

ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DES ETHYLATES ALCALINS

J.-M. BLANCHARD, J. BOUSQUET, P. CLAUDY et J.-M. LETOFFE

Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS n° 116 INSA
20 Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 9 juin 1975)

The thermal dissociation of Li, Na, K, Rb and Cs alcoholates and their respective solvates has been studied by DTA and TG coupled with a gas analysis device. The reaction of decomposition is complex, and hydrogen and ethylene are evolved. The solid residue is a mixture of several compounds.

Jusqu'à ce jour aucune étude systématique de la stabilité thermique des éthylates alcalins et de leurs solvates n'a été entreprise. Seuls des travaux de caractère fragmentaire ont été effectués sur les éthylates de sodium et de césium [1, 2].

Notre but a été de préciser les conditions expérimentales d'obtention des éthylates alcalins désolvatés et d'étudier leur stabilité thermique sous pression réduite.

Synthèse des éthylates

1. Précautions expérimentales

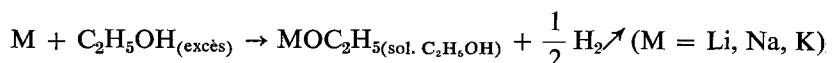
Les éthylates alcalins étant des produits très sensibles à l'oxygène et à la vapeur d'eau, toutes les manipulations ont été effectuées, soit sous pression réduite ($p = 5 \cdot 10^{-3}$ torr), soit en atmosphère d'argon rigoureusement désoxygéné et sec [3].

Les différents produits préparés peuvent être stockés plus de 6 mois en boîte à gants sans aucune altération, à condition que l'argon de la boîte soit constamment purifié par recyclage.

2. Mode opératoire

a) Cas des éthylates de lithium, sodium et potassium:

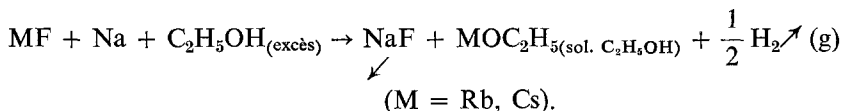
Ces éthylates sont préparés selon le schéma réactionnel suivant [4]:



les éthylates solvatés étant ensuite isolés à partir de la solution.

b) *Cas des éthylates de rubidium et césium:*

Nous avons préféré à la synthèse directe, la réaction de Revzin [5, 6] qui permet d'obtenir des éthylates de très bonne pureté.



Les éthylates de rubidium et de césium solvatés sont isolés après filtration et évaporation sous pression réduite.

Analyse*1. Analyse chimique*

Cette analyse est effectuée sur des échantillons prélevés en boîte à gants qui sont ensuite dissous dans de l'eau permutée, puis dosés potentiométriquement avec de l'acide sulfurique 0.1 N.

Les résultats de ces dosages reproductibles à 0.5% près sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Composé MOC ₂ H ₅ , x C ₂ H ₅ OH	% pondéral théorique de métal M	% pondéral expérimental de métal M
LiOC ₂ H ₅	13.34	13.3
NaOC ₂ H ₅	33.78	34.0
KOC ₂ H ₅	46.46	46.5
KOC ₂ H ₅ , 1 C ₂ H ₅ OH	30.02	30.0
RbOC ₂ H ₅	65.45	66.1
RbOC ₂ H ₅ , 1 C ₂ H ₅ OH	48.35	48.3
CsOC ₂ H ₅	74.66	74.7
CsOC ₂ H ₅ , 1 C ₂ H ₅ OH	59.32	59.1

2. Analyse radiocristallographique

Les diagrammes de diffraction X des différents éthylates alcalins et de leurs solvates ont été réalisés à l'aide d'un générateur Philips PW 1009 (radiation K α du cuivre, chambre cylindrique Debye-Scherrer de 360 mm), l'échantillon étant placé sous argon dans un capillaire en verre scellé ultérieurement.

Après corrections, le dépouillement a été effectuée à l'aide d'une règle à coïncidence.

Il n'existe à ce jour aucune donnée cristallographique sur les éthylates alcalins et leurs solvates, aussi dans les tableaux II à XI nous présentons les 25 premières raies de diffraction de chacune des phases mises en évidence par une étude thermodynamique préalable [7], qui par la suite ont pu être isolées.

