

COMPORTEMENT THERMIQUE COMPLEXE DU PROPIONATE DE MAGNESIUM DIHYDRATE

E. GOBERT-RANCHOUX et F. CHARBONNIER

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

(Reçu le 26 février 1975)

A new salt, magnesium propionate dihydrate, has been prepared. It crystallizes in the monoclinic system. TG and DTA study shows rather complex thermal behaviour in three stages: dehydration leading to an anhydrous salt amorphous to X-rays; crystallization of the anhydrous salt, about 25% of which simultaneously transforms into the basic salt $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{MgO}]$; fusion and decomposition of the neutral salt + basic salt mixture to a well-crystalline MgO residue. During the decomposition, gas-chromatography reveals evolution of diethyl ketone.

Si les travaux concernant l'étude du comportement thermique d'acétates métalliques sont particulièrement nombreux, il apparaît au terme d'une étude bibliographique que fort peu de recherches ont été consacrées, de ce point de vue, aux propionates correspondants. Il a donc semblé intéressant d'entreprendre une étude d'ensemble des propriétés physico-chimiques de certains propionates alcalino-terreux afin de pouvoir établir des comparaisons avec les acétates correspondants [1].

Partie expérimentale

Préparation du propionate de magnésium dihydraté

Une solution aqueuse d'acide propionique à 25% est traitée à chaud par le carbonate de magnésium en quantité légèrement en défaut par rapport à la quantité stœchiométrique. Dans ces conditions, et après concentration de la solution et refroidissement à 3°, on obtient la précipitation du sel sous forme de petits cristaux translucides qu'il faut sécher rapidement pour éviter leur effleurissement. Nos divers essais ont montré que le milieu acide était indispensable à la cristallisation d'un composé bien défini. L'analyse chimique indique un dihydrate (voir tableau), résultat confirmé par la courbe TG.

Calculé pour	C%	H%	H ₂ O%	Mg%
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	34,90	6,83	17,45	11,77
Observé	35,3	6,7	17,39	11,78

Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle

Les courbes TG et ATD sont respectivement obtenues à l'aide d'une thermobalance Adamel-Chevenard à enregistrement graphique et d'un microanalyseur "Bureau de Liaison" licence CNRS, couplé à un enregistreur SEFRAM du type Luxytrace X-Y (sensibilité $10 \mu\text{V}/\text{cm}$, c'est-à-dire $0.25^\circ/\text{cm}$ pour ΔT). Les vitesses de chauffage utilisées sont 2 ou $5^\circ/\text{min}$ et les masses d'échantillons, comprises entre 100 et 200 mg (TG) ou 2 et 5 mg (ATD) sont étudiées sous atmosphère contrôlée (air sec ou azote sec exempt d'oxygène), circulant dans le four à des vitesses comprises entre 30 et 60 ml/min.

Analyse radiocristallographique

La détermination du système cristallin a été faite à partir de clichés obtenus en chambre de Weissenberg (radiation Cu $K\alpha$), les valeurs des paramètres étant affinées à l'aide de diagrammes de poudre obtenus en chambre de Guinier (radiation Cu $K\alpha_1$).

L'analyse qualitative par la méthode des poudres des produits formés au cours du traitement thermique ou au terme de la décomposition est réalisée en utilisant une chambre Debye-Scherrer (diamètre 114,6 mm) avec la raie $K\alpha$ du cuivre.

Résultats et discussion*Etude cristallographique*

Le propionate de magnésium dihydraté cristallise dans le système monoclinique (maille C):

$$\begin{array}{ll} a = 16.949 \pm 0.017 \text{ \AA} & \beta = 118^\circ 55' \pm 20' \\ b = 19.750 \pm 0.020 \text{ \AA} & V = 3079 \pm 12 \text{ \AA}^3 \\ c = 10.511 \pm 0.011 \text{ \AA} & \end{array}$$

La densité, mesurée par pycnométrie dans le cyclohexane à 21°C , vaut $1.386 \text{ g}/\text{cm}^3$. Il y a donc 12 unités formulaires par maille. L'indexation complète du diagramme de poudre (72 raies) a été récemment publiée [2].

