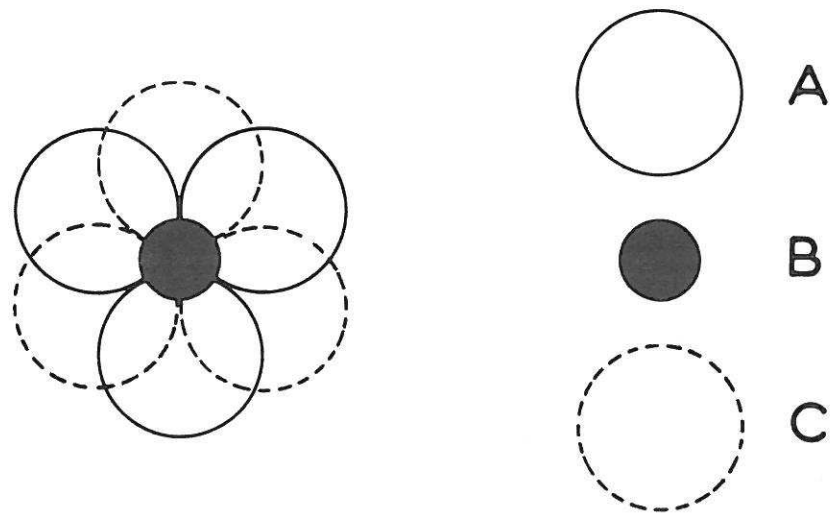


Fig. 8

Dans le réseau de type $\text{NaFeO}_2 \alpha$ tous les atomes occupent des sites octaédriques. Pour la phase hexagonale étudiée nous avons retenu sept autres possibilités qui sont rassemblées au tableau XV ; celles-ci diffèrent par la nature des sites occupés par les oxygènes et les divers atomes métalliques : octaèdres ou prismes.

	1	2	3	4	5	6	7
Oxygène	octaèdre	octaèdre	octaèdre	prisme	prisme	prisme	prisme
Plomb et thallium	octaèdre	prisme	prisme	octaèdre	octaèdre	prisme	prisme
Potassium	prisme	octaèdre	prisme	octaèdre	prisme	octaèdre	prisme

TABLEAU XV

Le tableau XVI donne la succession des atomes dans les 8 couches de la maille hexagonale pour les diverses hypothèses envisagées.

	1	2	3	4	5	6	7
Oxygène	A	A	A	A	A	A	A
Plomb et thallium	B	B	B	B	B	B	B
Oxygène	C	A	A	C	C	A	A
Potassium	A	C	C	B	B	B	B
Oxygène	C	B	A	A	C	C	A
Plomb et thallium	B	A	B	B	B	B	B
Oxygène	A	B	A	C	A	C	A
Potassium	C	C	C	B	B	B	B

TABLEAU XVI

L'examen de ce tableau montre que les hypothèses 3, 4 et 7 doivent être rejetées car elles conduisent à un paramètre égal à la moitié de celui que donne le calcul. Le calcul des intensités effectué pour les autres hypothèses montre que la première est la plus vraisemblable, les coefficients de reliabilité correspondant aux hypothèses 1, 2, 5 et 6 étant respectivement de 0,16, de 0,73, de 0,36 et de 0,37.

Dans l'hypothèse 1 le calcul des intensités a été effectué avec les coordonnées suivantes, qui peuvent évidemment ne pas être absolument rigoureuses :

K_I	$x = 0,000$	$y = 0,000$	$z = 0,000$
K_{II}	$x = 0,667$	$y = 0,333$	$z = 0,500$
Tl_I ou Pb_I	$x = 0,333$	$y = 0,667$	$z = 0,250$
Tl_{II} ou Pb_{II}	$x = 0,333$	$y = 0,667$	$z = 0,750$
O_I	$x = 0,667$	$y = 0,333$	$z = 0,160$
O_{II}	$x = 0,667$	$y = 0,333$	$z = 0,840$
O_{III}	$x = 0,000$	$y = 0,000$	$z = 0,340$
O_{IV}	$x = 0,000$	$y = 0,000$	$z = 0,660$

Le tableau XVII donne les intensités mesurées et calculées pour la phase de composition $KPb_{0,33}Tl_{0,67}O_2$.

