

ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DES SELS DE CALCIUM DE QUELQUES ACIDES ALCANESULFONIQUES

F. CHARBONNIER

*Laboratoire de Synthèse Minérale, U. E. R. de Chimie et de Biochimie
Université Claude-Bernard, Lyon I, 69100 Villeurbanne, France*

(Reçu le 5 Juillet 1972)

Calcium salts of some alkanesulphonic acids have been prepared. Most of them are new. Their dehydration and the decomposition of anhydrous salts have been studied by thermogravimetric analysis (TG) and by thermal differential analysis (DTA) under ordinary pressure. In an inert atmosphere the sulphides formed indicate that carbon-sulphur and oxygen-sulphur bonds have been broken. The mechanism of decomposition of the calcium alkanesulphonates seems to be more complicated than that of the corresponding carboxylates.

Les acides alcanesulfoniques et certains de leurs dérivés organiques sont des composés bien connus; par contre, peu de sels métalliques ont été préparés et étudiés. A notre connaissance, les travaux publiés concernent la détermination du degré d'hydratation de quelques sels de baryum, sodium, cuivre ou plomb [1], l'étude des spectres d'absorption infrarouge des méthanesulfonates de lithium et de sodium [2], la recherche du système cristallin de sulfonates de sodium à longue chaîne [3, 4] et la détermination de la structure du méthanedisulfonate de potassium [5].

Aucune recherche n'ayant été consacrée à l'action de la chaleur, nous avons entrepris l'étude de la stabilité thermique de quelques alcanesulfonates de calcium, sels très peu connus (la littérature n'en cite que quatre – voir tableau). Les réactions de déshydratation et de décomposition ont été suivies par TG et ATD. L'identification des phases solides a été faite par analyse radiocristallographique (méthode des poudres) et spectrophotométrie d'absorption infrarouge.

Partie expérimentale

Les produits

Les acides alcanesulfoniques étudiés ont pour formule générale $C_nH_{2n+1}SO_3H$ et $HSO_3(CH_2)_nSO_3H$, avec $1 \leq n \leq 5$. Parmi les acides monosulfoniques, pour $n \geq 4$, tous les isomères de position possibles n'ont pas été préparés. En ce qui concerne les acides disulfoniques, on a uniquement considéré les composés du type α, ω .

Leur préparation et leur isolement par un procédé mis au point au laboratoire ont déjà été décrits [6, 7]. Les sels de calcium ont été obtenus par action d'un

excès de carbonate de calcium très pur sur l'acide; ces sels, très solubles, ont été isolés par cristallisation à 3 ou 4°. L'eau, le métal et le soufre ont été dosés. Les courbes thermogravimétriques ont constitué une vérification des formules déterminées par analyse chimique.

Thermogravimétrie

Les études ont été faites à l'air, à la pression atmosphérique ou sous atmosphère inerte, avec une thermobalance Adameł-Chevenard à enregistrement graphique par suiveur de spot. Les vitesses de chauffe étaient de 2 à 5°/mn suivant le phénomène à étudier. Les masses de sels, soigneusement broyées au préalable, étaient comprises entre 250 et 500 mg. La forme des creusets était choisie de façon à avoir toujours une couche de solide aussi mince que possible.

Analyse thermique différentielle

Les tracés ont été obtenus à l'aide d'un microanalyseur thermique différentiel "Bureau de Liaison", licence CNRS, avec des échantillons de 2 à 5 mg, placés dans des creusets de platine. Les expériences ont été réalisées à l'air, sous la pression atmosphérique ou sous atmosphère inerte, à différentes vitesses de chauffe. L'utilisation d'une substance de référence n'était pas indispensable en raison des faibles quantités d'échantillon utilisées.

Spectrophotométrie d'absorption infrarouge

Un spectrophotomètre à réseau Perkin-Elmer, type 237 G a été employé; l'échantillon (1 mg) était broyé avec 300 mg de KBr spectroscopiquement pur, puis comprimé sous 8 t/cm² en une pastille de 0.3 mm d'épaisseur environ.

Analyse radiocristallographique

Elle a été réalisée par la méthode des poudres en chambre Debye-Scherrer cylindrique de 360 mm de circonférence, avec un générateur Philips PW 1030, et un tube à anticathode de cuivre (raie K α).

Résultats et discussion

Le tableau 1 regroupe les hydrates isolés.

