

COMPORTEMENT THERMIQUE DES BENZÈNESULFONATES DE LITHIUM, SODIUM ET POTASSIUM

J. GAZET, G. LACHENAL et J. GAUTHIER

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

(Reçu le 13 juin 1979)

The thermal behaviour of benzenesulphonates of lithium, sodium and potassium has been investigated by TG and DTA in air and in an atmosphere of nitrogen.

We have shown in the stability interval of the anhydrous salts reversible transformations (phase transitions), some of which were quantitatively studied by calorimetry.

The radiocrystallographic study of the solid residues has shown an important proportion of sulphates in the residues in air and of sulphides in an inert atmosphere. The sulphites were found in very small quantity in both cases.

Certains travaux ont déjà été publiés, concernant la décomposition thermique de plusieurs sels de l'acide benzenesulfonique. Meisel et coll. [1] ont examiné en particulier quelques sels de métaux lourds ou de transition, mais aucune étude ne semble avoir été réalisée sur le comportement thermique des sels alcalins de cet acide.

Partie expérimentale

1-Préparation des sels

Ils sont obtenus par action de l'acide benzenesulfonique sur les hydroxydes correspondants pour les sels de sodium et de potassium, sur le carbonate pour le sel de lithium. Les deux premiers sont *blancs* et bien cristallisés sous forme de lamelles. Le sel de lithium se présente comme une poudre fine *blanche*. L'analyse chimique nous a permis d'identifier les hydrates obtenus (Tableau 1). Nous avons dosé pour chacun l'eau par séchage à poids constant et le métal par transformation en sulfate

Tableau 1
Analyse chimique des benzenesulfonates alcalins

Sels		Métal, %	H ₂ O, %	Hydrate
Lithium	trouvé	3.79	9.85	Monohydrate
	calculé	3.81	9.88	
Sodium	trouvé	11.58	9.04	Monohydrate
	calculé	11.60	9.00	
Potassium	trouvé	19.1	4.34	Hémihydrate
	calculé	19.04	4.38	

Note: La bibliographie signale les sels anhydres [2] et, pour le benzenesulfonate de sodium, un sel monohydraté [2] et un sel dihydraté [3]. Seul le monohydrate a été retrouvé.

anhydre. Nous n'avons pas procédé au dosage de C, H, S, car, dans cette étude, il ne nous a pas paru y avoir de risques de confusion entre divers sels, l'acide benzènesulfonique (acide fort) se comportant davantage comme un acide minéral que comme un acide organique.

2-Techniques expérimentales

a) Analyse thermogravimétrique: nous avons utilisé une balance «Adamel-Chevenard TH 59» à enregistrement graphique par suiveur de spot. Les essais ont été effectués sur des masses d'échantillons finement broyés, comprises entre 100 et 500 mg, avec une montée en température de 6°/mn.

b) Analyse thermique différentielle: les essais ont été effectués dans un «Micro-analyseur thermique différentiel BDL, type M2», avec 3 à 5 mg de produit et des vitesses de chauffe de 3 à 10°/mn.

c) Calorimétrie: les mesures ont été réalisées avec le microcalorimètre «ARION MCB», du type «fluxmètre», qui donne un signal (proportionnel à l'écart de température entre la cellule de travail et la cellule de référence) transmis à un enregistreur potentiométrique «Quanta 2 voies». Un couple chromel-alumel relié à un millivoltmètre à affichage numérique donne directement la température en degrés Celsius.

d) Analyse radiocristallographique: la méthode des poudres de Debye-Scherrer a été employée. Le générateur est un appareil Philips PW 1030, à anticathode de cuivre. Seul le rayonnement $K\alpha$ (1.54 Å) est conservé. L'alimentation se fait le plus souvent sous 44 kV et 35 mA, le temps d'exposition variant de 15 à 120 minutes. La chambre est cylindrique (360 mm de circonférence; montage du film dit «de Straumanis»). Les résidus de pyrolyse sont placés dans des tubes de Lindemann de 0.3 mm de diamètre intérieur.

Des essais complémentaires ont été faits sur un appareil Mettler TA THE 20, qui nous donne les courbes TG et ATD couplées pour un même échantillon de 50 mg.