Une structure analogue a été mise en évidence par R. HOPPE et H. SABROWSKY pour la phase $RbScO_2$ β (29). Le scandiate de rubidium possède également une variété de type $NaFeO_2$ α .

La figure 9 représente les structures des deux variétés allotropiques.

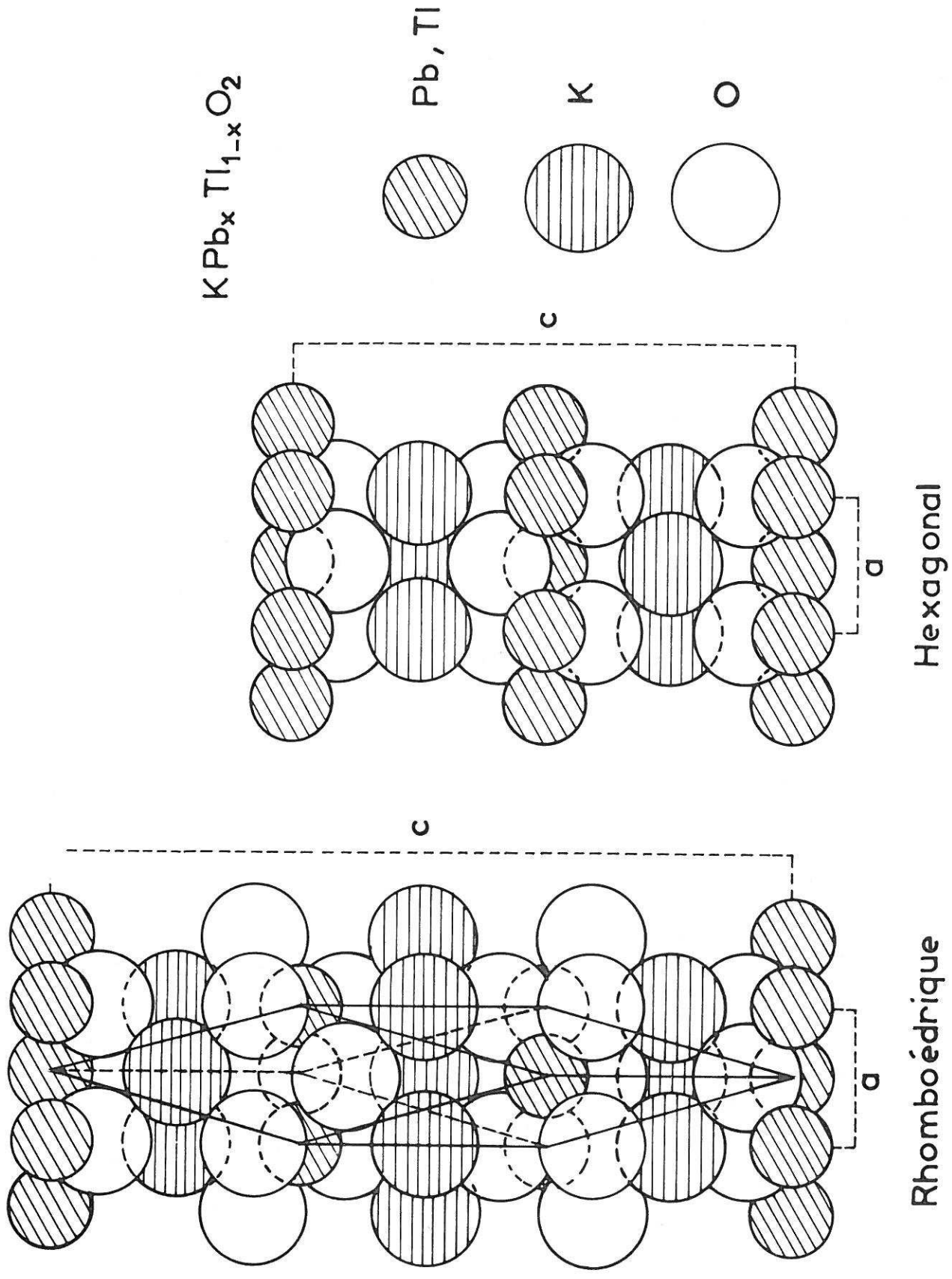


Fig. 9

K _{Pb} _{0,33} Tl _{0,67} O ₂ hexagonal			
h k l	d _{hkl} Å	I / I ₀ mes.	I / I ₀ calc.
0 0 4	3,13	33	21
1 0 0	2,909	42	32
1 0 1	2,843	< 1	0,8
1 0 2	2,641	100	99
1 0 3	2,390	6	8
1 0 4	2,135	81	62
0 0 6	2,091	7	5
1 0 5	1,905	< 1	0,8
1 0 6	1,699	57	67
1 1 0	1,683	36	42
1 1 2	1,625	33	35
0 0 8	1,570	8	9
1 0 7	1,529	-	0,2
1 1 4	1,484	38	47
2 0 0	1,459	15	14
2 0 2	1,420	33	40
1 0 8 } 2 0 3 }	1,382	32	32

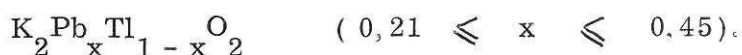
TABLEAU XVII

Remarques -

1 - Aucun oxyde de formule $MPbO_2$ n'a pu être mis en évidence lors d'une étude parallèle des systèmes plomb - oxygène - sodium et plomb - oxygène - rubidium, les méthodes de préparation utilisées avec succès dans le cas du potassium s'avérant infructueuses.

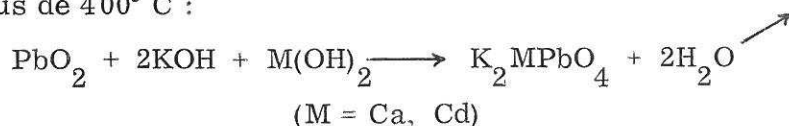
De même toutes nos tentatives en vue de préparer un oxyde de formule $KSnO_2$ ont abouti à des échecs. L'action de K_2O sur le mélange équimoléculaire des oxydes SnO_2 et SnO entraîne une dismutation de l'oxyde divalent avec formation de stannate K_2SnO_3 et d'étain. L'action de la potasse au-dessous de la température de dismutation de l'oxyde SnO conduit de son côté à un mélange de stannate hydraté $3K_2SnO_3 \cdot 2H_2O$ et de SnO .

