

## COMPORTEMENT THERMIQUE DES PROPIONATES HYDRATES DE CALCIUM, STRONTIUM ET BARYUM

E. GOBERT-RANCHOUX et F. CHARBONNIER

*Laboratoire de Synthèse Minérale, U. E. R. de Chimie et Biochimie, Université Claude Bernard—Lyon I, 69621-Villeurbanne, France*

(Reçu le 17 novembre 1976)

The monohydrates of calcium, strontium and barium propionates have been investigated by radiocrystallography (using monocrystals and the powder method) and by TG and DTA (in air and in an inert atmosphere). These compounds crystallize in the monoclinic system (Ca) or the orthorhombic system (Sr, Ba). Dehydration occurs in a single stage for calcium and strontium propionates and in two stages for barium propionate. The compound  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2) \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  is well-defined. All the anhydrous salts, first amorphous to X-rays, crystallize at about 200°. Barium propionate undergoes another phase transition at 240°. Melting and simultaneous decomposition take place after 300° in air and after 350° in an inert atmosphere, leading to evolution of diethylketone and to a solid residue of well-crystallized metal carbonate.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble des propriétés physico-chimiques des propionates alcalinoterreux, un premier travail a été publié concernant le propionate de magnésium dihydraté [1]. Le présent mémoire a trait au comportement thermique des propionates monohydratés de calcium, strontium et baryum. Parmi eux, le propionate de calcium a déjà été étudié par Chaudhury, Pathak et Mitra [2]; nous verrons que nos résultats complètent ceux des auteurs précédents. Ce travail va permettre de comparer les propionates alcalino-terreux entre eux et plus généralement de les situer par rapport aux autres carboxylates métalliques.

### Partie expérimentale

#### *Préparation des propionates*

Les sels sont obtenus par action de l'acide propionique sur les carbonates métalliques correspondants (méthode d'extraction au Soxhlet). A partir des solutions concentrées au bain de sable puis refroidies à 3°, on obtient des cristaux incolores en forme de fines lamelles rectangulaires dans le cas du calcium et du strontium et des agrégats de cristaux irréguliers dans le cas du baryum. L'analyse chimique (tableau 1) montre qu'il s'agit de monohydrates. En ce qui concerne le sel de calcium, nous avons obtenu le même hydrate que Chaudhury, Pathak et Mitra [2] mais nous n'avons pas retrouvé le trihydrate isolé par Gaze [3]. Les sels préparés ont tendance à s'effleurir rapidement à l'air.

Tableau 1

Analyse chimique des propionates monohydratés de calcium, strontium et baryum

Sels		Métal%	H <sub>2</sub> O%	C%	H%
Ca(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	trouvé	19.65	8.67	35.41	5.94
	calculé	19.62	8.82	35.28	5.92
Sr(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	trouvé	34.43	7.26	28.79	4.84
	calculé	34.80	7.16	28.62	4.80
Ba(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	trouvé	45.58	5.93	24.19	3.96
	calculé	45.55	5.98	23.90	4.01

*Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle*

Nous avons utilisé une thermobalance Adamel-Chevenard à enregistrement graphique par suiveur de spot et un microanalyseur « Bureau de Liaison », licence C. N. R. S., relié à un enregistreur Luxytrace « Sefram » de type X-Y (Sensibilité 10  $\mu\text{V}/\text{cm}$  soit 0.25°/cm pour  $\Delta T$ ). Les vitesses de chauffe sont de 2 à 5°/mn et les masses d'échantillons, finement broyés, comprises entre 100 et 500 mg (TG) ou 2 et 5 mg (ATD). On opère sous atmosphère dynamique contrôlée d'air ou d'azote secs (30 à 60 ml/mn).

