

CHANGEMENTS DE PHASE DANS LE BENZENESULFONATE DE BARYUM

J. GAZET et G. LACHENAL

*Laboratoire de Synthèse Minérale, U. E. R. de Chimie et Biochimie, Université Claude Bernard
(Lyon I) 69622 – Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 16 Juin 1980)

The thermal behaviour of barium benzenesulphonate has been studied by TG and DTA.

On first heating, this salt undergoes two transitions at 340° and 400°.

During successive heatings, if the second transformation is reversible, the first endothermal peak gradually disappears and in the same time a new one takes place at 320°.

A new phase was identified by X-ray analysis, at room temperature.

The heats of transition were calculated.

Les changements de phase des benzènesulfonates alcalino-terreux ont déjà fait l'objet d'une publication [1] qui indique pour le benzènesulfonate de baryum deux changements de phase réversibles à 340° et 407°.

Dans une étude plus générale des sulfonates aromatiques, nous avons d'ailleurs retrouvé ces transformations [2], mais l'hystérésis assez importante et la dissymétrie du premier pic au refroidissement nous ont incités à reprendre cette étude d'une façon plus approfondie.

Préparation et analyse du sel

Le benzènesulfonate de baryum a été préparé par action de l'acide benzènesulfonique sur le carbonate de baryum. Le sel obtenu est blanc et bien cristallisé. C'est un monohydrate. En effet, nous avons dosé l'eau par séchage d'un échantillon à l'étuve jusqu'à poids constant (H₂O calc. %: 3.83; tr. %: 3.76) et le baryum par gravimétrie: pesée du sulfate de baryum après attaque sulfurique et calcination (Ba calc. %: 29.24; tr. %: 29.18). Ce sel a déjà été signalé par Freund [3] et par Ephraïm et Pfister [4].

Techniques expérimentales

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur 100 mg de produit avec une montée linéaire de 5°/mn sur une balance Mettler TA HE 20 et un enregistreur Linseis multipistes.

Analyse thermique différentielle

Les essais ont été réalisés dans un microanalyseur thermique différentiel M₂ ("B.D.L.", licence C.N.R.S.), avec 10 à 15 mg de produit et des vitesses de chauffe de 5 à 10°/mn.

Calorimétrie

Les mesures quantitatives ont été faites avec un microcalorimètre "Arion" type M.C.B.

Ce calorimètre du type "fluxmètre", donne un signal proportionnel à l'écart de température entre la cellule de travail et la cellule de référence.

La courbe des températures et la courbe calorimétrique ont été enregistrées simultanément sur un enregistreur 2 voies.

De plus, un couple chromel-alumel relié à un millivoltmètre à affichage numérique donne directement la température en degrés Celsius.

L'appareil a été préalablement étalonné [5].

Analyse cristallographique

L'appareil utilisé est un diffractomètre PHILIPS PW 1030, équipé d'un tube à anticathode de duiivre avec filtre de nickel permettant d'isoler la raie K_{α} .

Nous avons employé la méthode des poudres, à la température ambiante, soit en utilisant une chambre cylindrique (360 mm de circonférence, montage dit de "Straumanis"), soit en enregistrant le signal fourni par un goniomètre PW 1050/25 équipé d'un compteur proportionnel PW 1965/20.

Résultats

Thermogravimétrie et Analyse thermique différentielle

Le sel hydraté est stable jusqu'à 70°, température à partir de laquelle il perd son eau de cristallisation. A 110°, le sel est anhydre et ne se décompose qu'à 490° (températures T_A , T_B , T_C , fig. 1).

Dans la zone de stabilité du sel anhydre, des changements de phase successifs réversibles (dont aucun ne correspond à une fusion) ont été mis en évidence (fig. 1). Ces transformations ont fait l'objet d'une étude particulière.

Nous avons travaillé sur des produits non pilés car sans atteindre des modifications aussi importantes que celles signalées pour d'autres sels [6] et [7], nous avons constaté une légère modification des thermogrammes pour le sel pilé.

Lors du premier chauffage du sel hydraté (vitesse de chauffe de 6°/mn), nous obtenons, en plus du pic endothermique de déshydratation, deux pics endothermiques à 340° et à 400° correspondant à des transitions cristallines ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$). Au refroidissement, nous trouvons deux pics exothermiques, avec un retard en température de 30 à 40° dans les conditions opératoires. De plus, le pic exothermique inverse ($\beta \rightarrow \alpha$), correspondant à la première transformation, s'est élargi au refroidissement, le retour à la ligne de base se faisant assez lentement (fig. 2).