On remarque que l'état d'hydratation est varié, quoique peu élevé. Les disulfonates ne donnent pas tous le même hydrate. Parmi les monosulfonates, pour un nombre d'atomes de carbone donné, l'hydrate est souvent différent suivant que la chaîne hydrocarbonée contient ou non des substituants.

Tableau 1
Les hydrates isolés

Anions RSO ₃ ⁻ et -SO ₃ R'-SO ₃ ⁻	Hydrates obtenus (nH ₂ O)	
	antérieurement	ce travail
R = CH ₃ -	0 [8]	0
CH ₃ -CH ₂ -	0 [9]	2
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -		2
(CH ₃) ₂ -CH-		1
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	2 [10]	2
C ₂ H ₅ \> CH-		1.25
CH ₃ \> CH-		
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -		2
C ₃ H ₇ \> CH-		3
CH ₃ \> CH-		
(C ₂ H ₅) ₂ -CH-		3
(CH ₃) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -		2
R' = -CH ₂ -		3
-(CH ₂) ₂ -	0 [11, 12]	0
-(CH ₂) ₃ -		1.5
-(CH ₂) ₄ -		2
-(CH ₂) ₅ -		2

Analyse thermogravimétrique

1) Déshydratation

A l'air, à la pression atmosphérique, tous les sels commencent à perdre leur eau avant 100°. La température de début de déshydratation ne semble pas dépendre du nombre d'atomes de carbone. Dans tous les cas sauf deux, il apparaît une

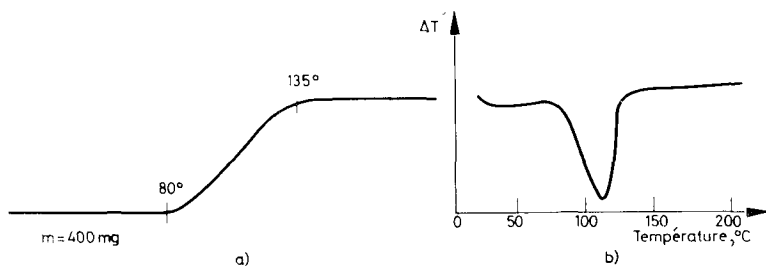


Fig. 1. Déshydratation de Ca[SO₃(CH₂)₄SO₃], 2H₂O à l'air. a) TG V = 2 C/mn; b) ATD V = 5 C/mn

seule perte de poids sur les tracés, même à vitesse de chauffe plus faible, ce qui traduit un départ continu de l'eau, sans formation de phases intermédiaires stables dans les conditions expérimentales utilisées (fig. 1).

Par contre, la déshydratation se fait en deux étapes pour le butanesulfonate - 2, $1.25\text{H}_2\text{O}$ et le méthanedisulfonate, $3\text{H}_2\text{O}$ (fig. 2 et 3); les phases moins riches en eau mises en évidence sont les suivantes:

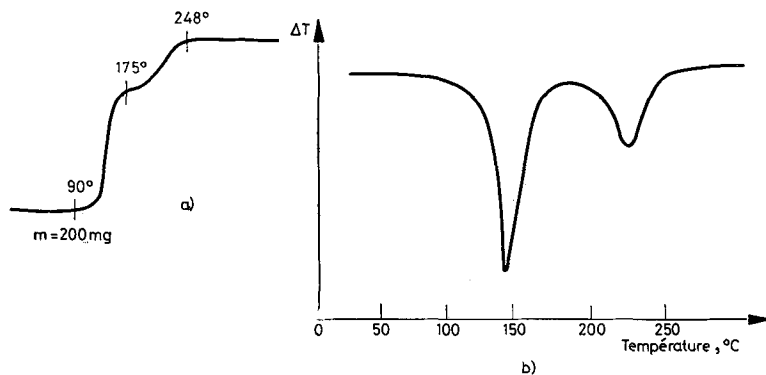
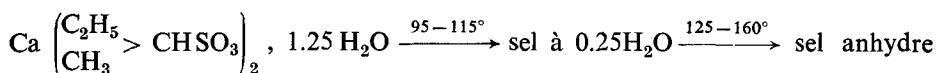


Fig. 2. Déshydratation de $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{SO}_3), 3\text{H}_2\text{O}$ à l'air. a) TG $V = 4 \text{ C/mn}$; b) ATD $V = 5 \text{ C/mn}$