*Radiocristallographie*

La détermination des groupes d'espace des propionates de calcium et strontium a été faite sur chambres de Weissenberg (radiation Cu K $\bar{\alpha}$ ) et de précession (radiation Mo K $\bar{\alpha}$ ). Les paramètres ont été affinés à partir des clichés de poudre obtenus en chambre de Guinier (radiation Cu K $\alpha_1$ ). L'analyse des produits formés au cours ou au terme du traitement thermique a été faite à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer Philips (360 mm de circonférence) et d'une chambre chauffante Enraf-Nonius à grille de platine, en utilisant la raie Cu K $\bar{\alpha}$  dans les 2 cas.

*Chromatographie en phase vapeur*

L'identification des produits volatils émis au cours de la décomposition a été réalisée grâce à un chromatographe Perkin-Elmer, type F6/4F.

**Résultats et discussion***Etude cristallographique*

Nous avons déterminé les paramètres cristallins des sels de calcium et de strontium. En ce qui concerne Ba(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, il cristallise dans le système orthorhombique [4]. Nous n'avons pas pu le vérifier, car il n'a pas été possible d'isoler un monocristal convenable.

On rappelle (tableau 2) les principaux résultats de cette étude actuellement en cours de publication [5]:

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{C}$ );  $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans le système orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Pbca}$ ).

Tableau 2

Constantes cristallographiques des propionates monohydratés de calcium et de strontium

	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta^\circ$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$Z$	$D_x$ , g/cm <sup>3</sup>	$D_m$ , g/cm <sup>3</sup>
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.919 $\pm 0.011$	6.818 $\pm 0.003$	28.06 $\pm 0.05$	120.13 $\pm 0.12$	980 $\pm 5$	4	1.38	1.40
$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22.76 $\pm 0.03$	11.882 $\pm 0.006$	7.149 $\pm 0.004$		1933 $\pm 4$	8	1.72	1.68

$Z$  est le nombre d'unité formulaire par maille,  $D_x$  et  $D_m$  les densités calculées et mesurées (par flottaison dans un mélange heptane-bromoforme) respectivement.

Le propionate de calcium monohydraté cristallise dans le système monoclinique, comme le propionate de magnésium dihydraté [6].

### *Etude du comportement thermique*

L'interprétation des courbes TG et ATD permet de reconnaître 3 types de phénomènes subis par les hydrates de départ, se produisant entre la température ambiante et celle où la décomposition est complètement achevée.

#### *Déshydratation*

Pour les propionates de calcium et de strontium elle s'effectue entre 70 et 125°, avec une perte de masse unique AB et un pic endothermique à irréversible (fig. 1 et 2).

Pour le sel de baryum, dans les mêmes conditions, la déshydratation totale se produit entre 70° et 170°. La perte de masse se divise en 2 parties égales AB et BC (fig. 3) et correspond sur la courbe ATD à 2 pics endothermiques successifs a et b, irréversibles. Il apparaît donc un hémihydrate intermédiaire. En utilisant une vitesse de chauffe de 2°/mn, on peut obtenir un palier à partir de B et isoler ainsi l'hémihydrate. L'analyse chimique confirme son existence en tant que composé bien défini. L'analyse aux rayons X montre qu'il est bien cristallisé, mais elle ne permet