Tableau 2



Tableau 3



Tableau 4



Tableau 5



n° raie	I _{vis.}	d hkl Å	n° raie	I _{vis.}	d hkl Å	n° raie	I _{vis.}	d hkl Å	n° raie	I _{vis.}	d hkl Å
1	FL	9.51	1	TTFLL	9.10	1	TTFLL	8.56	1	FLL	10,3
2	fL	4.74	2	f + L	4.54	2	TFLL	4.41	2	TTFLL	8.24
3	tf _{floue}	4.32	3	TFLL	3.95	3	tfLL	3.60	3	mL	4.51
4	tf _{floue}	4.14	4	mL	3.16	4	FLL	3.32	4	mL	4.11
5	mL	3.87	5	m + L	3.03	5	fLL	2.84	5	mL	3.80
6	mL	3.76	6	mL	2.94	6	FLL	2.76	6	TFL	3.45
7	tf _{floue}	3.45	7	FL	2.56	7	FLL	2.545	7	m + L	2.94
8	tf _{fioe}	3.32	8	fL	2.49	8	ttfLL	2.49	8	m + L	2.79
9	f _{fioe}	3.18	9	fL	2.42	9	FLL	2.44	9	m + L	2.69
10	tf _{fioe}	2.88	10	tfL	2.35	10	f + LL	2.23	10	FL	2.55
11	fLL	2.595	11	tfLL	2.26	11	mLL	2.19	11	mL	2.24
12	tf _{fioe}	2.54	12	FL	2.20	12	tfLL	2.01	12	f	2.21
13	tf _{fioe}	2.47	13	f	2.16	13	tfLL	1.962	13	m _{halo}	2.08
			14	FL	2.13	14	fLL	1.897	14	mL	1.894
			15	tfL	2.02	15	fLL	1.836	15	m +	1.849
			16	mL	1.976	16	f + LL	1.797	16	f	1.724
			17	f + L	1.919	17	f + LL	1.757	17	f	1.696
			18	f + L	1.832	18	fLL	1.658	18	f +	1.663
			19	f + L	1.802	19	ttfLL	1.635	19	f	1.568
			20	fL	1.776	20	tfLL	1.607	20	tf	1.443
			21	fL	1.647	21	fLL	1.580			
			22	fLL	1.571	22	tfLL	1.545			
			23	mL	1.552	23	tfLL	1.521			
			24	mL	1.529	24	fLL	1.504			
			25	f	1.468	25	fLL	1.401			

3. Thermogravimétrie

Nous avons utilisé une microbalance MTB 10 Sétaram, équipée d'un programmeur Netzsch, d'un enregistreur Rikadenki et d'un dérivateur DT 25 Sétaram.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine rhodié 10%, platine.

De plus, cette microbalance est équipée d'un dispositif de détection et d'analyse des gaz dégagés précédemment décrit [8]. Nous rappelons ici pour mémoire que tous les gaz autres que le méthane et l'hydrogène sont piégés et dosés.

Le mode opératoire et la technique de manipulation de substances sensibles à l'air ont déjà été décrits [9-11].

4. Analyse thermique différentielle

Les courbes d'analyse thermique différentielle ont été obtenues au moyen d'un appareillage Netzsch type 404/406 muni d'un programmeur 406.

Tableau 6

CsOC₂H₅

n° raie	I _{vis.}	d hkl Å
1	m	10.15
2	f	4.17
3	F	3.42
4	m +	3.22
5	m	3.08
6	m	2.76
7	f	2.59
8	f +	2.36
9	f +	2.29
10	f +	2.23
11	tf	2.08
12	f +	2.03
13	f	2.01
14	m +	1.906
15	f	1.764
16	f	1.749
17	f	1.719
18	f	1.622
19	tff	1.602
20	tffL	1.541
21	tffL	1.466
22	tffL	1.450
23	tffL	1.436

Tableau 7

LiOC₂H₅, C₂H₅OH

n° raie	I _{vis.}	d hkl Å
1	FL	10.65
2	FL	8.43
3	f +	5.49
4	tf	5.29
5	f +	4.86
6	tfL	4.61
7	f +	4.385
8	fL	4.22
9	f + L	4.095
10	m	3.95
11	F	3.84
12	f +	3.75
13	m	3.60
14	m +	3.49
15	f +	3.38
16	f +	3.15
17	f +	3.08
18	fL	3.00
19	fLL	2.85
20	m	2.73
21	tf	2.64
22	f +	2.59
23	tf	2.54
24	f +	2.46
25	fL	2.415