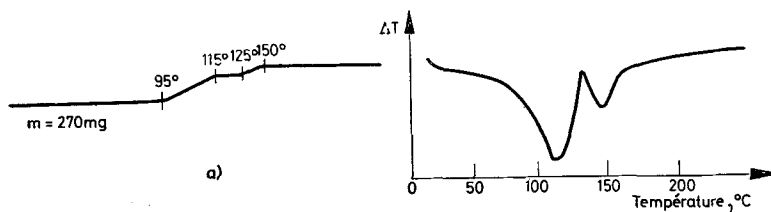
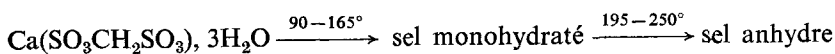


Fig. 3. Déshydratation de $\text{Ca} \left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{SO}_3 \right]_2, 1.25\text{H}_2\text{O}$ à l'air. a) TG $V = 4 \text{ C/mn}$; b) ATD $V = 5 \text{ C/mn}$



Ces hydrates intermédiaires sont caractérisés par des paliers bien horizontaux. Ils ne sont pas amorphes aux rayons X et leur identification en tant qu'espèces bien définies a été confirmée par détermination des teneurs en soufre et en calcium.

2) *Decomposition*

a — *Généralités*

La détermination de la limite supérieure du domaine de stabilité thermique des sels anhydres a été faite en soumettant les échantillons à un même traitement thermique ($3^\circ/\text{mn}$). La figure 4 représente la température de début de décomposition T en fonction du nombre n d'atomes de carbone (à l'air, à la pression atmosphérique). Cette température se situe entre 260 et 430° suivant les cas. On remarque l'influence de la longueur et de la structure de la chaîne hydrocarbonée sur la température T . La température de fin de décomposition, variable suivant les sels, n'a jamais dépassé 530° environ.

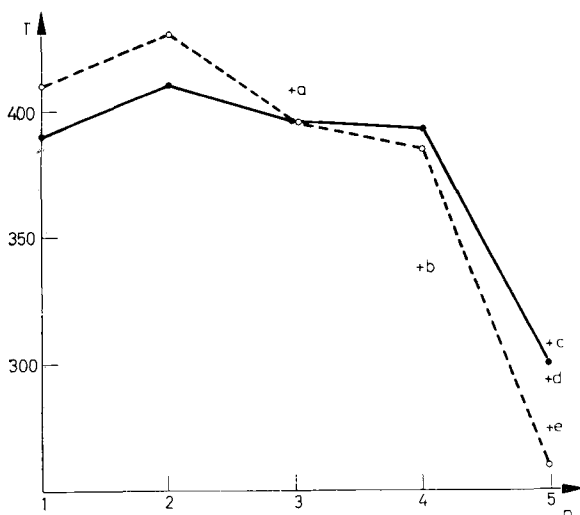


Fig. 4. Température T du début de décomposition des sels anhydres à l'air, en fonction du nombre n d'atomes de carbone: a) propanesulfonate-2; b) butanesulfonate-2; c) méthyl-3 butanesulfonate-1; d) pentanesulfonate-2; e) pentanesulfonate-3; — disulfonates; - - - - monosulfonates à chaîne non substituée

A l'air, sous pression atmosphérique, la décomposition se traduit par un tracé en pente plus ou moins rapide, mais régulière dans la plupart des cas; parfois, l'inclinaison du tracé peut s'atténuer en fin d'expérience. Sous atmosphère inerte, la pente des tracés reste la même entre début et fin de décomposition. Dans tous les cas, nous n'avons jamais observé des paliers ou des amorces de paliers qui auraient pu traduire la formation d'espèces définies au cours de la décomposition.

b — *Nature des résidus solides*

Elle dépend de la nature de l'atmosphère sous laquelle la décomposition se produit. Les résidus ont été refroidis lentement (simplement en coupant l'alimentation du four) et analysés aussitôt à la température ambiante atteinte.

Pyrolyse à l'air

Les résidus sont des poudres très fines, blanchâtres ou grisâtres. Il n'y a jamais eu de projection de matière hors des creusets. L'analyse physico-chimique a montré la présence soit de sulfate seul (cas des monosulfonates, sauf pour le premier terme), soit d'un mélange sulfate-sulfite (cas du méthanesulfonate et des disulfonates); le sulfite est recueilli en quantité variable suivant le sel de départ. L'étude aux rayons X a montré des phases bien cristallisées. Le sulfate de calcium est "l'anhydrite" orthorhombique.