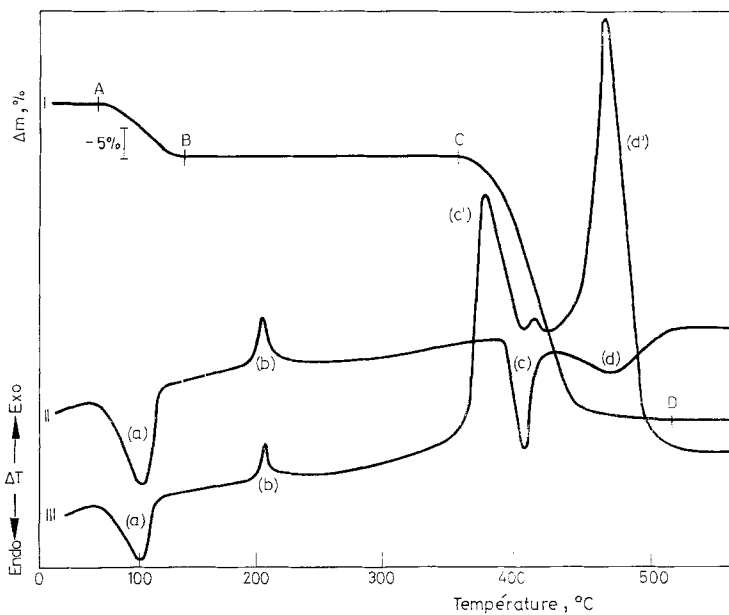


Fig. 1. Courbes TG et ATD du propionate monohydraté de calcium. (I) TG à l'air, (II) ATD sous azote, (III) ATD à l'air. Vitesse d'échauffement:  $5^{\circ}/\text{min}$ .

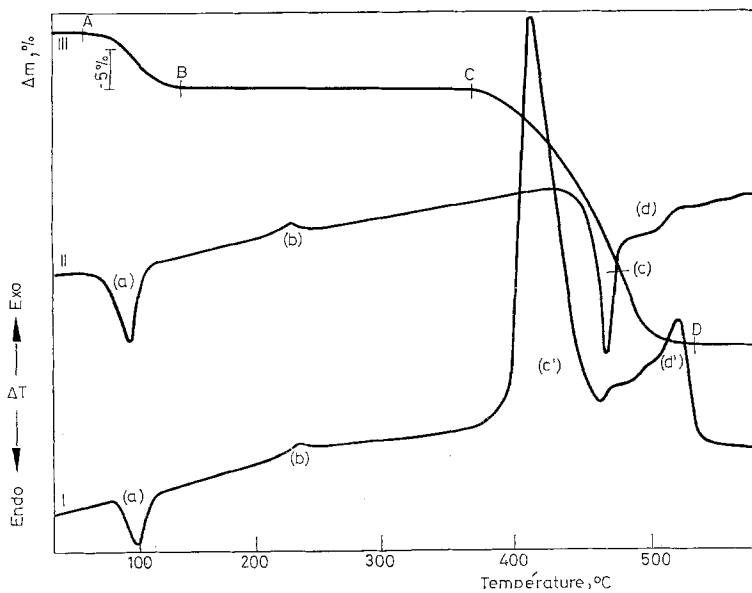


Fig. 2. Courbes TG et ATD du propionate monohydraté de strontium. (I) ATD à l'air, (II) ATD sous azote, (III) TG à l'air. Vitesse d'échauffement:  $5^{\circ}/\text{min}$ .

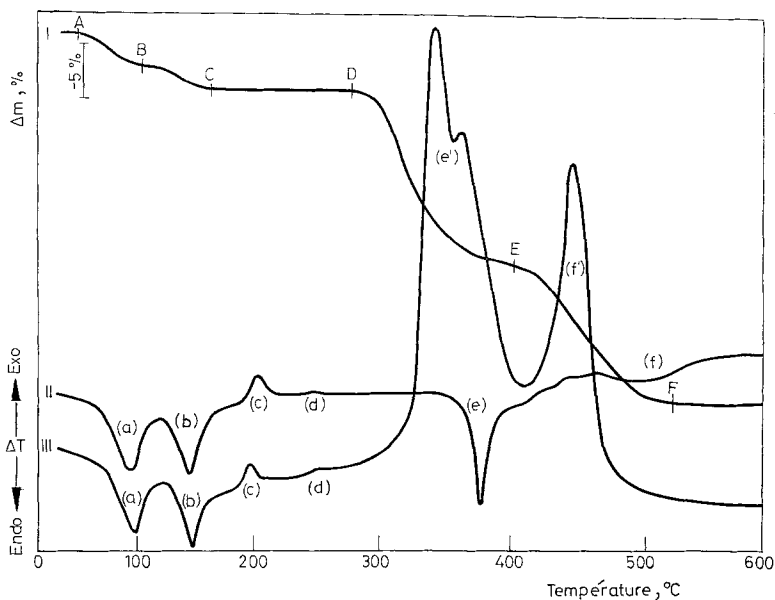


Fig. 3. Courbes TG et ATD du propionate monohydraté de baryum. (I) TG à l'air, (II) ATD sous azote, (III) ATD à l'air. Vitesse d'échauffement: 5°/min.