Des chauffages successifs d'un même échantillon nous ont montré des anomalies de comportement de ce sel. En effet, si la deuxième transformation ($\beta \rightarrow \gamma$) continue à se faire à la même température, à 2 ou 3° près, la première subit d'importantes variations suivant le passé thermique du sel (fig. 3).

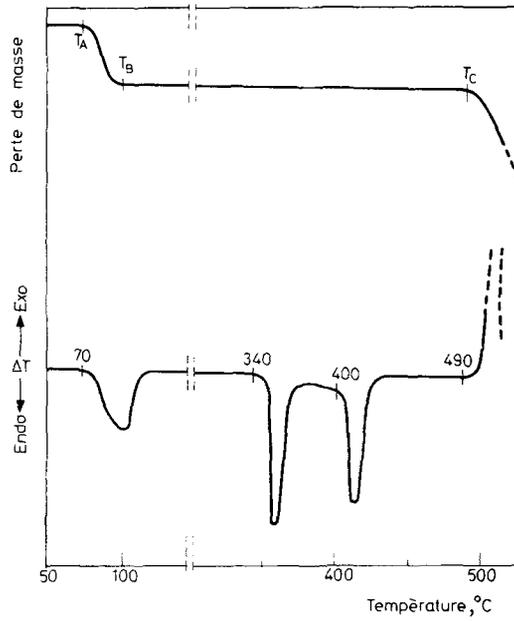


Fig. 1. Courbes TG et ATD du benzènesulfonate de Ba hydraté

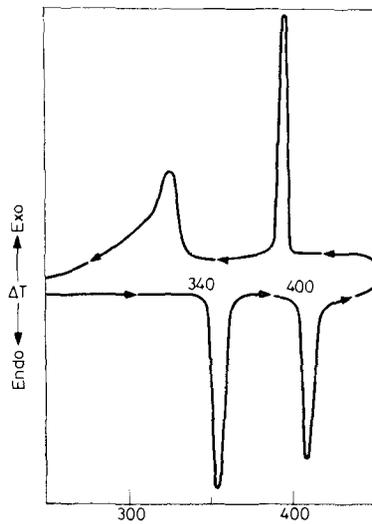


Fig. 2. ATD du benzènesulfonate de Ba au 1^{er} chauffage $V = 6^\circ/\text{mn}$

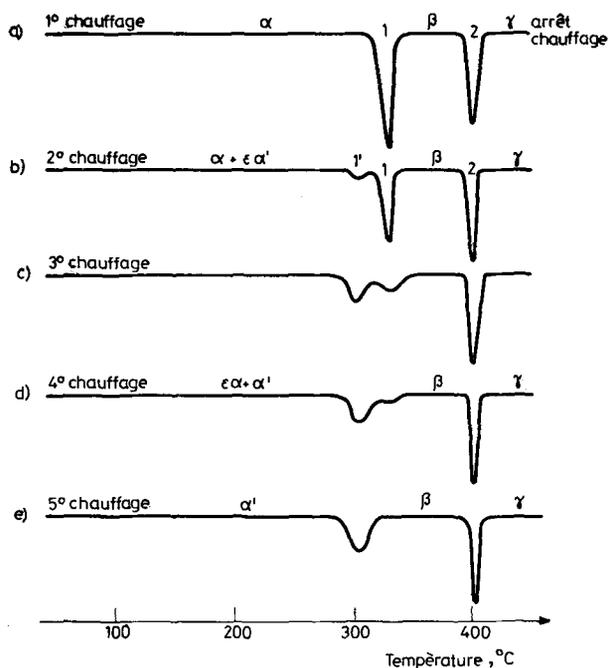


Fig. 3. Evolution des courbes d'ATD d'un même échantillon de benzènesulfonate de Ba anhydre au cours de chauffages successifs

a) — Si on arrête le chauffage après la première transformation (on a alors la phase β), on peut faire plusieurs cycles de chauffage et refroidissement sans modification du thermogramme d'ATD, si ce n'est en montée de température une diminution légère de la hauteur du premier pic endothermique.

b) — Si on arrête le chauffage juste après la deuxième transformation, on voit apparaître au cours de chauffages suivants un nouveau pic endothermique 1' (nouvelle phase α') (fig. 3b), vers 320°, en même temps que la surface correspondant à la transformation 1 ($\alpha \rightarrow \beta$) diminue, jusqu'à disparition totale du pic 1 (fig. 3, courbe a, b, c, d, e).

c) — En chauffant assez haut après la transformation 2 ($\beta \rightarrow \gamma$) et pendant un temps suffisant, sans atteindre la décomposition du sel (à 475°, par exemple, pendant plusieurs heures), nous pouvons aller en une seule fois jusqu'à la disparition de la transformation de retour ($\beta \rightarrow \alpha$) et nous obtenons alors, au cours du chauffage suivant, seulement la transition ($\alpha' \rightarrow \beta$), la transition 2 ($\beta \rightarrow \gamma$) restant inchangée.