Le spectre d'absorption I. R. du sulfate présente les caractéristiques suivantes: 2 petites bandes assez étroites à 2125 et 2230 cm^{-1} environ et la bande de vibration de valence asymétrique de l'anion SO_4^- résolue en 3 pics (maximums situés à 1180, 1145 et 1120 cm^{-1}). Ces observations sont en bon accord avec les travaux de Miller et Wilkins [13] qui ont observé que l'apparition de bandes vers 2200 cm^{-1} et la présence de 3 maximums dans la bande ν as (SO_4^-) se manifestaient pour un sulfate chauffé au-dessus de 150°. De même, en accord avec les données de la littérature la bande ν s (SO_4^-) à 980–990 cm^{-1} n'est pas visible. Le spectre I. R. du mélange sulfite-sulfate, outre les caractéristiques précédentes dues au sulfate, présente la bande attendue du sulfite dont le maximum est compris entre 960 et 980 cm^{-1} , en accord avec Rocchiccioli qui a trouvé 940–980 cm^{-1} [14].

Pour les deux types de spectre, on observe un "débordement" vers les petites longueurs d'onde de la bande ν as (SO_4^-) puisqu'elle est comprise entre 1080 et 1250 cm^{-1} , alors que de nombreux auteurs citent le domaine 1080–1150 cm^{-1} [15]. Il semble que cet élargissement puisse être lié à la texture de ces sulfates, obtenus au terme d'une pyrolyse d'alcanesulfonates de calcium.

Pyrolyse sous atmosphère inerte

On observe une absence totale de sulfate dans tous les cas. Les résidus sont gris ou noirs; la quantité de particules charbonneuses est plus importante que pour les pyrolyses effectuées à l'air. Ce sont des mélanges de sulfure et de sulfite, avec le plus souvent prédominance très nette du sulfure. Les espèces en présence sont bien cristallisées: par exemple, l'éthanesulfonate laisse un résidu de sulfure dont le cliché de poudre correspond à celui de l'oldhamite, sulfure naturel. Ces sulfures, très divisés, s'oxydent rapidement s'ils ne sont pas conservés à l'abri de l'air.

Discussion

D'après les observations précédentes, il apparaît que les alcanesulfonates de calcium se décomposent en donnant des résidus de sulfure et de sulfite; le sulfate obtenu à l'air n'est qu'un produit secondaire d'oxydation. En effet, si le sulfate résultait effectivement du mécanisme réactionnel responsable de la décomposition, il devrait se former aussi sous atmosphère non oxydante. Or, son absence en fin de décomposition (milieu inerte) ne peut pas être expliquée par sa réduction en

sulfure au contact de carbone car celle-ci ne se produit qu'à des températures bien supérieures à celles atteintes en fin d'expérience.

Parmi les produits volatils, il y aurait, outre des hydrocarbures, des mercaptans et des sulfoxydes, mais il ne semble pas que l'atmosphère réductrice ainsi créée puisse agir sur un sulfate. Le sulfure, lui, est bien un produit direct de la pyrolyse: il ne peut pas provenir d'une dismutation du sulfite puisque l'analyse physico-chimique a prouvé l'absence totale de sulfate; en outre, sa disparition à l'air s'explique par son oxydation. Au cours des pyrolyses à l'air, le sulfite lui aussi est oxydé plus ou moins complètement en sulfate, mais son abondance dans certains résidus semble due au fait que l'oxydation des sulfures formés s'arrête au stade sulfite, à cause de la rapidité de la décomposition (méthanesulfonate et disulfonates).

La présence de sulfate de calcium (pyrolyse à l'air) ne peut s'expliquer que par l'oxydation des sulfure et sulfite, produits directs de la pyrolyse. La formation de sulfure implique une rupture des liaisons carbone-soufre et soufre-oxygène dans l'anion sulfonate. Une étude analogue consacrée à quelques alcanesulfonates alcalins avait abouti aux mêmes conclusions [7].

Analyse thermique différentielle

Elle confirme les résultats obtenus par TG. Pour chaque composé sauf deux, on observe une réaction endothermique (pic irréversible net et régulier) correspondant à la transition: sel hydraté → sel anhydre (fig. 1). Butanesulfonate - 2 et méthanedisulfonate (fig. 2 et 3): les tracés montrent deux pics endothermiques de déshydratation, irréversibles, confirmant la formation des hydrates intermédiaires mis en évidence par TG.

L'étude par ATD n'a pas apporté de résultats nouveaux: ainsi, on n'observe ni fusion, ni transformation polymorphique pour les composés hydratés ou anhydres. A l'abri de l'air, la décomposition est endothermique (un seul pic). A l'air, elle est exothermique et se traduit par un massif avec un ou plusieurs pics selon les cas. Il faut voir là une manifestation des phénomènes d'oxydation précédemment cités.