Etude du comportement thermique

L'étude des courbes TG et ATD permet de mettre en évidence, en plus des phénomènes de déshydratation, des *transformations réversibles* correspondant à des *changements de phase cristalline*, qui ont fait l'objet de mesures quantitatives.

Tableau 2
Zones de stabilité des sels anhydres

Cation	Hydrate	T_A	T_B	$T_{C,air}$	$T_{C,azote}$
Lithium	Mono	70	120	480	520
Sodium	Mono	70	120	490	520
Potassium	Hémi	60	90	420	440

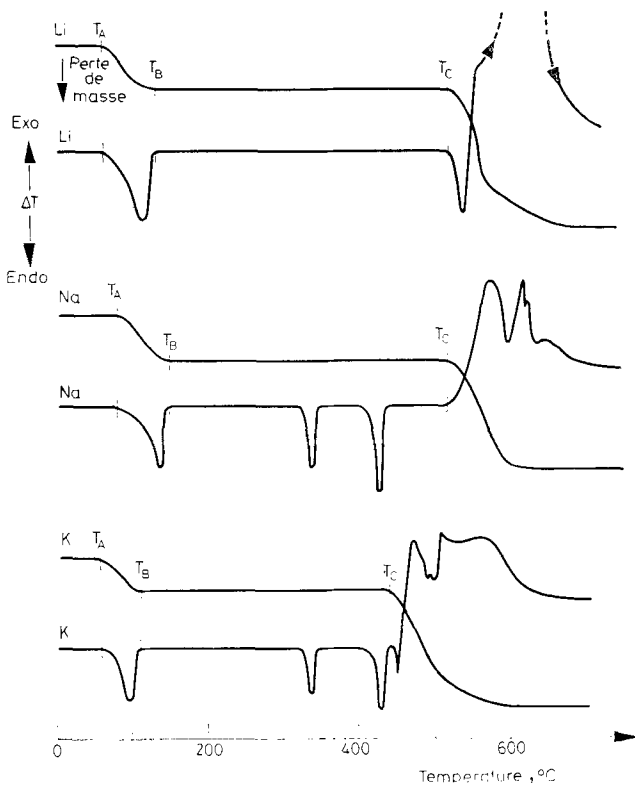


Fig. 1. Courbes TG et ATD des benzènesulfonates de lithium, sodium et potassium sous azote. Vitesse d'échauffement: $6^{\circ}/\text{mn}$

a) Zone de stabilité des sels anhydres: les résultats sont groupés dans le tableau 2. Les températures T_A , T_B , T_C , correspondent respectivement aux températures de début et de fin de déshydratation, et de début de décomposition des sels (fig. 1).

Nous constatons que les sels hydratés perdent leur eau en une seule fois: un seul pic ATD. Aucun hydrate intermédiaire n'est donc à signaler.

Les valeurs de T_A , T_B , T_C , données par les divers appareils sont en bonne concordance (2 à 3°), malgré des écarts considérables dans les masses des prises d'essais.

b) Changements de phase: en plus du phénomène de fusion (404 et 415° pour les sels de sodium et de potassium), ceux-ci présentent chacun un *changement de phase réversible* (fig. 2), dont nous avons déterminé la chaleur de transition. (Le sel de lithium ne présente pas un tel phénomène entre la fin de la déshydratation et le début de la fusion).

Les mesures calorimétriques ont été effectuées après étalonnage du calorimètre par effet Joule [4]. Nous avons opéré ensuite par pesée des pics d'étalonnage et de transformation enregistrés sur papier. Pour une sensibilité à pleine échelle de 1 mV et un déroulement du papier de 2 cm/mn, un milligramme de papier correspond