Tableau 8

NaOC₂H₅, 2 C₂H₅OH

n° raie	I _{vis.}	d hkl Å
1	TFLL	10,7
2	TFLL	8.67
3	f + LL	5.75
4	tf	5.37
5	f	5.00
6	f	4.73
7	m	4.35
8	f	4.01
9	TTFLL	3.88
10	f + L	3.56
11	f +	3.35
12	m +	3.08
13	f	2.99
14	m +	2.90
15	fLL	2.775
16	fLL	2.55
17	tf	2.325
18	tf	2.27
19	f	2.23
20	fLL	2.17
21	fL	2.096
22	fL	1.939
23	fL	1.824
24	tfL	1.667

Les thermocouples de mesure de la température différentielle et de la température de l'échantillon de référence sont en platine rhodié, platine. Les nacelles contenant les produits sont en platine.

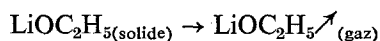
Toutes les manipulations ont été effectuées dans un courant d'argon désoxygéné et sec avec un débit moyen de 2 l/h. La vitesse de chauffe est la même qu'en thermogravimétrie: 2°/mn. Les masses de produit ont varié de 50 à 100 mg selon l'éthylate étudié.

Le remplissage des nacelles s'effectue en boîte à gants.

Résultats

1. LiOC₂H₅ (figures 1 et 1a):

Comme Novoselova et Turova [12], nous observons vers 170° la réaction de sublimation:



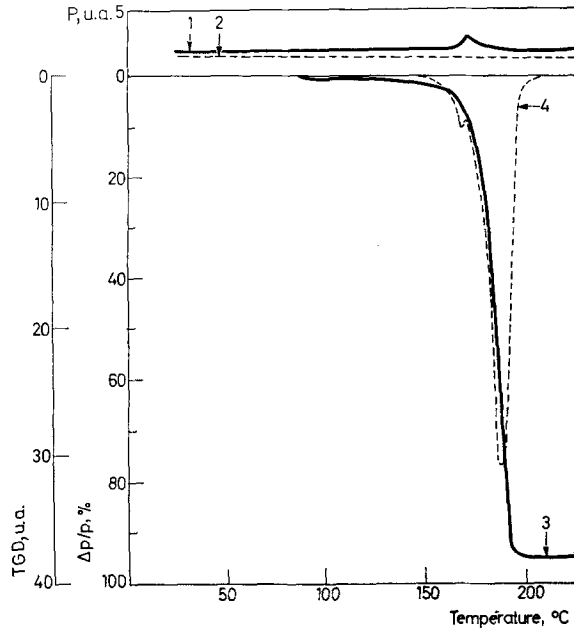


Fig. 1. Ethylate de lithium, LiOC_2H_5 . $M = 52.0$ g. AGE Pression (unités arbitraires). Courbe 1 — pression avant piégeage N_2 liquide (trait plein); courbe 2 — pression après piégeage N_2 liquide (trait discontinu); $\Delta p/p$ % Courbe 3 — variation relative du poids de l'échantillon (trait plein); TGD Courbe 4 — Dérivée (unités arbitraires) de la courbe 3 (trait discontinu). Masse échantillon = 10.8 mg, $V = 2^\circ\text{C}/\text{mn}$, $p_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ torr