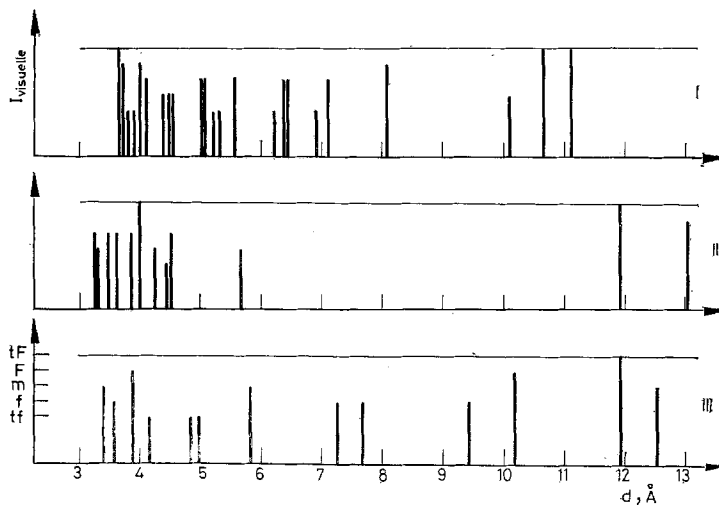


Fig. 4. Spectres X des différentes formes isolées des propionates de baryum. (I) propionate monohydraté et propionate hémihydraté (II) forme A obtenue par chauffage entre 160 et 240°C. (III) forme B obtenue par chauffage entre 240 et 280°C.

pas de le différencier du monohydrate puisque les raies des spectres des deux composés coïncident (voir figure 4).

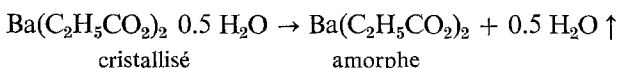
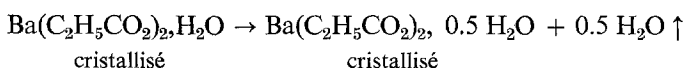
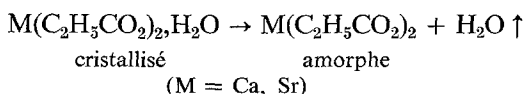
La déshydratation en 2 étapes du propionate de baryum monohydraté est comparable à celle de l'acétate de calcium monohydraté [7, 8]: dans les 2 cas il se forme un hémihydrate intermédiaire.

Les pertes de poids observées en *B* (fig. 1 et 2) ou *C* (fig. 3) et les dosages du métal, du carbone et de l'hydrogène effectués sur les produits formés en ces points, attestent une déshydratation complète des composés de départ.

Chaudhury, Pathak et Mitra [2] ont déterminé l'enthalpie de déshydratation du propionate de calcium monohydraté, égale à 12.66 kcal/mole.

Les propionates anhydres sont amorphes aux rayons X. Avides d'eau, ils redonnent le monohydrate cristallisé de départ par simple exposition à l'atmosphère ambiante.

En résumé, la déshydratation peut être schématisée de la façon suivante:



### *Cristallisation des propionates anhydres*

Après la déshydratation, on observe sur les courbes TG un plateau s'étendant sur des intervalles de température de 200° environ pour les sels de calcium et de strontium et de l'ordre de 100°C pour celui de baryum (fig. 1, 2 et 3).