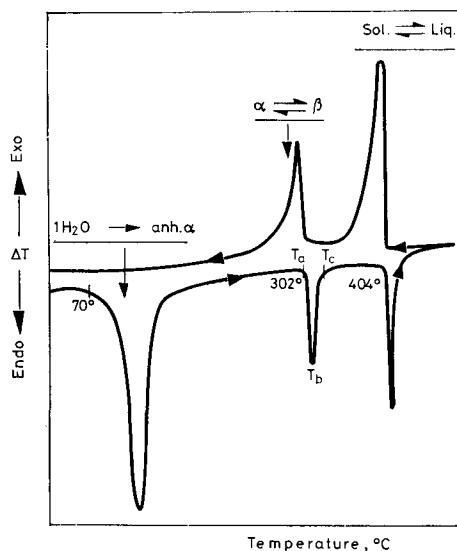


Fig. 2. Courbe ATD du benzènesulfonate de sodium monohydraté. Arrêt du chauffage avant décomposition et enregistrement des phénomènes réversibles au refroidissement. Vitesse d'échauffement: $6^\circ/\text{mn}$. Les formes α et β correspondent à deux états cristallins successifs du sel anhydre

à $7 \cdot 10^{-3}$ joule lorsque nous travaillons vers 300° . Les chaleurs mises en jeu au cours des transformations étudiées sont de l'ordre du joule pour les quantités de produits utilisées.

Les résultats sont groupés dans le tableau 3.

Tableau 3

Températures de changement de phase et chaleurs mises en jeu

Sel	T_u	T_b	T_c	$\Delta H_s (\alpha \rightarrow \beta)$ kjoule \cdot mole $^{-1}$
$\text{NaC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$	302	305	307	+ 4.66 ₂
$\text{KC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$	364	368	373	+12.10 ₃

Note: Certains auteurs [7] font état de divers phénomènes que nous n'avions pas constatés précédemment [8] ni retrouvés actuellement:

- nous n'avons jamais eu de transformation réversible pour le sel de lithium à 321° .
- nous n'avons jamais eu de transformation irréversible pour le sel de potassium à 262° .
- la transformation du sel de potassium (observée à 364° par nous) est un changement de phase cristalline, non une fusion, qui se situe, elle, à 415° .
- le sel de lithium semble fondre (phénomène endothermique) avant de se décomposer (phénomène exothermique à l'air) vers 520° , mais on n'a jamais pu séparer les deux phénomènes.
- nous trouvons pour les chaleurs de changement d'état cristallin des valeurs nettement différentes de celles des auteurs précités [7].

c) Décomposition des résidus:

– Dans l'air, la perte de poids présente une pente régulière et s'inscrit dans un intervalle de température de 100°. Ce tracé est le fait d'une décomposition lente et progressive. En ATD, la décomposition se traduit par un effet fortement exothermique.

Les résidus solides sont alors pour la majeure partie des sulfates (résidus blancs au fond du creuset porte-échantillon), avec des traces de sulfite et de produits carbonneux. Ces derniers proviennent d'une combustion incomplète du radical organique et les traces de sulfite d'une oxydation incomplète.

Les sulfates alcalins présentent, comme l'indiquent Ingraham et Marier [5] des changements de phase réversibles (changement de réseau cristallin) dont certains peuvent servir à l'étalonnage de l'appareil (en température).

Ainsi	Li_2SO_4	orthorhombique \rightarrow cubique	570°
	Na_2SO_4	orthorhombique \rightarrow hexagonal	238°
	K_2SO_4	orthorhombique \rightarrow hexagonal	583°

Nous avons pu retrouver sur les courbes ATD des résidus les pics de transformations des différents sulfates (fig. 3).

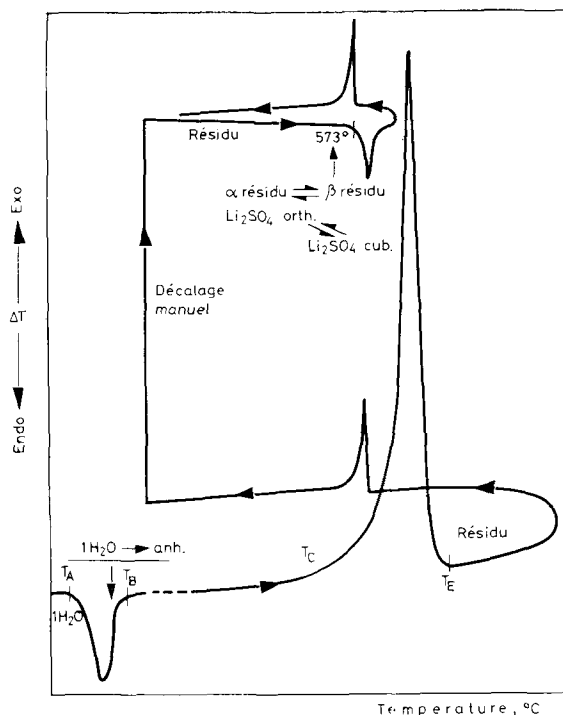


Fig. 3. Courbe ATD du benzènesulfonate de lithium monohydraté et de son résidu de décomposition à l'air. T_A début de déshydratation, T_B fin de déshydratation, T_C début de décomposition, T_E fin de décomposition. Vitesse d'échauffement 6°/mn