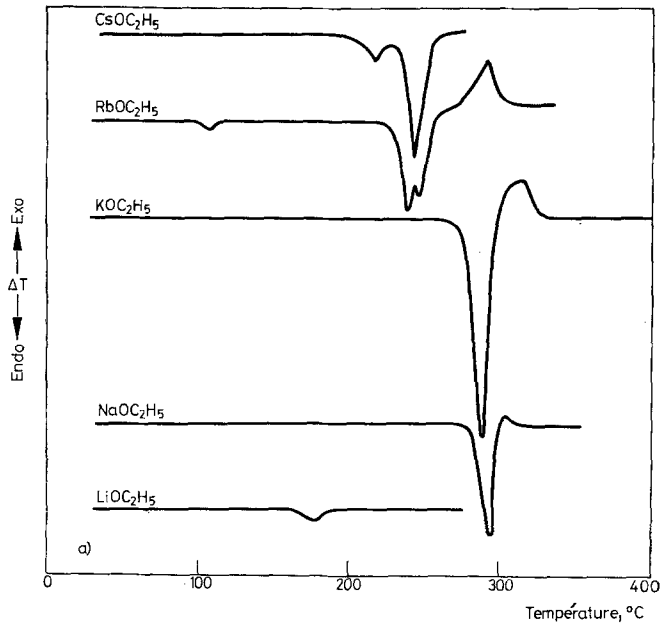


Fig. 1a. Courbes ATD des éthyates alcalins

Cette observation est confirmée par les deux techniques thermiques d'analyse. Cependant, l'analyse des gaz et la courbe TG montrent que l'éthylate de lithium subit une très légère décomposition avant de se sublimer.

2. NaOC_2H_5 (figures 2 et 1a):

La décomposition thermique de l'éthylate de sodium commence dès 50° pour prendre un caractère explosif à 310° (la réaction de décomposition s'effectue en

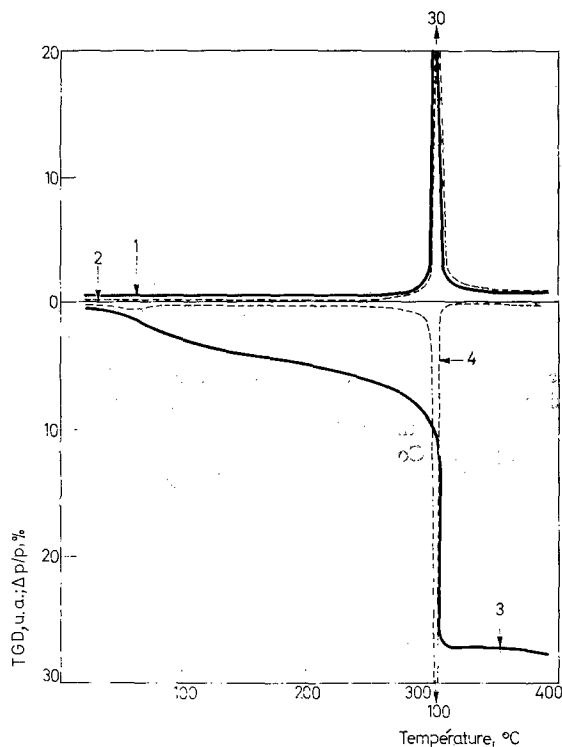


Fig. 2. Ethylate de sodium, NaOC_2H_5 . $M = 68.05$ g AGE Pression (unités arbitraires). Courbe 1 — pression avant piégeage N_2 liquide (trait plein); courbe 2 — pression après piégeage N_2 liquide (trait discontinu); $\Delta p/p$ % Courbe 3 — variation relative du poids de l'échantillon (trait plein); TGD Courbe 4 — dérivée (unités arbitraires) de la courbe 3 (trait discontinu). Masse échantillon = 9.0 mg $V = 2^\circ\text{C}/\text{mn}$, $p_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ torr

Fig. 4. Ethylate de rubidium, $\text{RbOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. $M = 176.6$ g. AGE Pression (unités arbitraires). Courbe 1 — pression avant piégeage N_2 liquide (trait plein); courbe 2 — pression après piégeage N_2 liquide (trait discontinu); $\Delta p/p$ % Courbe 3 — variation relative du poids de l'échantillon (trait plein) TGD Courbe 4 — dérivée (unités arbitraires) de la courbe 3 (trait discontinu). Masse échantillon = 8.15 mg, $V = 2^\circ/\text{mn}$, $p_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ torr