2 - Deux plombates doubles inédits de potassium et de métaux divalents K_2CaPbO_4 et K_2CdPbO_4 dans lesquels le plomb II est remplacé par le calcium ou le cadmium ont pu être mis en évidence et isolés. Chacun comporte deux formes allotropiques isotypes des deux variétés de la solution solide

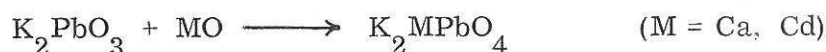


Deux modes de préparation ont été utilisés :

a) Action du mélange des hydroxydes basiques sur PbO_2 sous courant d'oxygène au-dessus de $400^\circ C$:



b) Action des oxydes de calcium et cadmium sur le métaplobmate de potassium à $600^\circ C$:



Les dépouillements des spectres Debye-Scherrer des deux variétés de K_2CaPbO_4 et K_2CdPbO_4 sont donnés aux tableaux XVIII et XIX. Les paramètres obtenus sont les suivants :

	K_2CaPbO_4		K_2CdPbO_4	
	hexag.	rhomb.	hexag.	rhomb.
a (Å)	3,342	3,403	3,347	3,375
c (Å)	12,70	18,58	12,45	18,37
	β .T.	H.T.		

A la différence des solutions solides $KPb_xTl_{1-x}O_2$ la transformation hexagonale \longrightarrow rhomboédrique est irréversible. Les transformations s'effectuent au voisinage de 700° C.

La proximité des rayons ioniques du calcium et du cadmium et de celui du plomb tétravalent ($r_{Ca^{++}} = 0,99 \text{ Å}$, $r_{Cd^{++}} = 0,97 \text{ Å}$; $r_{Pb^{4+}} = 0,84 \text{ Å}$ selon L.H. AHRENS) (26) semble permettre aux cations divalents d'occuper au sein des deux réseaux les mêmes types de sites que le plomb IV. Aucune raie de surstructure indiquant un ordre cationique n'a pu être décelée.

L'oxyde de zinc ($r_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ Å}$) est sans action sur le métaplobate. L'oxyde de strontium ($r_{Sr^{2+}} = 1,12 \text{ Å}$) déplace par contre l'oxyde de potassium au-dessus de 600° C pour donner le métaplobate de strontium.