Quand ce stade est atteint, les transformations 1' et 2 sont toutes deux réversibles et ne subissent plus de modification au cours de cycles ultérieurs.

La disparition de la transformation 1 (de la phase α) peut donc s'obtenir soit progressivement, en faisant des cycles où la température maximale atteinte n'est

que légèrement supérieure à la température de transformation 2 ($\beta \rightarrow \gamma$), soit directement en maintenant le sel anhydre à 475° pendant quelques heures.

Il faut noter aussi l'influence de la vitesse de refroidissement. En effet, la formation de α' est favorisée par un refroidissement rapide.

Ainsi, si quelques cycles successifs de chauffage suffisent pour obtenir la phase α' avec le microanalyseur "B.D.L." (fig. 3) où l'échantillon peut-être refroidi rapidement, l'obtention de la même phase α' dans le microcalorimètre "Arion" bien isolé (où la vitesse de refroidissement est lente) est très difficile.

Calorimétrie

Nous avons opéré sur 50 à 100 mg de produit avec une vitesse de chauffe de 0.5°/mn. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau (1).

Tableau 1

Températures de changement de phase et enthalpies des transitions

Changement de phase Température, °C	$\alpha \rightarrow \beta$ 340	$\beta \rightarrow \gamma$ 400	$\alpha' \rightarrow \beta$ 320
ΔH en K J · mol ⁻¹ calculée	+16.30 ± 1.5	+9.2 ± 0.4	+11.7 ± 2

Nos mesures concordent avec celles de Meisel et collaborateurs [1] en ce qui concerne la transition ($\beta \rightarrow \gamma$).

Ceux-ci ont trouvé une autre transformation à 340° (chaleur mise en jeu calculée par ces auteurs: 2.9 Kcal · mol⁻¹ soit 12.12 K J · mol⁻¹) mais ne donnent aucune mesure cristallographique. Il est donc difficile de préciser si ce phénomène correspond à la transformation ($\alpha \rightarrow \beta$) ou ($\alpha' \rightarrow \beta$). Trouvant nous-mêmes pour la transformation ($\alpha' \rightarrow \beta$) + 11.70 ± 2 K J · mol⁻¹, nous pouvons supposer que Meisel et collaborateurs ont obtenu directement par leur méthode de préparation la phase α' . La grande difficulté d'obtention de la phase α' dans le microcalorimètre "Arion" nous a incités à utiliser comme l'indiquent Harmelin et coll. [8], le microanalyseur "B.D.L." pour des essais quantitatifs.

Nous avons ainsi essayé de suivre la cinétique de la transformation de α en α' au cours des chauffages successifs. Les températures des transformations étant voisines, il ne nous a pas été possible de résoudre les deux transformations quand les deux phases α et α' étaient en présence.

Nous avons toutefois constaté, pour nos conditions opératoires, que l'avancement de la réaction n'est pas régulier; ce qui peut être dû à la non reproductibilité de la température maximale atteinte et de la vitesse de refroidissement.

Etude cristallographique

Le sel hydraté donne un spectre avec des raies assez fines (bonne cristallisation). Le spectre du sel anhydre obtenu par chauffage jusqu'à 100° présente des raies plus larges (cristallisation moins nette), mais reste inchangé si l'on maintient les conditions de (a).

Si les conditions de (b) sont réalisées, au fur et à mesure de la transformation de 1 en 1', il y a modification du spectre (à température ambiante).

On constate progressivement la diminution puis la disparition de certaines raies de la phase α , pendant qu'apparaissent de nouvelles raies.

La position de quelques raies ne semble pas être modifiée. Les raies caractéristiques du sel hydraté et des sels anhydres sont groupées dans le tableau (2).

Remarque

Si on laisse le sel anhydre (complètement transformé en phase α'), pendant 48 heures dans une atmosphère humide saturée à la température ordinaire, il se réhydrate et nous retrouvons exactement le spectre du sel hydraté. De plus, le thermogramme d'ATD redonne bien au premier chauffage et après déshydratation, uniquement les transformations ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$) (fig. 2).