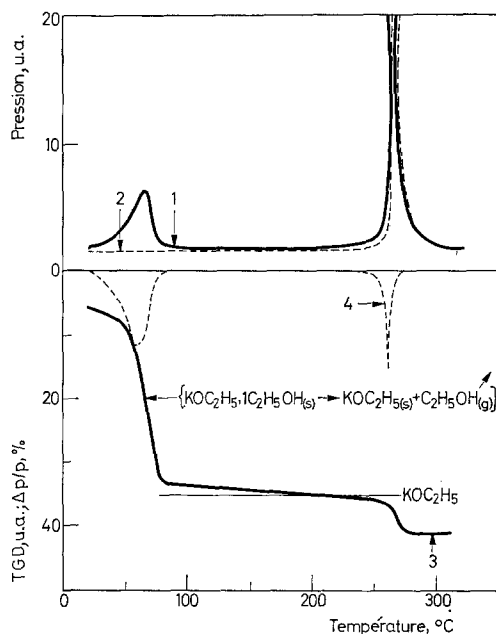
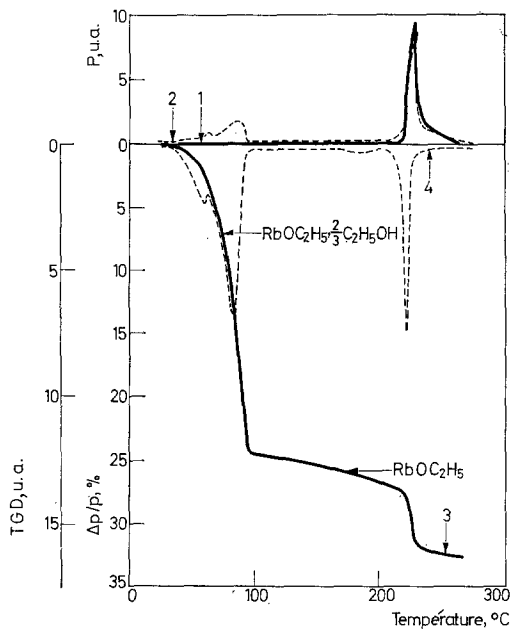


Fig. 3. Ethylate de potassium, $\text{KOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. $M = 130.23$ g AGE Pression (unités arbitraires). Courbe 1 — pression avant piégeage N_2 liquide (trait plein); courbe 2 — pression après piégeage N_2 liquide (trait discontinu); $\Delta p/p$ % Courbe 3 — variation relative du poids de l'échantillon (trait plein); TGD Courbe 4 — dérivée (unités arbitraires) de la courbe 3 (trait discontinu). Masse échantillon = 11.7 mg, $V = 2^\circ\text{C}/\text{mn}$, $p_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ torr



moins de 30 secondes vers 300°). Les courbes de pression obtenues montrent qu'une partie des gaz dégagés n'est pas piégée (il s'agit alors de méthane ou d'hydrogène).

3. Cas des solvates des éthylates de potassium, rubidium et césium (figures 1a, 3, 4, 5):

Nous avons regroupé en un seul paragraphe l'étude de ces trois composés, car ils présentent le même comportement thermique, quelques caractères particuliers mis à part.

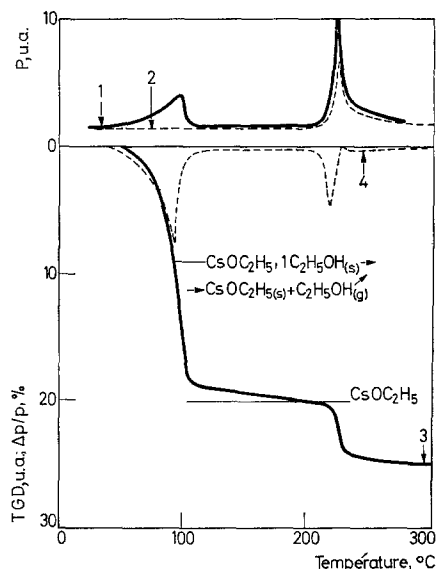


Fig. 5. Ethylate de césium, CsOC_2H_5 . $M = 224.04$ g. AGE Pression (unités arbitraires). Courbe 1 — pression avant piégeage N_2 liquide (trait plein); courbe 2 — pression après piégeage N_2 liquide (trait discontinu); $\Delta p/p$ % Courbe 3 — variation relative du poids de l'échantillon (trait plein) TGD Courbe 4 — dérivée (unités arbitraires) de la courbe 3 (trait discontinu). Masse échantillon = 9.8 mg, $V = 2^\circ/\text{mn}$, $p_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ torr

L'éthylate de rubidium présente une réaction de désolvatation remarquable, car on voit apparaître sans aucune ambiguïté sur les courbes TG, TGD et de pression, un accident cinétique correspondant à un éthylate solvaté dont la formule serait $\text{RbOC}_2\text{H}_5, \frac{2}{3} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (composition calculée d'après la courbe TG). Cependant, en l'état actuel de nos connaissances nous ne pouvons tirer aucune autre conclusion des résultats obtenus.