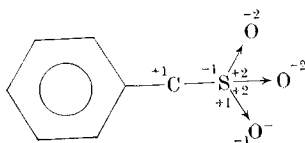
Les diagrammes Debye-Scherrer sont nets et présentent de nombreuses raies (jusqu'à 30), parmi lesquelles nous avons pu identifier le sulfate et le sulfite alcalin [6].

– Décomposition sous atmosphère d'azote: on constate alors que le domaine de stabilité des sels est étendu de 20 à 30° vers le haut. La décomposition (phénomène exothermique à l'air) reste exothermique, mais la surface des pics est nettement plus réduite, indiquant un dégagement de chaleur plus faible, et débute même parfois par un phénomène endothermique (fig. 1, sel de lithium).

Dans les résidus de décomposition, les sulfates semblent avoir complètement disparu. Les spectres Debye-Scherrer nous ont permis d'identifier les sulfures et les sulfites. Il y a en outre une quantité importante de résidus charbonneux.

On peut alors se poser la question suivante, aussi bien lors de la décomposition à l'air que dans le cas où l'on opère en atmosphère inerte: Quel est le produit solide *purement minéral* initialement formé, le sulfate, le sulfite ou le sulfure?

Si l'on considère l'atome de soufre de l'ion benzènesulfonate, on constate facilement qu'il est au degré d'oxydation +4 (D.O. + 4).

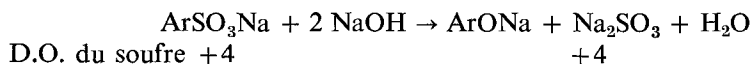


Les valeurs indiquées dans le schéma ci-dessus tiennent compte des électronégativités relatives des éléments et des types de liaison S-O.

Pour les résidus, les D.O. respectifs du soufre sont

	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	S^{2-}
D.O. du soufre	+6	+4	-2

La fusion alcaline du benzènesulfonate de sodium pour donner le phénate de sodium conserve l'atome de soufre dans le même degré d'oxydation:



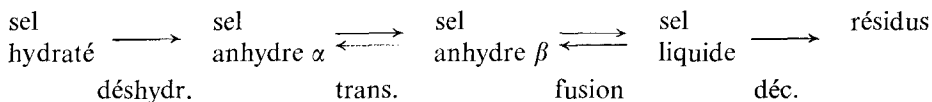
Dans notre cas, il n'en est pas de même. Le soufre initial est oxydé ou réduit (en partie au moins) au cours de la décomposition.

On conçoit facilement qu'il y ait oxydation totale lorsqu'on opère à l'air. Encore obtient-on peu de sulfite, mais on peut expliquer sa présence dans le fond du creuset, où l'accès de l'air est difficile. Dans ce cas, on a observé une réaction fortement exothermique, c'était sans doute dû à une oxydation des produits de décomposition, voire du résidu solide. Le résidu charbonneux est faible. Les produits gazeux n'ont pas été analysés.

A l'abri de l'air, c'est le sulfure qui constitue la partie principale du résidu solide. On pourrait admettre que la décomposition, dans ce cas, donne du sulfite, laissant le soufre au D.O. +4 inchangé, avec réduction ultérieure. Mais les sulfites (et les sulfates) alcalins ne sont réduits en sulfures par le carbone qu'à des températures assez élevées (environ 800°), bien supérieures aux températures atteintes dans nos expériences. Toutefois, on peut supposer que les gaz réducteurs provenant de la décomposition du sel ont une action réductrice pratiquement totale à des températures bien inférieures à celles où réagit le carbone lui-même qui est solide.