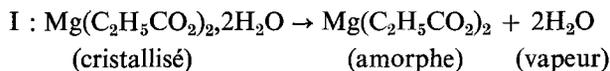
Etude du comportement thermique

Les courbes TG et ATD peuvent être divisées en trois parties (voir figure), comprises dans les intervalles de températures suivants: $90^\circ - 150^\circ$ (partie I) $200^\circ - 260^\circ$ (partie II), $280^\circ - 450^\circ$ (partie III).

a) Partie I

On observe une perte de masse AB et un pic endothermique irréversible (a) traduisant la déshydratation avec départ simultané des deux molécules d'eau,

quelle que soit la vitesse de chauffage. Le sel monohydraté préparé par Renard [3] n'apparaît donc pas comme hydrate intermédiaire. Les dosages de Mg, C et H effectués sur le produit formé en B confirment qu'il s'agit bien du sel anhydre. Il est amorphe aux rayons X. Très avide d'eau, il redonne rapidement l'hydrate cristallisé de départ par simple exposition à l'air ambiant. Les tracés d'ATD montrent qu'il ne subit aucune transformation entre 150° et 210°.



b) Partie II

Les tracés montrent une perte de poids CD assez faible (TG) et deux petits pics exothermiques (b) et (c), contigus et parfois peu nettement marqués (ATD), tandis qu'un dégagement de vapeurs acides est observé. Le produit obtenu D est blanc et son spectre X présente de nombreuses raies (voir tableau). La plupart d'entre elles ont pu être attribuées au composé $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{MgO}]$, sel basique

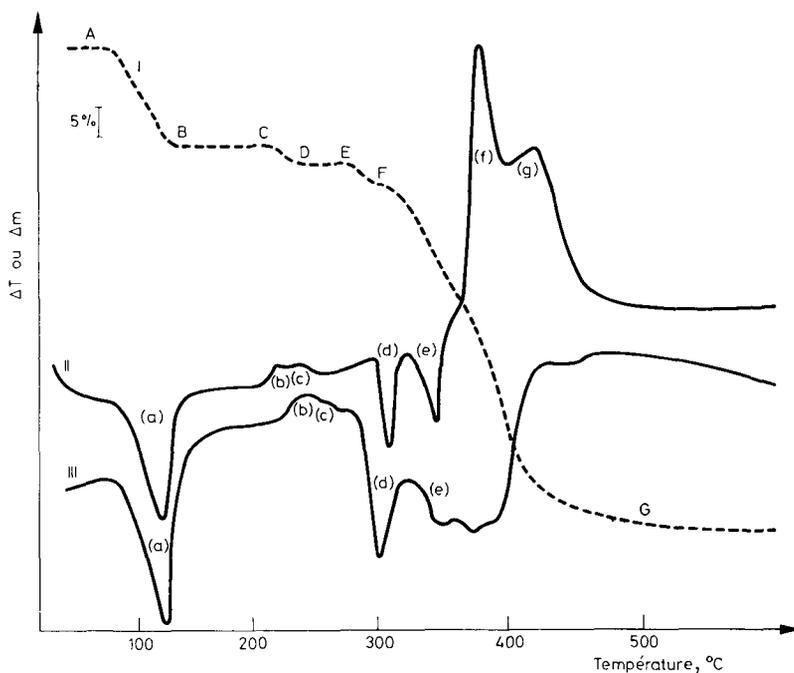
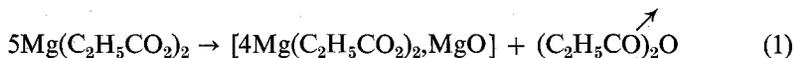


Fig. 1. I: Courbe TG à l'air; $m = 300$ mg, $v = 5^\circ/\text{min}$. II: Courbe ATD à l'air; $m = 3$ mg, $v = 5^\circ/\text{min}$. III: Courbe ATD sous azote; $m = 4$ mg, $v = 5^\circ/\text{min}$

déjà décrit par Walter-Lévy et Soleilhavoup [4] et dont la formation expliquerait l'émission des vapeurs acides, selon la réaction:



Toutefois cette réaction n'est pas subie par toute la masse du sel anhydre puisque la perte de poids observée n'est que de 4% environ, alors qu'une transformation de la totalité du sel neutre anhydre exige une perte de 15,3%. On peut dire que 25% environ du sel neutre sont transformés en sel basique selon la réaction (1).