Nous n'observons pas de palier horizontal correspondant à la formation des éthylates KOC_2H_5 , RbOC_2H_5 , CsOC_2H_5 désolvatés; dès que l'alcool de solvata-

Tableau 9			Tableau 10			Tableau 11		
KOC ₂ H ₅ · 1 C ₂ H ₅ OH			RbOC ₂ H ₅ · 1 C ₂ H ₅ OH			CsOC ₂ H ₅ · 1 C ₂ H ₅ OH		
n° raie	I _{vis.}	d hkl Å	n° raie	I _{vis.}	d hkl Å	n° raie	I _{vis.}	d hkl Å
1	TFL	12.0	1	TFLL	9.46	1	F	9.31
2	TTFL	9.56	2	f +	4.67	2	f +	4.66
3	f	5.96	3	f +	4.34	3	m	4.54
4	f	4.76	4	FL	3.72	4	f +	4.37
5	m -	4.08	5	ttf	3.60	5	m	3.79
6	m -	3.98	6	FL	3.51	6	m +	3.55
7	tf	3.73	7	FL	3.41	7	m +	3.52
8	F	3.63	8	f	3.31	8	f	3.41
9	m	3.42	9	m +	3.12	9	f +	3.17
10	F	3.30	10	tf	3.04	10	ttf	3.08
11	tf	3.19	11	mLL	2.94	11	m	3.04
12	ttf	3.11	12	mLL	2.86	12	m	2.96
13	m	3.03	13	tf	2.78	13	ttf	2.92
14	tf	2.96	14	m +	2.73	14	m	2.88
15	m	2.93	15	f	2.66	15	f	2.775
16	fL	2.83	16	f +	2.44	16	f	2.66
17	m +	2.74	17	m -	2.36	17	f +	2.53
18	m	2.64	18	ttf	2.24	18	f +	2.34
19	f +	2.59	19	f +	2.19	19	m	2.30
20	f +	2.57	20	tf	2.16	20	f +	2.27
21	tfL	2.44	21	f + LL	2.11	21	m +	2.20
22	mL	2.37	22	ttf	2.08	22	f +	2.16
23	fL	2.24	23	f +	2.06	23	f +	2.13
24	fL	2.18	24	ttf	2.03	24	f +	2.01
25	f +	2.11	25	f +	1.949	25	tf	1.969

+ 17 raies tf ou f
jusqu'à 1.370 Å

tion a totalement disparu, la décomposition des éthylates désolvatés est commencée. Nous reviendrons sur cette observation qui est en parfaite concordance avec des déterminations tensimétriques [7] et qui, de plus, permet d'expliquer les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés lors de la désolvatation de ces éthylates et ce, plus particulièrement dans le cas de celui de rubidium.

Il existe deux autres différences notables entre les résultats obtenus pour ces trois éthylates:

a) La température de décomposition de KOC₂H₅ (280°) est très supérieure à celle de RbOC₂H₅ et CsOC₂H₅ (≈220°). Le résidu obtenu après chaque décomposition (lithium et sodium exceptés) ressemble à un verre teinté par des particules de carbone: chaque décomposition serait accompagnée d'une fusion.

b) La nature de la phase gazeuse résultant de la décomposition de l'éthylate de potassium semble n'être pratiquement constituée que d'hydrogène, alors que

dans le cas des éthylates de rubidium et de césium, il y a production, en plus de l'hydrogène, d'un ou plusieurs gaz qui sont condensables à la température d'ébullition de l'azote liquide sous une pression de $5 \cdot 10^{-3}$ torr.

Nos observations sont en bon accord avec celles effectuées sur les éthylates de sodium et de césium par Durand [1] et Thomas [2].

Analyse par microsublimation des gaz issus de la décomposition thermique des éthylates (figures 6 et 7)

Nous avons pu, en disposant d'un mélange de composition connue d'hydrocarbures gazeux (éthylène, éthane, propane, butane), mettre en évidence que le principal gaz condensable apparaissant lors de la décomposition des éthylates est de l'éthylène accompagnée de "traces" de propane.