On peut donc supposer que le produit initial de la décomposition serait le sulfite alcalin (comme dans la fusion alcaline, sans changement de degré d'oxydation du soufre), avec oxydation subséquente quand on opère à l'air, mais avec réduction par les produits de décomposition sous atmosphère inerte.

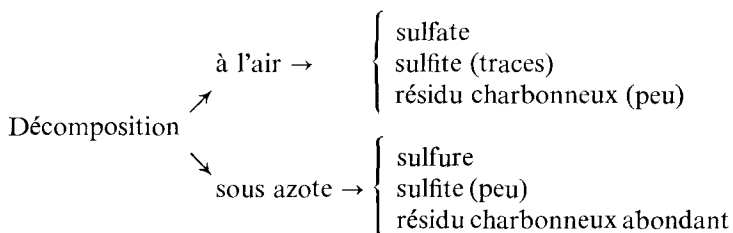
Cette étude nous a permis de constater la similitude du comportement thermique des benzènesulfonates de sodium et de potassium, que l'on peut représenter comme suit :



Pour ces deux sels, nous avons mesuré les chaleurs de transition correspondant au changement de phase réversible (autre que la fusion) : les valeurs sont reproductibles à moins de 1 % près.

Le benzènesulfonate de lithium anhydre ne présente pas de changement de phase avant décomposition.

Quant aux résidus de décomposition, ils sont les mêmes pour les trois sels :



Bibliographie

1. T. MEISEL, Cs. MÉLYKÚTI et Z. HALMOS, J. Thermal Anal., 9 (1976) 261.
2. T. H. NORTON, J. Am. Chem. Soc., 19 (1897) 836.
3. F. H. RHODES et A. W. LEWIS, Ind. Eng. Chem., 20 (1928) 1367.
4. J. GAZET, G. LACHENAL et J. GAUTHIER, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 284 Sér. C (1977) 305.
5. T. R. INGRAHAM et P. MARIER, Canada Metall. Quart., 4 (1965) 169.
6. A. S. T. M.: "Index to the X-Ray powder data file".

7. S. GÁL, T. MEISEL, Z. HALMOS et L. ERDEY, *Mikrochim. Acta*, 4—5 (1966) 903.
8. J. GAZET, a) Thèse Lyon, 1970;
b) Arch. orig. Centre Document. C.N.R.S., 1971, n° 5308.
c) Bulletin signalétique C.N.R.S., 170 (1971) 18813.

RÉSUMÉ — Le comportement thermique des benzènesulfonates de lithium, sodium et potassium a été étudié par TG et ATD à l'air et sous atmosphère d'azote.

Dans la zone de stabilité des sels anhydres, nous avons mis en évidence des transformations réversibles (changements de phase cristalline) dont certaines ont fait l'objet de mesures calorimétriques.

L'étude des résidus solides de la décomposition a montré une proportion importante de sulfates dans les produits obtenus dans l'air, alors que sous azote, il s'agissait surtout de sulfures. Les sulfites ne se présentent qu'en très faible quantité dans les deux cas.

ZUSAMMENFASSUNG — Das thermische Verhalten der Benzolsulfonate von Lithium, Natrium und Kalium wurde durch TG und DTA in Luft und in Stickstoff untersucht.

Im Stabilitätsbereich der wasserfreien Salze wurden reversible Umwandlungen (Phasenübergänge) nachgewiesen, von denen einige quantitativ durch Kalorimetrie untersucht wurden.

Das radiokristallographische Studium der festen Rückstände zeigte, daß in Luft ein bedeutender Anteil der Rückstände aus Sulfaten und in inerter Atmosphäre aus Sulfiden besteht. Sulfite wurden in beiden Fällen in sehr geringen Mengen gefunden.

Резюме — Методом ТГ и АТД исследовано термическое поведение бензолсульфонатов лития, натрия и калия в атмосфере воздуха и азота. Показано, что в интервале стабильности этих безводных солей, имеют место обратимые превращения (фазовые переходы), некоторые из них изучены количественно с помощью калориметрии. Радиокристаллографические исследования твердых остатков показали значительное количество сульфатов в случае остатков, полученных в атмосфере воздуха, а сульфидов — в атмосфере азота. В обоих случаях в незначительном количестве найдены сульфиты.