Dans leur étude du comportement thermique de l'acétate de magnésium tétra-hydraté, Bernard et Busnot [5] ont observé que l'acétate anhydre subissait une transformation en sel basique de formule $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{Mg}(\text{OH})_2]$ traduite sur les courbes d'ATD par un petit pic exothermique. On peut alors penser que si l'un des petits pics exothermiques (b) ou (c) traduit la réaction (1), l'autre peut correspondre à la cristallisation du sel anhydre amorphe: ainsi s'expliquerait la présence des raies non attribuées au propionate basique. Traité par l'éthanol

Tableau 1
Raies du produit obtenu en D

<i>d</i> , Å	<i>I</i> (visuelle)	Composé correspondant (SN: sel neutre; SB: sel basique)
13,4	F	SN
12,6	m	SN
11,99	FF	SB
11,55	FF	SB+SN
10,56	FF	SN
9,41	FF	SN
8,23	F	SB
7,76	f	SN
7,18	m	SN
6,68	f	SB
6,04	F	SB
5,82	F	SB
5,64	m	SB
5,23	f	SB
4,86	f	SB
4,61	f	SN
4,42	m	SB
4,31	m	SB+SN
4,21	f	SB+SN
4,14	ff	SB
3,98	F	SB+SN
3,75	F	SB
3,63	m	SN
3,58	m	SB

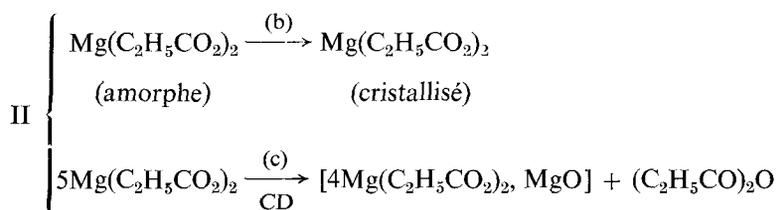
(FF: très forte; F: forte; m: moyenne; f: faible; ff: très faible)

absolu, le produit obtenu en D ne s'y dissout pas en totalité: la partie insoluble, analysée aux rayons X, se révèle être le sel basique pur; mais à partir de la solution alcoolique, il n'a pas été possible de faire cristalliser le sel anhydre.

Le sel anhydre cristallisé n'a pas pu être isolé à partir de solutions du sel amorphe dans plusieurs solvants organiques. Il a cependant pu être obtenu par action de l'acide propionique anhydre en excès sur le magnésium très pur. Son spectre X montre des raies qui correspondent exactement à celles présentées par celui du produit obtenu en D et non attribuées au sel basique $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{MgO}]$ (voir figure et tableau).

Le produit chauffé à 210° (point C sur la courbe TG; pic exothermique (b) sur la courbe ATD) et immédiatement refroidi a un spectre X attestant qu'il s'agit du sel anhydre cristallisé. Les raies du sel basique ne sont pas encore visibles.

Entre 200° et 260° , on a les processus suivants:



Cette seconde réaction n'est subie que par 25% environ du sel neutre anhydre.