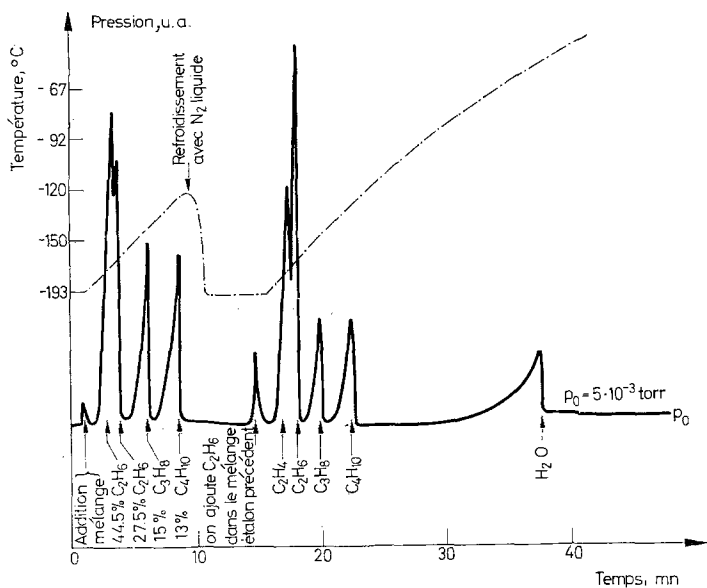


Fig. 6. Microsublimation d'un mélange étalon. Température du piège de microsublimation (trait pointillé). Pression en aval du piège exprimée en unités arbitraires (trait plein)

Compte tenu de cette identification le gaz non piégé serait de l'hydrogène ou du méthane; mais il est beaucoup plus vraisemblable qu'il s'agisse d'hydrogène, Thomas [2] l'a d'ailleurs prouvé lors de son étude sur l'éthylate de césium.

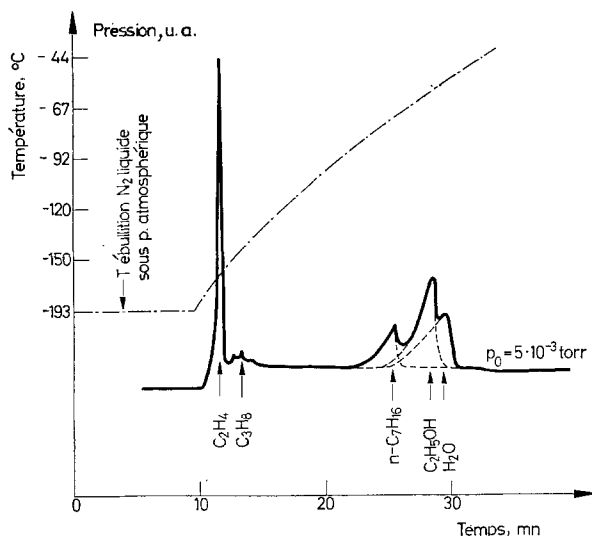


Fig. 7. Analyse par microsublimation des gaz issus de la pyrolyse de NaOC_2H_5 . (Masse échantillon $\text{NaOC}_2\text{H}_5 = 9.00$ mg, température finale = 392° .) Température du piège de microsublimation (trait pointillé). Pression en aval du piège exprimée en unités arbitraires (trait plein)

Discussion

1. A propos de la présence d'impuretés (figure 7):

La courbe de microsublimation des gaz issus de la pyrolyse d'un éthylate alcalin désolvaté est toujours semblable à celle présentée dans ce travail; nous avons pris comme exemple l'éthylate de sodium NaOC_2H_5 .

Nous avons identifié chacun des pics de l'enregistrement et montré qu'il s'agissait successivement:

- d'éthylène C_2H_4
- de propane C_3H_8
- d'heptane C_7H_{16}
- d'alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- d'eau H_2O

Si l'origine de l'éthylène et du propane ne fait aucun doute (produits de décomposition), des essais à blanc de l'appareillage ont montré que l'eau et l'alcool (en très faibles quantités) résultaient aussi de la décomposition de l'éthylate.

L'heptane par contre provient de la réaction de préparation et reste dans notre produit à l'état de trace ($<0.3\%$ poids) (l'heptane est en effet utilisé pour favoriser la désolvatation de l'éthylate à partir de la solution éthylique) [4].