Tableau 2

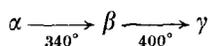
Diagrammes de diffraction x du sel hydrate et des sels anhydres

sel hydraté		sel anhydre α		sel anhydre α'	
<i>d</i> , Å	Intensité	<i>d</i> , Å	Intensité	<i>d</i> , Å	Intensité
14.97	TF	14.9	TF	15.00	TF
7.19	M	5.15	f	5.15	f
5.06	f	4.99	M	5.00	f
4.55	F	4.81	f	—	—
3.96	M	—	—	4.67	F
3.86	M	4.35	F	—	—
3.71	M	—	—	4.32	f
3.63	M	—	—	4.13	M
3.27	f	—	—	4.03	f
3.24	F	3.77	M	3.78	F
3.14	f	3.65	M	3.66	M
2.77	M	—	—	3.56	M
		3.46	f	—	—
		3.32	f	—	—
		3.21	F	—	—
		3.00	M	—	—
		2.84	M	—	—
		2.75	M	—	—
		—	—	2.61	f
		—	—	2.49	f
		2.41	f	2.41	M
		2.38	M	—	—
		2.26	f	—	—

Conclusions

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une nouvelle phase α' caractérisée par son spectre de rayons X et de préciser des différentes transformations qui se produisent.

A – Au premier chauffage:



– au refroidissement:

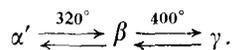
La transformation ($\gamma \rightarrow \beta$) est bien réversible.

B – Au cours des cycles successifs, la transition de retour ($\beta \rightarrow \alpha$) fait progressivement place à une transition ($\beta \rightarrow \alpha'$) tandis que ($\beta \rightarrow \gamma$) est bien réversible et se fait toujours à la même température.

Nous avons donc intermédiairement:



Peu à peu la phase α disparaît au profit de la phase α' seule et nous avons finalement:



On n'a jamais obtenu de transition entre les phases α et α' .

Un comportement thermique complexe avait déjà été étudié pour le perchlorate de baryum [9].

Bibliographie

1. T. MEISEL, S. GÁL, Z. HALMOS et L. ERDEY, *Microchim. Acta*, 1 (1967) 31.
2. J. GAZET, thèse Lyon, (1970).
3. A. FREUND, *Ann.*, 120 (1861) 78.
4. F. EPHRAÏM et A. PFISTER, *Helv. Chim. Acta*, 8 (1925) 230.
5. J. GAZET, G. LACHENAL et J. GAUTHIER, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 284 (1977) 305.
6. Q. R. GOYAL, V. V. DESHPANDE et M. D. KARKHANAVALA, *Indian J. Chem.*, 9 (1971) 1006.
7. M. D. KARKHANAVALA et U. R. K. RAO, *J. Thermal Anal.*, 17 (1979) 457.
8. M. HARMELIN, G. CHAPPUIS et P. LEHR, *J. Thermal Anal.*, 16 (1979) 163.
9. J. GAZET, G. LACHENAL et J. GAUTHIER, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 286 (1978) 609.

ZUSAMMENFASSUNG — Das thermische Verhalten von Bariumbenzolsulphonat wurde durch TG und DTA untersucht. Beim ersten Aufheizen erfährt dieses Salz zwei Übergänge bei 340 und 400°. Während aufeinanderfolgenden Aufheizungen verschwindet bei reversibeler zweiter Umwandlung der erste endotherme Peak allmählich und gleichzeitig erscheint ein neuer bei 320°. Eine neue Phase wurde durch Röntgenanalyse bei Zimmertemperatur identifiziert. Die Übergangswärmen wurden berechnet.

RÉSUMÉ — Le comportement thermique du benzènesulfonate de baryum a été étudié par TG et ATD. Au premier chauffage, ce sel subit deux transitions à 340° et 400 °C. Au cours des chauffages successifs, si la seconde transformation est réversible, le premier pic endothermique disparaît progressivement tandis que simultanément un nouveau pic apparaît à 320 °C. Une nouvelle phase a été identifiée par Rayons X, à température ambiante. Les chaleurs de transition ont été calculées.

Резюме — С помощью ТГ и ДТА изучено термическое поведение бензосульфата бария. При однократном нагреве эта соль подвергается двум переходам при 340° и 400°. При этом, если второй переход при повторных нагревах, полностью обратим, то первый эндотермический пик постепенно исчезает и появляется новый пик при 320°. Новая фаза была идентифицирована рентгеновским анализом при комнатной температуре. Вычислены теплоты переходов.