Le plomb II ($r_{Pb^{2+}} = 1,20 \text{ Å}$) semble donc faire exception à la règle qui voudrait que les couches cationiques contiennent des atomes de taille voisine. Bien qu'aucune stabilisation par électrons de conduction ne puisse être envisagée, il semblerait donc que la présence simultanée du plomb IV et du plomb II entraînerait une certaine stabilité accrue du réseau. Il faut toutefois remarquer que la variété hexagonale de la solution solide $K_2Pb_xTl_{1-x}O_2$ contient de toute manière une proportion élevée de thallium III, dont les atomes

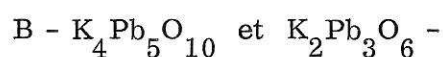
K ₂ CaPbO ₄ rhomboédrique				K ₂ CdPbO ₄ rhomboédrique					
h	k	l _{hex.}	d _{hkl} Å	I / I ₀	h	k	l _{hex.}	d _{hkl} Å	I / I ₀
0	0	3	6,11	87	0	0	3	6,03	95
0	0	6	3,07	27	0	0	6	3,04	52
1	0	1	2,893	29	1	0	1	2,862	41
0	1	2	2,790	87	0	1	2	2,761	78
1	0	4	2,474	100	1	0	4	2,451	100
0	1	5	2,299	11	0	1	5	2,277	18
0	0	9	2,061	7	0	0	9	2,032	4
1	0	7	1,966	15	1	0	7	1,945	22
0	1	8	1,821	24	0	1	8	1,801	28
1	1	0	1,697	26	1	1	0	1,682	24
1	1	3	1,636	15	1	1	3	1,623	22
1	0	10	1,567	8	1	0	10	1,552	16
0	0	12	1,545	3	0	0	12	1,528	5
1	1	6	1,488	20	1	1	6	1,474	32
0	2	1	1,464	11	0	2	1	1,451	9
0	1	11			0	1	11		
2	0	2	1,451	9	2	0	2	1,441	8
0	2	4	1,402	9	0	2	4	1,390	14
2	0	5	1,370	3	2	0	5	1,355	7
1	1	9	1,311	7	1	1	9	1,299	8
0	2	7	1,287	4	0	2	7	1,274	6
1	0	13			1	0	13		
2	0	8	1,244	6	2	0	8	1,231	5
0	1	14	1,209	7	0	1	14	1,197	5
0	2	10	1,154	5	0	2	10	1,144	6
1	1	12	1,144	7	1	1	12	1,134	11

TABLEAU XVIII

K ₂ CaPbO ₄ hexagonal			K ₂ CdPbO ₄ hexagonal		
h k l	d _{hkl} Å	I / I ₀	h k l	d _{hkl} Å	I / I ₀
0 0 2	6, 27	91	0 0 2	6, 18	85
0 0 4	3, 15	33	0 0 4	3, 10	26
1 0 0	2, 882	45	1 0 0	2, 891	37
1 0 2	2, 624	100	1 0 2	2, 623	100
1 0 3	2, 376	9	1 0 3	2, 375	6
1 0 4	2, 132	63	1 0 4	2, 122	32
0 0 6	2, 112	6	0 0 6	2, 075	2
1 0 6	1, 705	24	1 0 6	1, 688	26
1 1 0	1, 665	22	1 1 0	1, 673	29
1 1 2	1, 612	20	1 1 2	1, 617	19
0 0 8	1, 592	6	0 0 8	1, 555	2
1 1 4	1, 480	12	1 1 4	1, 477	12
2 0 0	1, 445	6	2 0 0	1, 450	7
2 0 2	1, 409	11	2 0 2	1, 413	15
1 0 8	1, 392	12	1 0 8 } 2 0 3 } 2 0 4 }	1, 372	8
2 0 3	1, 367	3			
2 0 4	1, 315	13	2 0 4		

TABLEAU XIX

ont une taille intermédiaire entre celles du plomb II et du plomb IV. Cette stabilité pourrait peut-être résulter d'une mise en commun du doublet $6s^2$ entre atomes de plomb IV et II voisins, hypothèse qui justifierait la contraction du paramètre a dans $KPbO_2$. Les solutions solides $K_2Pb_x^{II}Cd_{1-x}Pb^{IV}O_4$ ne comportent pas de domaine biphasé ; elles accusent néanmoins un écart à la loi de Végard (fig. 10).