Conclusion

Les alcanesulfonates de calcium préparés sont des sels nouveaux pour la plupart. Sous l'action de la chaleur, ils subissent deux types de réaction bien distincts: déshydratation avant 100°, décomposition entre 300° et 400° (à l'air, sous pression atmosphérique). La plupart perdent toute leur eau en une seule fois, mais des hydrates intermédiaires ont été mis en évidence par TG et ATD dans deux cas.

Dans le domaine de température étudié (de 25° à la température de décomposition) les sels anhydres ne présentent pas de transformation polymorphique; leur décomposition, sans fusion préalable, commence à une température qui dépend de la longueur et de la structure de la chaîne hydrocarbonée. Les résidus de pyro-

lyse dépendent de la nature oxydante ou non de l'atmosphère. Le sulfure de calcium formé (oxydé à l'air en sulfate) implique une rupture de liaisons soufre-carbone et soufre-oxygène. Le mécanisme de cette décomposition apparaît comme plus complexe que celui des carboxylates (réaction de Piria).

Bibliographie

1. BEILSTEIN, Handbuch des organischen Chemie (Vierte Auflage).
2. R. J. CAPWELL, K. H. RHEE and K. S. SESHADRI, Spectrochim. Acta, A, 24 (1968) 955.
3. L. A. WILCOX and E. C. LINGAFELTER, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 5761.
4. E. C. LINGAFELTER and L. H. JENSEN, Acta, Cryst., 8 (1955) 257. J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 1730.
5. M. R. TRUTER, J. Chem. Soc., (1962) 3393.
6. J. GAZET, F. CHARBONNIER et J. GAUTHIER, Bull. Soc. Chim., Fr. 9 (1967) 3111.
7. F. CHARBONNIER, Ann. Chim., 6 (1971) 405.
8. A. NITACH, Ann. Chem., 218 (1883) 284.
9. H. KOPP, Ann. Chem., 35 (1840) 347.
10. N. GRABOWSKI, Ann. Chem., 175 (1875) 344.
11. A. HUSEMAN, Ann. Chem., 126 (1863) 273.
12. K. BLEICHER, Z. für Chryst., 51 (1912) 502.
13. F. MILLER and C. WILKINS, Anal. Chem., 24 (1952) 1253.
14. C. ROCCHICCIOLI, Compt. Rend., 244 (1957) 2704.
15. L. J. BELLAMY, The infra-red spectra of complex molecules, Methuen and Co, London, 1968, p. 345.

RÉSUMÉ — Les sels de calcium de quelques acides alcanesulfoniques ont été préparés. La plupart sont nouveaux. Leur déshydratation et la décomposition des sels anhydres ont été étudiées par TG et ATD à l'air et en milieu inerte, sous la pression atmosphérique. La nature des résidus de pyrolyse dépend de l'atmosphère environnante. A l'abri de l'air, les sulfures formés indiquent qu'il y a eu rupture de liaisons carbone-soufre et soufre-oxygène au sein des anions organiques. Le mécanisme de la décomposition des alcanesulfonates de calcium apparaît donc comme plus complexe que celui des carboxylates correspondants.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Calciumsalze einiger Alkansulfonsäuren wurden vorwiegend erstmalig hergestellt. Ihre Dehydratierung und die Zersetzung der wasserfreien Salze wurden in Luft und inertem Medium bei atmosphärischem Druck mittels Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse untersucht. Die Beschaffenheit der Pyrolyserückstände hängt von der umgebenden Atmosphäre ab. Die in Sauerstoff-freier Atmosphäre entstandenen Schwefelverbindungen deuten auf eine Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel- und Schwefel-Sauerstoffbindungen in den organischen Anionen. Der Zersetzungsmechanismus der Calcium-Alkansulfonate scheint also komplexer zu sein als der entsprechenden Carboxylsalze.

Резюме — Приготовлены кальциевые соли некоторых алкансульфоновых кислот. Большинство из них получены впервые. Изучены дегидратация и разпад безводных солей методами термогравиметрического (TG) и дифференциального термического анализа (DTA) при нормальном плавлении. Образование сульфидов в инертной атмосфере указывает на разрыв связей C—S и S—O. Механизм распада алкансульфонатов кальция представляется более сложным, чем механизм распада соответствующих карбоксилатов.