Dans ces mêmes intervalles de température, les courbes ATD montrent un pic exothermique *b* (fig. 1 et 2) ou *c* (fig. 3), irréversible, situé dans les 3 cas autour de 200°C. Ces pics traduisent la cristallisation des sels anhydres amorphes comme le prouvent les clichés de poudre des échantillons chauffés jusqu'à 210° et immédiatement refroidis à l'abri de l'humidité. Soumis à un nouveau chauffage, ces échantillons donnent une courbe ATD ne présentant aucun pic avant la décomposition. Les spectres X des sels monohydratés et ceux des sels anhydres cristallisés sont différents (raies principales données dans le tableau 3).

Pour le propionate de calcium monohydraté, Chaudhury, Pathak et Mitra [2] ont également obtenu sur la courbe ATD à 200°, un pic exothermique de « changement de phase ». Ils ont observé que si l'échantillon chauffé à 200° était refroidi et abandonné à la température ambiante puis chauffé à nouveau, le pic exothermique apparaissait encore à 200°. Ils ont conclu à la réversibilité du changement de phase. Notre étude montre que ce changement de phase correspond à la cristallisation du sel anhydre préalablement amorphe; c'est un phénomène irréversible. La réversibilité observée par les auteurs précédents peut ainsi s'expliquer: l'échantillon

chauffé à 200°, puis refroidi et abandonné à l'air ambiant, s'est probablement réhydraté; soumis à un nouveau chauffage, il présente la courbe ATD du monohydrate avec le processus déjà décrit: monohydrate cristallisé → sel anhydre amorphe → sel anhydre cristallisé. Nous l'avons effectivement vérifié. Dans leur mémoire, les auteurs ci-dessus n'indiquent pas s'ils ont observé un pic de déshydratation au cours du second cycle thermique.

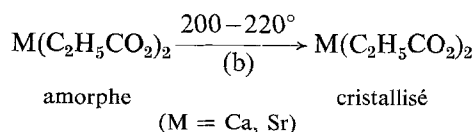
Tableau 3  
Principales distances interplanaires

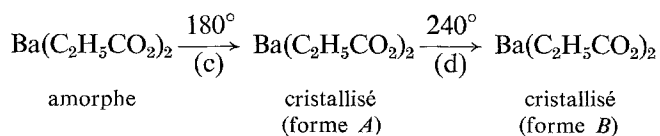
Propionate de calcium				Propionate de strontium			
monohydraté		anhydre		monohydraté		anhydre	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> visuelle	<i>d</i> , Å	<i>I</i> visuelle	<i>d</i> , Å	<i>I</i> visuelle	<i>d</i> , Å	<i>I</i> visuelle
12.00	tF	10.39	tF	11.3	tF	11.7	tF
5.92	F	9.63	tF			10.31	tF
5.86	m	7.80	m	5.25	tF	8.04	m
5.47	m	7.11	m	4.56	m	7.17	m
5.09	F	6.86	f	4.47	tF	6.37	F
4.26	F	5.19	m	4.24	tF	5.17	m
4.07	F	4.81	m	4.11	m	4.78	f
3.70	m	4.74	f	3.91	F	4.28	m
3.39	tF	4.25	m	3.56	F	4.14	F
3.27	m	4.06	m	3.41	tF	4.03	F
3.10	f	3.97	F	3.31	m	3.93	m
2.94	m	3.81	F	3.28	m	3.67	m
2.79	m	3.76	f	3.12	m	3.56	m
2.58	f	3.66	f	3.03	F	3.47	f
2.55	m	3.45	m	2.70	m	3.14	m
2.27	f	3.33	m	2.66	tF	3.05	m
2.12	m	3.13	f	2.47	m	2.98	m
2.01	m	2.65	m	2.38	m	2.83	F

(tF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible)

Dans le cas du propionate de baryum, on observe un phénomène supplémentaire après la cristallisation du sel anhydre, traduit sur la courbe ATD par le pic exothermique *d*, à 240° (fig. 3), de faible amplitude. L'étude aux rayons X en chambre chauffante montre que le propionate de baryum anhydre cristallisé subit une transformation polymorphique du type forme *A* → forme *B*. Sur la fig. 4 on a représenté les principales raies des propionates de baryum cristallisés.