$K_4Pb_5O_{10}$ et $K_2Pb_3O_6$ se présentent respectivement sous forme d'une poudre brune et d'une poudre noire.

Comme $KPbO_2$ ces deux phases sont diamagnétiques, propriété qui implique l'absence de plomb III :

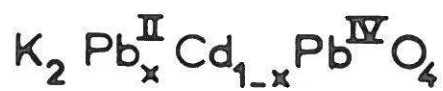
$$\chi_{K_4Pb_5O_{10}} = - 197. 10^{-6} \text{ u. e. m. C.G.S./mole} \\ \text{à } 23^\circ \text{ C}$$

$$\chi_{K_2Pb_3O_6} = - 88. 10^{-6} \text{ u. e. m. C.G.S. / mole} \\ \text{à } 23^\circ \text{ C}$$

Elles possèdent une résistivité importante de l'ordre de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25° C , propriété qui les différencie également des bronzes oxygénés.

Leurs spectres Debye-Scherrer sont donnés au tableau XX.

L'étude du diagramme ternaire plomb - oxygène - potassium a donc permis de mettre en évidence trois phases de compositions $KPbO_2$, $K_4Pb_5O_{10}$ et $K_2Pb_3O_6$, caractérisées par la présence simultanée de plomb II et de plomb IV, sans qu'aucune quantité notable de plomb III ait pu être décelée. Ces phases sont à notre connaissance les premiers composés oxygénés ternaires dans lesquels le plomb se trouve à deux degrés d'oxydation différents. Aucune d'entre elles ne semble posséder de domaine d'existence.