La mise en évidence qu'une telle impureté est due à la grande sensibilité de la méthode de microsublimation. De manière plus générale lors de l'étude de la

décomposition thermique de solides préparés en milieu solvant, nous retrouvons toujours dans la phase gazeuse issue de la décomposition de ce solide, des quantités non négligeables d'espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel originel [13].

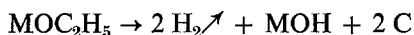
2. Schéma réactionnel:

Compte tenu de la complexité des phénomènes rencontrés lors de la décomposition thermique des éthylates alcalins, il semble illusoire de vouloir traduire par un seule schéma réactionnel l'ensemble des phénomènes observés. Aussi nous contenterons nous de proposer, compte tenu de nos observations expérimentales et des travaux antérieurs [1, 2]:

a) Une réaction produisant de l'éthylène:



b) Deux réactions produisant de l'hydrogène:



Le composé $\text{MOCH}=\text{CH}_2$ serait un vinyolate qui se polymériserait très facilement en polyvinyolate, ce qui expliquerait l'aspect vitreux des produits réactionnels.

Mais les réactions proposées ne suffisent à expliquer ni la mise en évidence par diffraction X de carbonate dans le cas de l'éthylate de potassium, ni l'existence de très faibles quantités de propane dans la phase gazeuse issue de la décomposition.

*

Nous tenons à remercier la Société ELF-ERAP à Solaize (Rhône) et plus particulièrement Monsieur Finas qui ont eu l'amabilité de nous fournir un mélange étalon de différents hydrocarbures gazeux.

Bibliographie

1. DURAND, *Compt. Rend.*, 172 (1921) 504.
2. G. THOMAS, *Ann. Chim.*, 12 (1951) 365.
3. M. BREYSSE, B. CLAUDEL, M. GUENIN et L. FAURE, *Chem. Phys. Let.*, 30 (1975) 149.
4. J. M. BLANCHARD, R.-D. JOLY, J.-M. LETOFFE, G. PERACHON et J. THOUREY, *J. Chim. Phys.*, 75 (1974) 472. cf. aussi ERRATUM *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 274.
5. G. E. REVZIN, *Zh. Obsch. Khim.* 39 (1969) 2136.
6. J. BOUSQUET, J.-M. BLANCHARD, R.-D. JOLY, J.-M. LETOFFE, G. PERACHON et J. THOUREY, *Bull. Soc. Chim.*, (1975) 3-4, 478.
7. J. BOUSQUET, J.-M. BLANCHARD, P. CLAUDY et D. MATHURIN, *Thermochim. Acta* (à paraître).
8. P. CLAUDY, B. BONNETOT, J. ETIENNE et G. TURCK, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 255.
9. P. CLAUDY, Thèse, Lyon, 1968.
10. B. BONNETOT, Thèse, Lyon, 1971.
11. J. ETIENNE, Communication personnelle 1974.
12. N. YA. TUROVA et A. V. NOVOSELOVA, *Izv. Acad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 4 (1970) 752.
13. J.-M. BLANCHARD, Thèse, Lyon, 1970.

RÉSUMÉ — La décomposition thermique des éthyates de Li, Na, K, Rb, Cs et de leurs solvates a été étudiée par thermogravimétrie couplée à un dispositif de microsublimation et par analyse thermique différentielle. La réaction de décomposition thermique des éthyates alcalins est complexe et conduit à la formation simultanée d'hydrogène et d'éthylène; les résidus de décomposition ne correspondent à aucun composé défini.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Zersetzung der Äthylate von Li, Na, K, Rb, Cs und ihrer Solvate wurde durch thermogravimetrische Analyse mit einer Mikrosublimierungsvorrichtung gekoppelt, sowie mit der Differentialthermoanalyse untersucht. Die thermische Zersetzungsreaktion der alkalischen Äthylate ist komplex und führt zur simultanen Bildung von Wasserstoff und Äthylen; die Zersetzungsrückstände entsprechen keiner definierten Verbindung.

Резюме — Была изучена термическая диссоциация алкоголятов лития, натрия, калия, рубидия, цезия и их соответствующих сольватов с помощью ДТА и ТГ, которые были непосредственно соединены с прибором для газового анализа. Реакция разложения их сложная и при этом выделяется водород и этилен. Твердый остаток представляет собой смесь нескольких соединений.