Après la déshydratation, les 3 propionates subissent les réactions suivantes:





La cristallisation des sels anhydres a déjà été observée pour les acétates de magnésium et de calcium [9] et le propionate de magnésium [1]. Des transformations polymorphiques ont été constatées pour les formiates de calcium et de strontium anhydres [10] et pour l'acétate de strontium anhydre [8].

#### *Fusion et décomposition:*

Les courbes ATD des 3 propionates chauffés sous atmosphère inerte présentent, à partir de 350°, des pics endothermiques réversibles au refroidissement, suivis par des massifs endothermiques manquant parfois de netteté. Les pics c (fig. 1 et 2) et e (fig. 3) indiquent la fusion des propionates anhydres, qui est immédiatement suivie par la décomposition. La fusion a été observée par étude sur platine chauffante à des températures de 350, 400 et 450° pour les propionates de baryum, calcium et strontium respectivement. La fusion des propionates anhydres de calcium et de baryum avait déjà été notée par Renard [11].

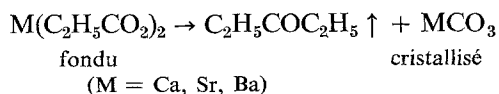
C'est aussi sur les courbes ATD d'échantillons chauffés sous atmosphère inerte que divers auteurs ont observé la fusion des acétates anhydres de zinc, cadmium, mercure [12], sodium, calcium [13], strontium [14], magnésium [9] et du propionate anhydre de magnésium [1].

A l'air, les courbes ATD présentent 2 massifs exothermiques importants c'et d' (fig. 1 et 2) ou e'et f' (fig. 3) dès 300°, 350° et 380° pour les propionates de baryum, de calcium et de strontium, respectivement. Aux mêmes températures, on observe des pertes de poids sur les courbes TG, en une fois (fig. 1 et 2) ou 2 fois (fig. 3). La décomposition à l'air, commence à des températures plus basses que sous atmosphère inerte. Ainsi, dans les conditions expérimentales utilisées, les propionates commencent à se décomposer avant de fondre.

La décomposition s'accompagne d'une émission de produits gazeux, analysés par chromatographie en phase vapeur. Ils sont composés de diéthylcétone, avec des traces d'acétone.

Les résidus solides, blancs, ont des spectres X attestant qu'il s'agit des carbonates métalliques cristallisés: calcite, strontianite et witherite [15].

La décomposition est une réaction de Piria et peut s'écrire:





### Conclusion

Les propionates monohydratés de calcium, strontium et baryum forment une famille homogène. Sous l'action de la chaleur, on observe les processus suivants: sel monohydraté cristallisé → sel anhydre amorphe → sel anhydre cristallisé → sel anhydre fondu qui se décompose aussitôt en diéthylcétone volatile et carbonate métallique bien cristallisé.

Dans le cas du propionate de baryum, la formation d'un hémihydrate bien défini a été mise en évidence au cours de la déshydratation et le sel anhydre cristallisé subit une transformation polymorphique avant la décomposition.

Le comportement thermique des propionates de calcium, strontium et baryum présente des analogies avec celui du propionate de magnésium dihydraté [1] et aussi avec celui des acétates correspondants.

### Bibliographie

1. E. GOBERT-RANCHOUX et F. CHARBONNIER, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 443
2. N. RAY CHAUDHURY, G. K. PATHAK and S. MITRA, *Indian J. Chem.*, 13 (1975) 689
3. R. GAZE, *Archiv. der Pharmazie*, 229 (1891) 486
4. V. von ZEPHAROVICH, *Z. Kryst.*, 3 (1879) 210
5. F. CHARBONNIER, E. GOBERT-RANCHOUX et R. FAURE, *J. Appl. Cryst.*, (à paraître).
6. E. GOBERT-RANCHOUX, Y. ARNAUD et F. CHARBONNIER, *Compt. rend.*, 280 (1975) 575
7. L. WALTER-LEVY et J. LANIEPCE, *Compt. rend.*, 250 (1960) 3320
8. M. A. BERNARD et F. BUSNOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 5 (1968) 2000
9. C. BALAREW und D. STOILOVA, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 561
10. C. COMEL et B. F. MENTZEN, *J. Solid State Chem.*, 9 (1974) 210
11. A. RENARD, *Compt. rend.*, 104 (1887) 914
12. M. A. BERNARD et F. BUSNOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 12 (1967) 4650
13. M. D. JUDD, B. A. PLUNKETT and M. I. POPE, *J. Thermal. Anal.*, 6 (1974) 55
14. H. G. MC ADIE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 2801
15. A. S. T. M. « Index to the X-Ray powder data file », N° 5-0586, 5-0418, 5-0378

**RÉSUMÉ** — Les propionates monohydratés de calcium, strontium et baryum ont été étudiés par radiocristallographie (sur monocristal et sur poudre) et par TG et ATD (à l'air et en milieu inerte). Ils cristallisent dans les systèmes monoclinique (Ca) ou orthorhombique (Sr, Ba). Ils perdent leur eau en une fois (Ca, Sr) ou deux fois (Ba) avec formation d'un hémihydrate intermédiaire. Tous les sels anhydres, d'abord amorphes aux rayons X, cristallisent vers 200°. Le propionate de baryum anhydre cristallisé subit une transformation polymorphique à 240°. Après 300° à l'air et 350° sous atmosphère inerte, la fusion et la décomposition se produisent simultanément: il y a dégagement de diéthylcétone et le résidu solide est du carbonate métallique bien cristallisé.

**ZUSAMMENFASSUNG** — Die Propionatmonohydrate von Calcium, Strontium und Barium wurden mittels Radiokristallographie (an Einkristallen und an Pulver), sowie mittels TG und DTA (in Luft und in inertem Medium) untersucht. Sie kristallisieren in monoklinen (Ca) oder orthorhombischen (Sr, Ba) Systemen. Sie verlieren ihr Kristallwasser auf einmal (Ca, Sr) oder

zweimal (Ba) unter Bildung eines intermediären Hemihydrats. Sämtliche Anhydrosalze, welche sich zuerst bei Röntgenbestrahlung amorph verhalten, kristallisieren in der Nähe von 200°. Das kristalline wasserfreie Bariumpropionat erfährt eine polymorphe Änderung bei 240°. Nach 300° in Luft und 350° in inerter Atmosphäre treten Schmelzen und Zersetzung gleichzeitig auf: Diäthylaceton wird freigesetzt und der feste Rückstand besteht aus kristallinem Metallcarbonat.

Резюме — Были исследованы моногидраты пропионатов кальция, стронция и бария с помощью радиокристаллографии, используя монокристаллы и порошок метод, а также с помощью ТГ и ДТА в инертной и воздушной атмосферах. Эти соединения кристаллизуются в моноклинной системе (Ca) или орторомбической — Sr, Ba. Дегидратация пропионатов кальция и стронция протекает в одну стадию, а пропионата бария — в две стадии. Достаточно хорошо определено соединение  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Все безводные соли аморфны к рентгеновским лучам и кристаллизуются около 200°. Пропионат бария при 240° подвергается другому фазовому переходу. После 300° в атмосфере воздуха и 350° в инертной атмосфере эти соединения плавятся и одновременно имеет место разложение, приводящее к выделению диэтилкетона и хорошо кристаллизуемого твердого остатка карбоната металла.