Rhomboédrique

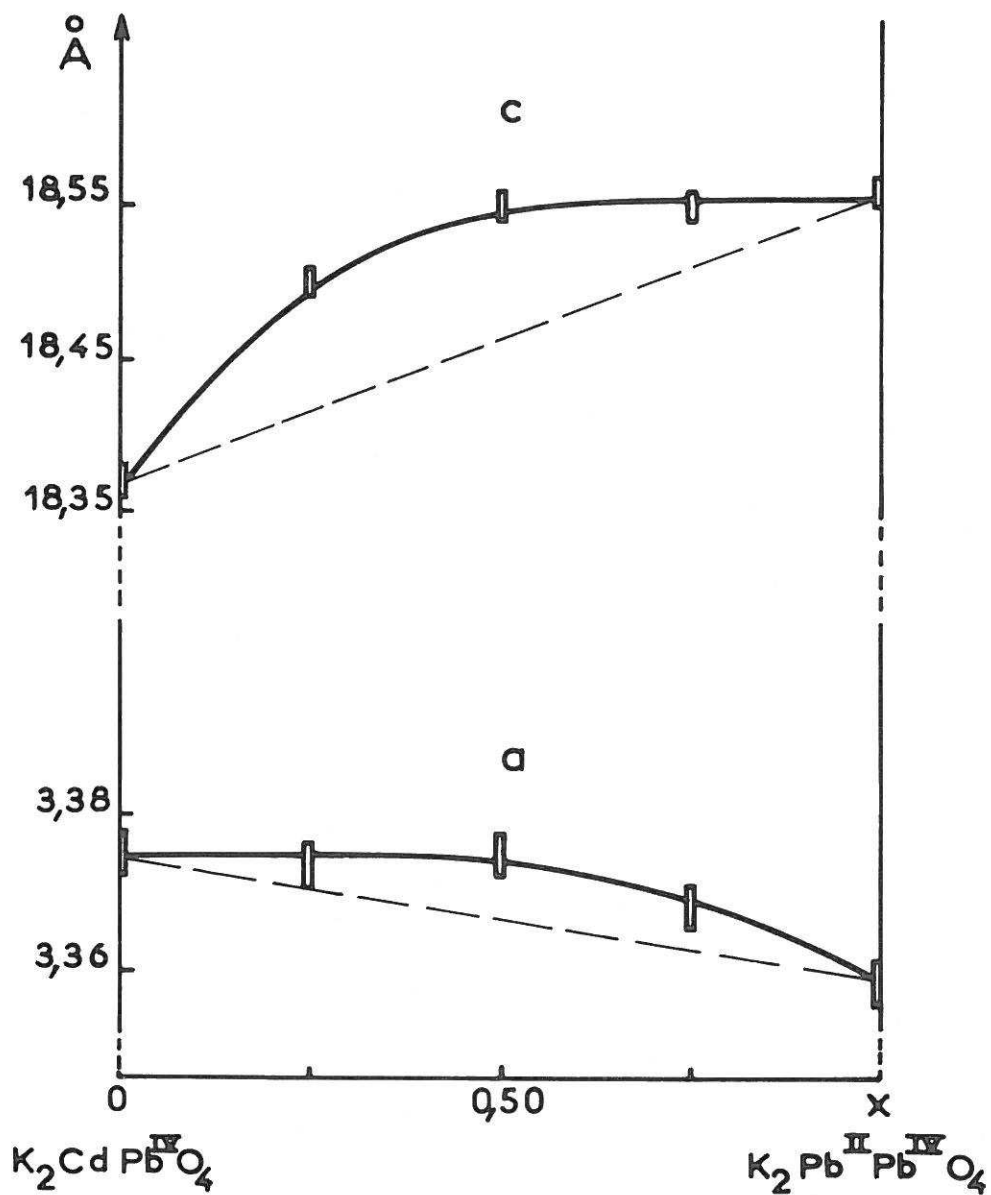


Fig. 10

$K_4Pb_5O_{10}$		$K_2Pb_3O_6$	
d_{hkl} Å	I / I _o	d_{hkl} Å	I / I _o
5, 50	24	8, 84	9
5, 37	40	6, 75	18
4, 42	3	5, 88	38
4, 15	23	5, 24	23
3, 93	5	5, 15	9
3, 66	3	4, 56	18
3, 45	1	3, 36	3
3, 17	22	3, 25	2
3, 07	75	3, 14	31
2, 957	5	3, 010	30
2, 812	100	2, 957	100
2, 728	9	2, 882	32
2, 680	5	2, 838	10
2, 506	46	2, 736	33
2, 473	4	2, 579	8
2, 443	2	2, 466	9
2, 354	2	2, 440	9
2, 330	4	2, 396	3
2, 231	2	2, 319	3
2, 207	15	2, 291	2
2, 164	2	2, 231	2
2, 015	3	2, 169	3
1, 947	18	2, 079	8
1, 826	36	2, 056	16

TABLEAU XX

-IV-

CONCLUSIONS

Ce travail comportait l'étude du système plomb - oxygène - potassium.

Dans un premier temps nous avons préparé une série de plombates de potassium de compositions K_4PbO_4 , K_2PbO_3 , $K_2Pb_2O_5$, $K_4Pb_5O_{12}$ et $K_2Pb_3O_7$, ainsi que deux nouveaux hydrates du métaplobate. L'abondance des phases au sein du système $PbO_2 - K_2O$ contraste avec le petit nombre de plombates de sodium : une étude du système $PbO_2 - Na_2O$ effectuée en collaboration avec J. CLAVERIE (30) n'a permis en effet de mettre que deux phases ternaires en évidence : l'orthoplobate Na_4PbO_4 et le métaplobate Na_2PbO_3 étudié précédemment par G. LANG (11). Cette propriété est d'ailleurs commune à tous les systèmes $MO_2 - N_2O$ (N : métal alcalin), les systèmes $ThO_2 - K_2O$ et $ThO_2 - Na_2O$ exceptés ; elle est vraisemblablement liée au fait que le potassium, moins polarisant et plus électropositif que le sodium, donne plus facilement naissance à des structures stables.

Une étude cristallographique a montré l'analogie structurale existant entre les plombates et les stannates : toutes les phases de même formulation sont isotypes.

La stabilité thermique de l'oxyde PbO et la réactivité élevée de l'oxyde K_2O ont permis l'obtention de quatre plombites de formules K_4PbO_3 , $K_6Pb_2O_5$, K_2PbO_2 et $K_2Pb_2O_3$. Les plombites ne présentent aucune analogie avec les oxydes ternaires obtenus jusqu'ici dans les systèmes $MO - N_2O$.

Trois oxydes doubles de potassium et de plomb dans lesquels cet élément possède simultanément les degrés d'oxydation 2 et 4 ont été isolés : $KPbO_2$, $K_4Pb_5O_{10}$ et $K_2Pb_3O_6$. Ce sont les premiers oxydes ternaires mixtes de plomb préparés jusqu'ici. Ainsi qu'il était à prévoir, dans aucune de ces phases la présence de plomb III n'a pu être mise en évidence.