Des masses variables de sel neutre anhydre maintenues plusieurs jours à des températures comprises entre 220°C et 250°C n'ont pas pu être transformées en totalité en sel basique, contrairement à ce qu'ont observé Bernard et Busnot [5] dans le cas de l'acétate.

c) Partie III

Elle correspond à la décomposition du mélange sel neutre-sel basique; à 450° , le résidu est constitué d'oxyde MgO, accompagné d'une petite quantité de carbonate MgCO_3 (à l'air comme sous atmosphère inerte). L'allure de la courbe ATD suggère une décomposition du mélange en plusieurs étapes. Une étude préalable au microscope à platine chauffante avait montré une fusion à 290° , conduisant à un liquide noirâtre siège d'un dégagement gazeux, se transformant en une poudre blanche à partir de 310° . Le solide obtenu par trempe du liquide formé à 290° a un spectre X qui présente les seules raies du sel basique. Il semble donc que le pic endothermique (d) traduise la fusion non congruente du sel neutre.

Conclusions

L'étude du comportement thermique du propionate de magnésium dihydraté a montré des différences avec celui de l'acétate de magnésium tétrahydraté [5]: dans les deux cas, le départ de l'eau se fait en une seule étape, mais on obtient dans le

cas de l'acétate un sel anhydre cristallisé et dans le cas du propionate un sel anhydre amorphe aux rayons X; si la transformation de l'acétate neutre anhydre en sel basique peut être totale, la même réaction dans le cas du propionate n'intéresse que 25% du sel neutre au maximum. Le comportement thermique complexe du sel étudié se manifeste surtout entre 200° et 260° quand le produit subit simultanément une cristallisation et une réaction du type sel neutre → sel basique, et à partir de 290° au moment de la décomposition qui semble débiter par une fusion non congruente du sel neutre anhydre non transformé en sel basique.

Bibliographie

1. E. GOBERT-RANCHOUX, Thèse (en préparation).
2. E. GOBERT-RANCHOUX, Y. ARNAUD et F. CHARBONNIER, *Compt. Rend.* 280 (1975) 575.
3. A. RENARD, *Compt. Rend.*, 104 (1887) 915.
4. L. WALTER-LEVY et I. SOLEILHAVOUP, *Compt. Rend.*, 244 (1957) 614.
5. M. A. BERNARD et F. BUSNOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 5 (1968) 2000.

RÉSUMÉ — Un sel nouveau, le propionate de magnésium dihydraté, est préparé. Il cristallise dans le système monoclinique. Son étude par TG et ATD montre un comportement thermique assez complexe en trois étapes: déshydratation conduisant au sel anhydre amorphe aux rayons X, cristallisation du sel anhydre dont 25% environ se transforment simultanément en sel basique $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{MgO}]$, enfin fusion et décomposition du mélange sel neutre-sel basique avec formation d'oxyde MgO bien cristallisé. Au cours de la décomposition, il y a dégagement de diéthylcétone, mis en évidence par chromatographie.

ZUSAMMENFASSUNG — Ein neues Salz, das Magnesiumpropionat-Dihydrat, wurde hergestellt. Es kristallisiert im monoklinen System. Seine Untersuchung durch TG und DTA ergibt ein ziemlich komplexes thermisches Verhalten in drei Stufen: eine Dehydratierung, welche — wie durch Röntgenbeugung nachweisbar — zum amorphen Anhydro-Salz führt, die Kristallisation des Anhydro-Salzes, wovon etwa 25% gleichzeitig in das basische Salz übergehen $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{MgO}]$ und schließlich das Schmelzen und die Zersetzung des Gemisches aus neutralem Salz und basischem Salz unter Bildung von gut kristallisiertem MgO. Das im Verlauf der Zersetzung freigesetzte Diäthylketon wurde chromatographisch nachgewiesen.

Резюме — Получена новая соль дигидрат пропионата магния, которая кристаллизуется в моноклинной системе. Исследование этой соли с помощью ТГ и ДТА показало сложное термическое поведение, протекающее в три стадии: дегидратация, приводящая к образованию безводной соли аморфной в рентгеновских лучах, кристаллизация этой обезвоженной соли, из которой 25% одновременно превращается в $[4\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2, \text{MgO}]$ основную соль, плавление и разложение этой смешанной соли до хорошо кристаллизуемой окиси магния. Во время разложения происходит выделение диэтилкетона, что было доказано газовой хроматографией.