La stabilité thermique des plombates et des divers oxydes de degrés d'oxydation mixtes a été précisée, leurs interconversions ont été mises en évidence dans diverses conditions de pression gazeuse. Le diagramme d'équilibre plomb - oxygène - potassium a été établi en l'absence de phase gazeuse à 450° C, température à laquelle les diverses phases envisagées sont stables.

$KPbO_2$ a été mis en évidence sous deux formes allotropiques, celle de haute température est isotype de $NaFeO_2 \alpha$. $KPbO_2$ donne avec $KTiO_2$ des solutions solides $KPb_xTi_{1-x}O_2$ ($x \leq 0,45$). Celles-ci comportent deux variétés allotropiques, dont les structures diffèrent par une modification de l'empilement des couches successives du réseau.

$K_4Pb_5O_{10}$ et $K_2Pb_3O_6$, dont les formules peuvent s'écrire respectivement $K_{0,80}PbO_2$ et $K_{0,67}PbO_2$, et $KPbO_2$ lui-même semblent cependant de nature très différente des bronzes oxygénés $M_xV_2O_5$ ou M_xWO_3 étudiés au laboratoire. Exempts de domaines d'existence, leur comportement est celui de véritables composés définis.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. V. SIDWICK. "The Chemical Elements and their Compounds"
Clarendon Press, Oxford (1950)
- (2) R. WEISS, C. R. Acad. Sc. 246, 3073, (1958)
- (3) J. S. KASPER et C. C. CHRIST, J. Chem. Phys. 21, 1897, (1953)
- (4) J. FREMY, Ann. Chim. Phys. 12, 488, (1844)
- (5) P. SEIDEL, J. Prakt. Chem. 20, 200, (1879)
- (6) F. BELLUCCI et N. PARRAVANO, Att. Accad. Lincei 14, 1378, (1905)
- (7) R. WERNER, Neuere Ansch. auf der Gebiete Anorg. Chem. Braunschweig
3, 124, (1913)
- (8) G. CLARK, J. Amer. Chem. Soc. 41, 1477, (1919)
- (9) J. MILBAUER, Chem. Z. 38, 566, (1914)
- (10) G. GRUBE, Z. Elektrochem. 28, 273, (1922)

- (11) G. LANG, Z. Anorg. Chem. 276, 77, (1954)
- (12) R. WEISS, Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy, (1959)
- (13) M. SIRAMY, Th. KATZ et R. FAIVRE, C. R. Acad. Sc. 227, 282, (1948)
- (14) Th. KATZ, Ann. Chim. 5, (1950)
- (15) R. WEISS et R. FAIVRE, C. R. Acad. Sc. 245, 2513, (1957)
- (16) W. B. WHITE et R. ROY, J. Amer. Cer. Soc. 47, 5, (1964)
- (17) R. WEISS et R. FAIVRE, C. R. Acad. Sc. 245, 1629, (1957)
- (18) M. TOURNOUX, Ann. Chim. 9, (1964)
- (19) M. DEVALETTE et P. HAGENMULLER, Bull. Soc. Chim., (1967)
- (20) E. RENGADE, Thèse, Paris, (1907)
- (21) M. DEVALETTE, Thèse 3e cycle, Bordeaux, (1966)
- (22) M. TOURNOUX et M. DEVALETTE, Bull. Soc. Chim. 370, 2337, (1965)
- (23) J. SIMON, Z. Anorg. Chem. 177, 109, (1928)
- (24) KOHLSCHÜTTER, Ber. Chem. Ges. 56, 275, (1923)
- (25) E. MÜLLER, Zeitschr. physick. Chem. 114, 129, (1925)

- (26) L. H. AHRENS, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 2, 155, (1952)
- (27) R. HOPPE et G. WERDING, *Z. anorg. allg. Chemie*, 307, 174, (1961)
- (28) R. HOPPE, *Bull. Soc. Chim. F.*, 4, 1115, (1965)
- (29) R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 339, 144, (1965)
- (30) J. CLAVERIE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. F.*
1, 244, (1966)

Vu et approuvé,
BORDEAUX, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer :
BORDEAUX, le
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN