

THERMOLYSE DE MELANGES DE CHROMATES ET D'OXALATES DE METAUX ALCALINO-TERREUX

I. COMPOSES DU BARYUM ET DU STRONTIUM

E. G. DEROUANE

Facultés Universitaires de Namur, Laboratoire de Catalyse, 61, rue de Bruxelles, B-5000-Namur (Belgique)

Z. GABELICA ET R. HUBIN

Université de Liège au Sart-Tilman, Département de Chimie Générale et de Chimie Physique, B-4000- par Liège 1 (Belgique)

(Reçu le 5 août 1975)

ABSTRACT

The thermolysis of mixtures of chromates and oxalates of Ba and Sr has been studied using a combination of techniques, among which thermal analysis and EPR. It is shown that relatively dispersed Cr(III) species can be obtained by thermal treatment in the temperature range 450–500°C. No dispersed Cr(V) has been observed while the end product of the thermolysis, at 850°C, has been identified to be $M_3(\text{CrO}_4)_2$ ($M = \text{Ba}$ or Sr). The alkaline earth carbonate, produced by decomposition of the corresponding oxalate, is found to play a major role in the reduction of Cr(VI) to Cr(V) which occurs above 600°C.

RÉSUMÉ

Différentes techniques, parmi lesquelles l'analyse thermogravimétrique et la RPE, ont été utilisées pour étudier et suivre la décomposition thermique de mélanges de chromates et d'oxalates de métaux alcalino-terreux, à savoir le baryum et le strontium. La formation d'espèces Cr(III) relativement dispersées est observée dans un domaine de température compris entre 450 et 500°C. On n'a pu mettre en évidence la formation d'espèces Cr(V) dispersées, bien que le produit final de la thermolyse, à 850°C, contienne une proportion importante de chromate (V), $M_3(\text{CrO}_4)_2$ ($M = \text{Ba}$ ou Sr). Le carbonate alcalino-terreux, résultant de la décomposition de l'oxalate, joue un rôle important dans la réduction du chrome (VI) en chrome (V) qui est observée au delà de 600°C.

INTRODUCTION

De nombreux catalyseurs, utilisés en catalyse hétérogène, sont constitués par une dispersion fine d'ions de métaux de transition à la surface de divers supports. Ces catalyseurs sont généralement obtenus par imprégnation du support oxyde ou par coprécipitation des deux sels ou hydroxydes constituant le catalyseur, l'un corres-

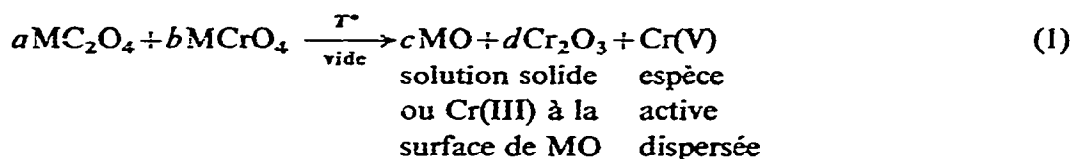
pendant à la phase active, l'autre étant le précurseur du support. Le catalyseur est habituellement généré dans son état final actif par un traitement thermique approprié.

Connaissant l'importance en catalyse des espèces Cr^{5+} et Cr^{3+} dispersées à la surface d'oxydes divers, nous avons voulu étudier de façon plus systématique le moyen de former et de stabiliser ces ions.

Notre approche consiste en la thermolyse réactionnelle de mélanges de chromates et d'oxalates d'un même ion, dont l'oxyde constituera le support. Les divers produits de la thermolyse, à savoir l'agent réducteur du Cr(VI) (CO, \dots), les espèces paramagnétiques actives (Cr^{3+} et Cr^{5+}), et le support (Cr_2O_3 , $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3, \dots$) sont ainsi formés simultanément au sein même de la matière. L'avantage de ce processus, et son originalité, consistent justement à former le support et à y créer des sites actifs en présence du substrat qui est susceptible de s'y adsorber ou de s'y disperser. Comme nous l'avons montré précédemment¹, ce processus s'est effectivement révélé très intéressant dans le cas de la rétention importante d'espèces gazeuses (CO, CO_2) lors de la thermolyse des oxalates alcalino-terreux en oxydes.

Les mécanismes de telles réactions sont, à priori, relativement complexes et les produits qui se forment puis disparaissent au cours de la thermolyse doivent varier suivant les conditions opératoires (température de décomposition, vitesse de chauffe, nature de l'atmosphère gazeuse, proportion des réactifs de départ).

Nous avons choisi d'étudier la réduction progressive d'un chromate(VI) alcalino-terreux (Ba, Sr) par l'oxalate correspondant, sous vide dynamique, et d'identifier, par thermogravimétrie et par RPE, toutes les substances qui se forment successivement, ce, après avoir étudié au préalable et dans les mêmes conditions la décomposition des oxalates¹ et des chromates purs correspondants. Le schéma général qu'on pourrait attendre pour une telle réaction serait du type :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits de départ

Notre étude a été effectuée sur les composés suivants : $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, BaCrO_4 et SrCrO_4 , préparés suivants les méthodes classiques décrites dans la littérature.

Les mélanges oxalates-chromates ont été réalisés en proportions 1:2 et 3:2 qui correspondent respectivement aux réductions du Cr(VI) en Cr(V) et en Cr(III).

Analyse thermique

Les thermogravimétries ont été réalisées au moyen d'une thermobalance TH-59-ADAMEL, sous vide, la vitesse de chauffe étant de 150°C h^{-1} .

Résonance paramagnétique électronique

Les échantillons, soigneusement dégazés, sont chauffés progressivement sous une pression de 10^{-4} torr de la température ambiante à 850°C , par paliers successifs de 45 à 90 min tous les 25°C . Pour chaque palier, le spectre RPE de l'échantillon est enregistré sous vide à l'aide d'un spectromètre RPE VARIAN E-12 opérant dans la bande X (9,5 GHz), le champ magnétique statique étant modulé à 100 kHz. La mesure précise des facteurs g est effectuée par rapport au D.P.P.H. utilisé comme référence.

RÉSULTATS EXPERIMENTAUX

I. Analyse thermique

A. BaCrO_4 et SrCrO_4 . L'analyse thermique sous vide de ces composés (Figs. 1-B et 2-A) ne montre aucune perte de poids lorsque le traitement thermique ne dépasse pas 800°C , en accord avec les données de la littérature². Aucun signal n'est observé par RPE.

B. Comportement des mélanges $2\text{MCrO}_4 + b\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($b=1$ ou 3 ; $x=0,5$ pour $\text{M} = \text{Ba}$ et $x=1$ pour $\text{M} = \text{Sr}$). L'analyse thermique de ces mélanges

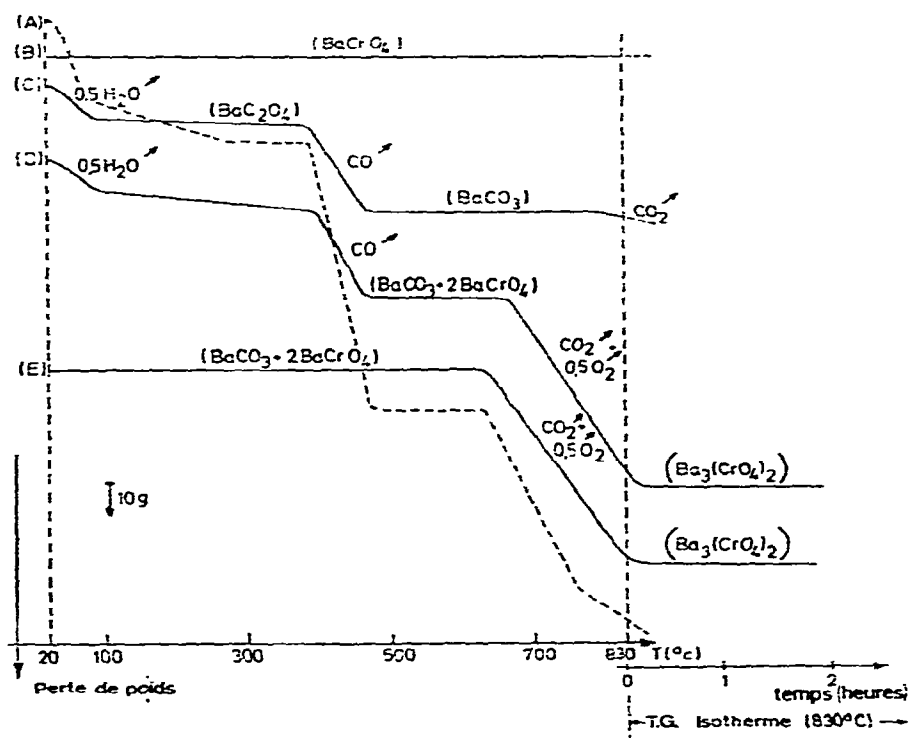


Fig. 1. Analyse thermique de la décomposition sous vide de quelques composés du baryum. (A) = 3 mol. $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 2$ mol. BaCrO_4 ; (B) = 1 mol. BaCrO_4 ; (C) = 1 mol. $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; (D) = 1 mol. $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 2$ mol. BaCrO_4 ; (E) = 1 mol. $\text{BaCO}_3 + 2$ mol. BaCrO_4 .

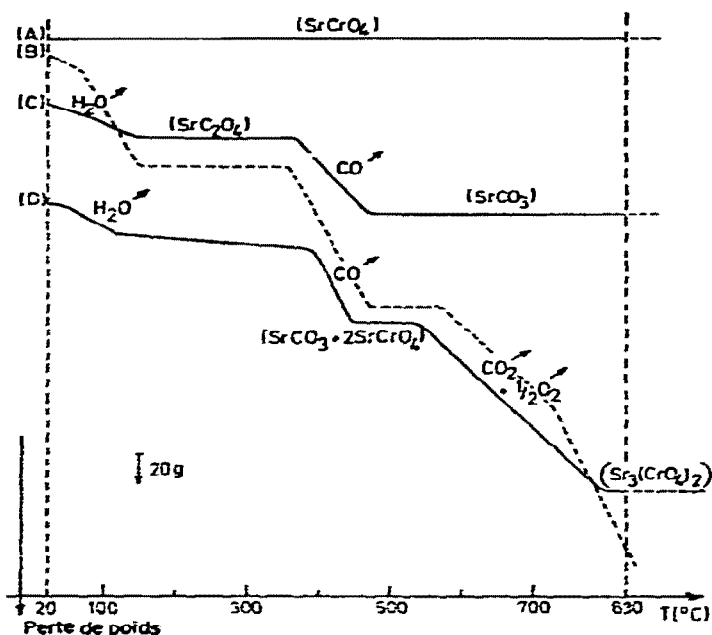


Fig. 2. Analyse thermique de la décomposition sous vide de quelques composés du strontium. (A) = 1 mol. SrCrO_4 ; (B) = 3 mol. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2$ mol. SrCrO_4 ; (C) = 1 mol. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; (D) = 1 mol. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2$ mol. SrCrO_4 .

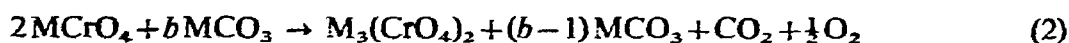
(Figs. 1-A, 1-D, 2-B, et 2-D) s'interprète plus facilement par comparaison avec l'analyse thermique des oxalates purs (Figs. 1-C et 2-C) et celle des mélanges $2\text{MCrO}_4 + b\text{MCO}_3$ (Fig. 1-E).

Nos résultats, schématisés dans les Figs. 3 (composés de Ba) et 4 (composés du Sr), indiquent clairement que :

la température de fin de déshydratation du mélange augmente avec la proportion de chromate dans le mélange;

la réduction du chromate commence au delà de 600°C pour les composés de Ba et de 550°C pour les composés de Sr. L'agent réducteur ne peut donc être le CO qui est libéré à une température beaucoup plus basse lors de la décomposition de l'oxalate¹.

la perte de poids observée lors de la réduction du chromate suit le schéma général :



proposé par Scholder et al.².

Cette interprétation est confirmée par l'examen des courbes thermogravimétriques correspondant aux mélanges $2\text{MCrO}_4 + b\text{MCO}_3$ ($\text{M} = \text{Ba}$ ou Sr , $b = 1$ ou 3). Dans le même domaine de température (supérieure à 600°C pour $\text{M} = \text{Ba}$ et à 500°C pour $\text{M} = \text{Sr}$), on observe en effet une perte de poids équivalente à celle des

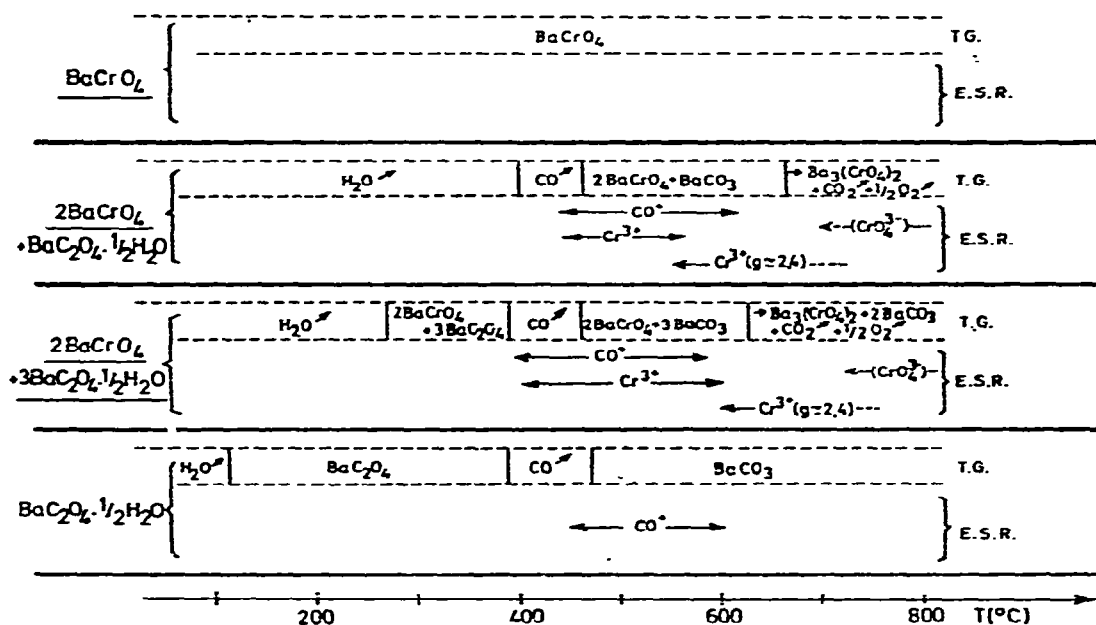


Fig. 3. Comparaison des résultats obtenus par thermogravimétrie (TG) et RPE (ESR) lors de la décomposition des mélanges $2\text{BaCrO}_4 + b\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

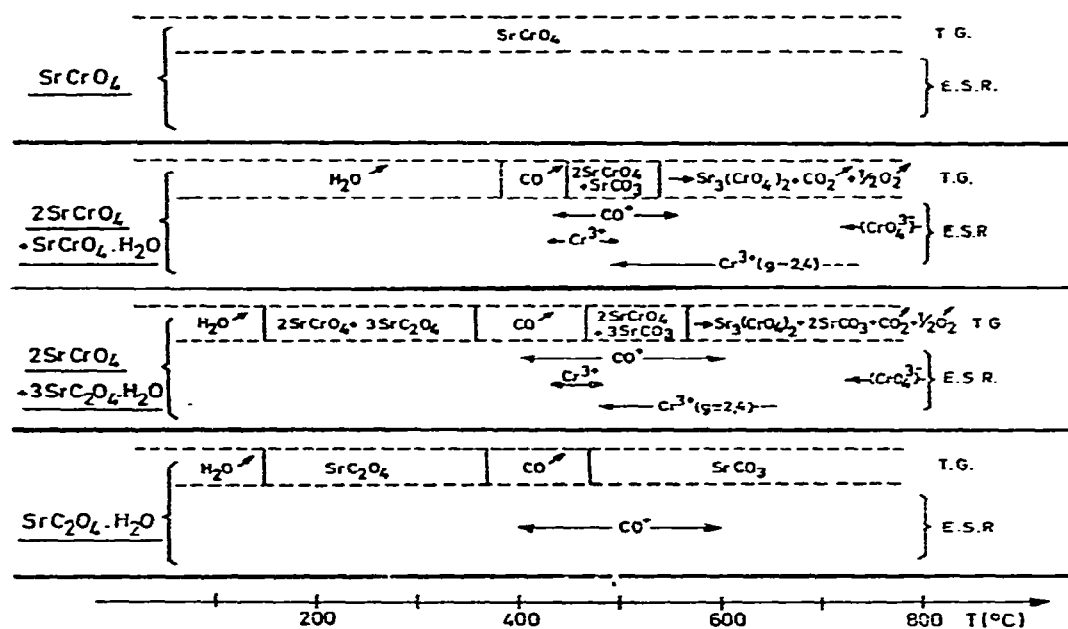


Fig. 4. Comparaison des résultats obtenus par thermogravimétrie (TG) et RPE (ESR) lors de la décomposition des mélanges $2\text{SrCrO}_4 + b\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

mélanges oxalates-chromates. La Fig. 1-E illustre la perte de poids enregistrée au cours de la thermolyse du mélange $\text{BaCO}_3 + 2\text{BaCrO}_4$.

De plus, la spectrométrie infrarouge et la diffraction des rayons X confirment l'identité des phases finales. Dans le cas où $b = 1$, le produit de thermolyse s'identifie à un chromate (V), $\text{M}_3(\text{CrO}_4)_2$, à peu près pur. Lorsque $b = 3$, en plus de ce chromate, on retrouve l'excès de carbonate n'ayant pas réagi.

L'analyse thermique montre donc clairement que le chromate(VI) est réduit en chromate(V) par l'action du carbonate formé lors de la décomposition de l'oxalate.

II. Etude par résonance paramagnétique électronique

A. *Mélanges $2\text{BaCrO}_4 + b\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$* . Quatre types de signaux RPE sont observés, jusqu'à 800°C , suivant la température du traitement thermique. On remarque également des variations importantes de largeur de raie pour les signaux attribuables au Cr^{3+} (Fig. 5).

Le signal A (Fig. 6) est observé pour un traitement thermique réalisé entre 450 et 600°C environ. Ses paramètres RPE (voir Tableau 1) indiquent qu'il s'agit de la même espèce CO^+ que celle précédemment observée lors de la décomposition thermique de l'oxalate de Ba pur¹.

Le signal B (Fig. 6), caractérisé par $g_{\text{iso}} = 1.977$, apparaît après un traitement thermique réalisé entre 390 et 600°C pour le mélange $b = 3$ et entre 425 et 575°C pour le mélange $b = 1$. Son intensité et sa largeur sont fonction de la température du traitement thermique auquel l'échantillon a été soumis progressivement. Les paramètres RPE caractéristiques de ce signal (facteur g , largeur de raie, et intensité) indiquent qu'il s'agit d'espèces paramagnétiques Cr^{3+} , en interaction relativement forte, dans une phase qu'on peut comparer en première approximation à la phase β observée pour Cr_2O_3 dispersé sur Al_2O_3 ^{3,4} pour laquelle on a également rapporté une variation du degré de dispersion de l'espèce Cr(III) en fonction de divers traitements thermiques.

Le signal C (Fig. 7), observé à haute température, possède un facteur g voisin de 2,4. Une telle valeur caractérise les espèces paramagnétiques Cr^{3+} présentées dans des phases antiferromagnétiques⁵, telles Cr_2O_3 par exemple (température de Néel = 40°C)^{6,7}. La transition Cr^{3+} (dispersé, signal B) en Cr_2O_3 (agrégats de Cr^{3+} , signal C) sera discutée ultérieurement.

Le signal D (Fig. 7) commence à être observé pour un traitement thermique réalisé à une température supérieure à 700°C . C'est dans ce domaine de température que l'infrarouge et la diffraction de rayons X montrent l'existence de la phase $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$. Ce signal s'affine notablement lorsque le traitement thermique est conduit sous azote, à 1050°C . Le spectre observé est alors identique à celui des chromates(V) de formule $\text{M}_3(\text{CrO}_4)_2$ et nous attribuons ce signal à l'espèce paramagnétique $(\text{CrO}_4)^{3-}$ (réf. 8).

B. *Mélanges $2\text{SrCrO}_4 + b\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . La thermolyse des composés de Sr conduit à l'observation des mêmes signaux A, B, C, et D. Les conditions dans lesquelles ces signaux apparaissent diffèrent cependant quelque peu.

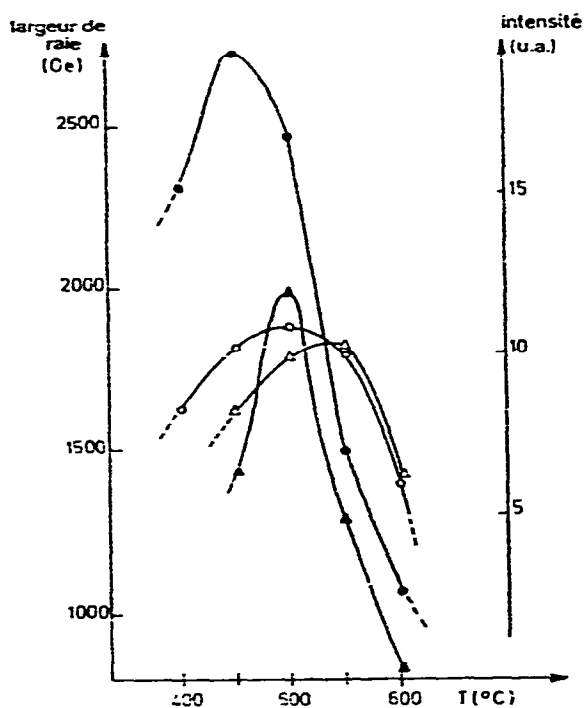


Fig. 5. Evolution de la largeur de raie pic-à-pic(Oe) et de l'intensité des signaux RPE attribués au Cr^{3+} en fonction de la température de décomposition pour le système $2\text{BaCrO}_4 + b\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. ● = intensité pour $b = 3$; ○ = largeur de raie pour $b = 3$; ▲ = intensité pour $b = 1$; △ = largeur de raie pour $b = 1$.

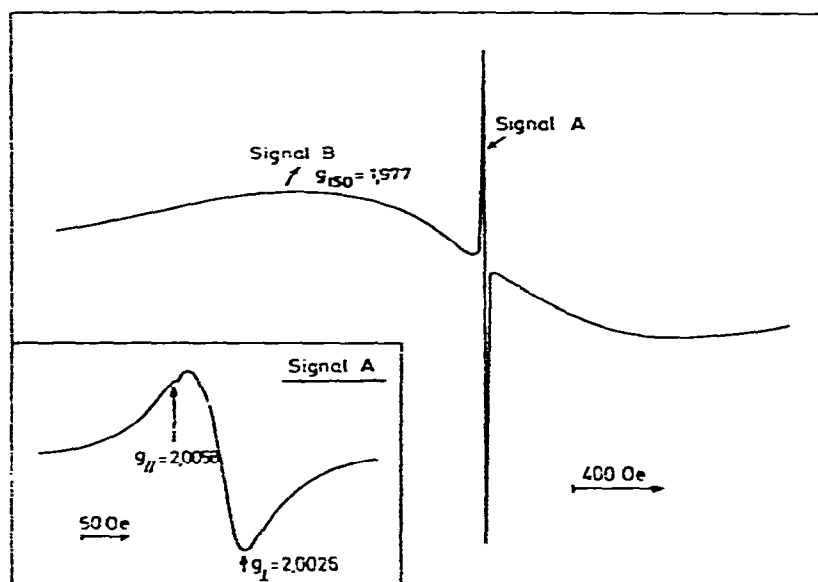


Fig. 6. Spectre RPE du mélange $2\text{BaCrO}_4 + \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ évacué à 450°C . Signaux A (CO) et B (Cr(III) dans Cr_2O_3).

TABLEAU 1

ESPÈCES PARAMAGNÉTIQUES OBSERVÉES LORS DE LA DÉCOMPOSITION DE MÉLANGES D'OXALATES ET DE CHROMATES DE Ba ET Sr

Composé	Traitement thermique T (°C)	Espèce paramagnétique	Symbole du signal	g_{\parallel}	g_{\perp}	$g_{\text{iso}} = (1/3 g_{\parallel} + 2/3 g_{\perp})$
BaCr ₂ O ₄ · 0,5H ₂ O	450-600	CO ⁺	—	2,0058	2,0026	2,0037
BaCrO ₄	—	—	—	—	—	—
2BaCrO ₄ + BaCr ₂ O ₄ · 0,5H ₂ O	400-580 425-575	CO ⁺ Cr(III) dispersé	A B	2,0058 —	2,0026 —	2,0037 1,977
	> 575	Cr(III) dans Cr ₂ O ₃	C	—	—	2,4
	> 700	CrO ₄ ²⁻	D	—	—	diffus
2BaCrO ₄ + 3BaCr ₂ O ₄ · 0,5H ₂ O	450-625 390-600	CO ⁺ Cr(II) dispersé	A B	2,0058 —	2,0026 —	2,0037 1,976
	> 600	Cr(III) dans Cr ₂ O ₃	C	—	—	2,4
	> 700	CrO ₄ ²⁻	D	—	—	diffus
SrCr ₂ O ₄ · H ₂ O	400-600	CO ⁺	—	2,0058	2,0024	2,0035
SrCrO ₄	—	—	—	—	—	—
2SrCrO ₄ + SrCr ₂ O ₄ · H ₂ O	425-460 450	CO ⁺ Cr(III) dispersé	A B	2,0054 —	2,0025 —	2,0035 1,97
	> 500	Cr(III) dans Cr ₂ O ₃	C	—	—	2,4
	> 700	CrO ₄ ²⁻	D	—	—	diffus
2SrCrO ₄ + 3SrCr ₂ O ₄ · H ₂ O	400-600 450	CO ⁺ Cr(III) dispersé	A B	2,0055 —	2,0025 —	2,0035 1,97
	> 480	Cr(III) dans Cr ₂ O ₃	C	—	—	2,4
	> 700	CrO ₄ ²⁻	D	—	—	diffus

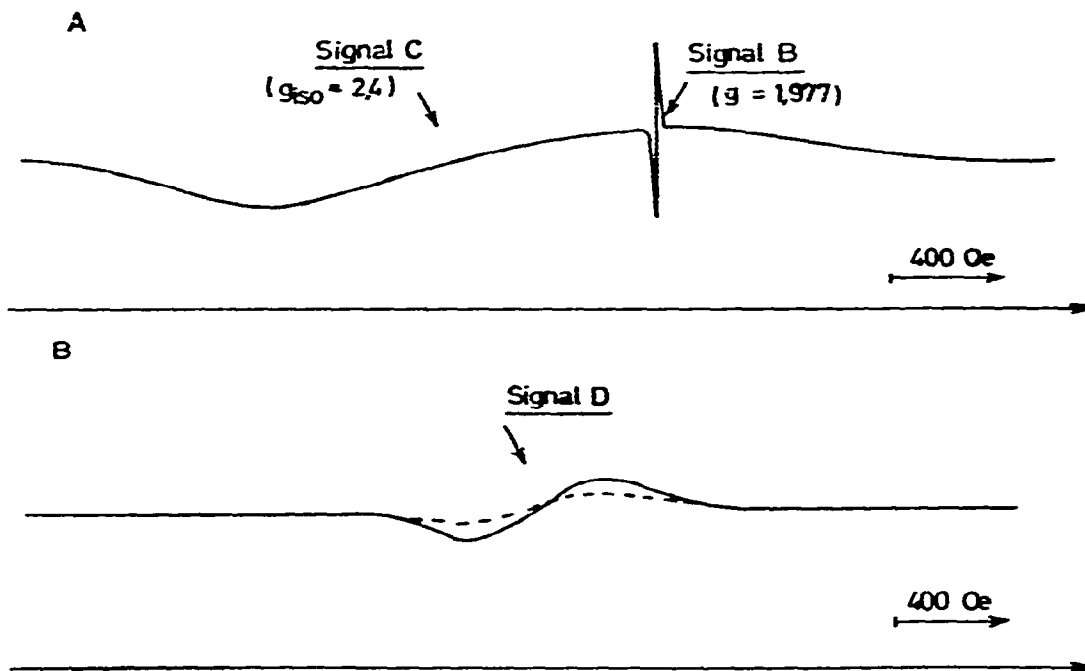


Fig. 7. Spectres RPE montrant les signaux C (Cr(III) dans Cr_2O_3) et D (CrO_4^{2-}) observés lors de la décomposition de mélanges de chromates et d'oxalates de Ba et de Sr. (A) $2\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ évacué à 550°C . (B) $2\text{BaCrO}_4 + 3\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ évacué à 700°C (---) et à 800°C (—).

Le signal A (CO^+ adsorbé) apparaît à plus basse température (dès 400°C). Le signal B (Cr^{3+} dispersé) n'est observé que rarement, essentiellement lorsque le traitement thermique est réalisé vers 450°C . Le signal C (Cr^{3+} en phase antiferromagnétique) se développe dès 500°C au lieu de 600°C dans le cas des composés de Ba. Le signal D (CrO_4^{2-}) apparaît dans des conditions analogues à celles observées pour les composés homologues de Ba.

DISCUSSION

L'analyse thermique montre sans ambiguïté que :

la réduction des chromates(VI) de Ba et de Sr par les oxalates correspondants se passe exclusivement à une température supérieure à 500°C pour les composés de Sr et à une température supérieure à 600°C pour les composés de Ba;

le produit final de la thermolyse, vers 850°C , est un chromate(V) de formule $\text{M}_3(\text{CrO}_4)_2$;

le carbonate du métal alcalino-terreux joue un rôle essentiel dans la réduction du carbonate.

La RPE permet de montrer en plus qu'à des températures nettement plus basses, une partie du chromate(VI) est réduite directement à l'état de Cr(III), sans passer par l'intermédiaire Cr(V), sous l'action du CO libéré lors de la décomposition de l'oxalate.

Cette réduction du Cr(VI) en Cr(III), bien que pratiquement indécélable par analyse thermique, ne peut cependant pas être négligée. Elle semble se passer en deux étapes distinctes :

lors de la libération de CO par décomposition de l'oxalate, une partie du Cr(V) est réduite en Cr(III) relativement dispersé (signal B en RPE),

lors de la désorption du CO adsorbé sous forme de CO^+ , cette réduction devient plus importante et conduit à un regroupement des ions Cr(III) dans une phase Cr_2O_3 antiferromagnétique (signal C en RPE).

Le passage de la première à la seconde étape se marque par une variation importante de la largeur de raie et de l'intensité du signal dû à Cr(III) ainsi que le montre la Fig. 5 dans le cas des composés de Ba (signal B en RPE).

Au départ, la largeur de raie et l'intensité de ce signal augmentent avec la concentration en Cr(III). L'augmentation de largeur de raie résulte de l'interaction dipolaire croissante entre espèces voisines Cr^{3+} par suite de la diminution de la distance moyenne entre celles-ci. Au delà d'une certaine température, fixée par le maximum observé, bien que la concentration en Cr(III) ne cesse d'augmenter on observe une diminution de la largeur et de l'intensité de ce signal. En effet, la fraction croissante des ions Cr(III) conduit alors à la formation d'agrégats analogues à Cr_2O_3 dont le spectre RPE est enregistré à une température inférieure à la température de Néel.

A température plus élevée, lors de la désorption massive de CO (observée par RPE et spectrométrie de masse), la quantité de Cr(III) formée est suffisamment importante pour qu'il ne puisse plus s'agir de Cr(III) dispersé. Dès lors, on n'observe plus que le signal de Cr(III) contenu dans une phase antiferromagnétique Cr_2O_3 , caractérisé par un facteur g voisin de 2,4 (signal C).

Le signal correspondant au Cr(III) dispersé n'apparaît que dans un domaine très limité de température pour les composés de Sr. Au delà de 500°C , ce signal disparaît pour être remplacé par le signal C correspondant à la formation des agrégats Cr_2O_3 . La plus grande tendance à l'agrégation des ions Cr^{3+} dans le cas des composés de Sr pourrait s'expliquer en considérant les rayons ioniques de Cr^{3+} (0,63 Å), Ba^{2+} (1,34 Å) et Sr^{2+} (1,12 Å). En effet, la plus grande dimension de l'ion Ba^{2+} conduirait, dans cette hypothèse, à une meilleure solubilisation de l'ion Cr^{3+} dans le réseau des composés de Ba.

En conclusion, la combinaison de l'analyse thermogravimétrique et de la RPE (éventuellement appuyée par la spectrométrie de masse, la diffraction des rayons X, et la spectrométrie infrarouge) permet de proposer un schéma satisfaisant et détaillé pour la thermolyse réactionnelle de mélanges d'oxalates et de chromates de métaux alcalino-terreux (Ba et Sr). Celui-ci est résumé dans le Tableau 2. Parmi les points particulièrement intéressants de cette étude, nous retiendrons :

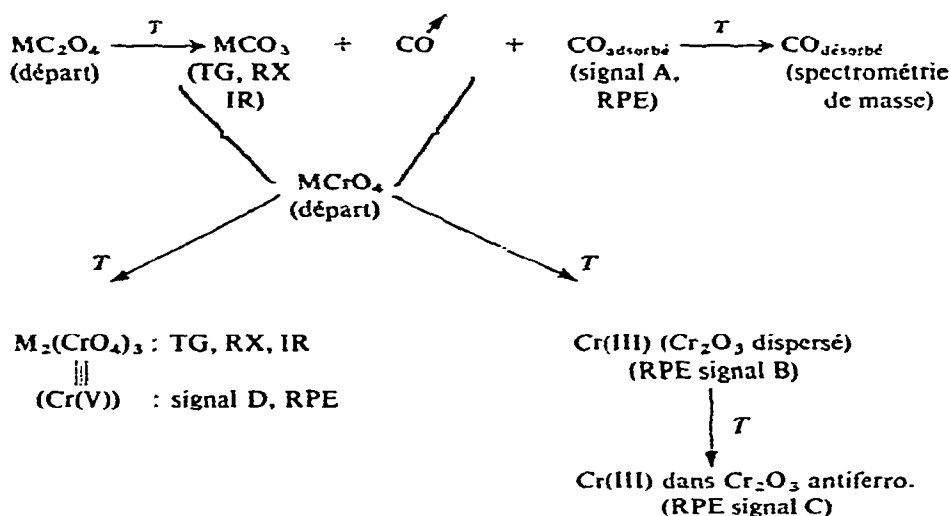
la possibilité d'obtenir et de stabiliser des ions Cr^{3+} relativement dispersés suite à un traitement thermique conduit entre 450 et 550°C ,

la mise en évidence de l'absence de formation de Cr(V) à l'état dispersé,

la caractérisation d'un chromate(V), $\text{M}_3(\text{CrO}_4)_2$, comme résidu final de la thermolyse, vers 850°C .

TABLEAU 2

SCHÉMA DE DÉCOMPOSITION DES MÉLANGES DE CHROMATES ET D'OXALATES DE Ba ET DE Sr



Ce travail montre ainsi l'importance de la combinaison de différentes techniques analytiques pour l'élucidation de mécanismes de thermolyse, mêmes complexes. Les résultats obtenus sont de première importance en ce qui concerne la préparation d'espèces Cr(III) bien caractérisées.

REMERCIEMENT

EGD remercie le « Fonds de la Recherche Fondamentale Collective » pour un contrat de recherche (N° 10.110).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. G. Derouane, Z. Gabelica, R. Hubin et M. J. Hubin-Franskin, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 287.
- 2 R. Scholder et H. Suchy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 308 (1961) 295; 326 (1963) 1.
- 3 C. P. Poole, Jr. et D. S. McIver, *Advan. Catal.*, 17 (1967) 223 et références citées.
- 4 D. E. O'Reilly et D. S. McIver, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 276.
- 5 E. G. Derouane, M. Mestdagh et L. Vielvoye, *J. Catal.*, 33 (1974) 169.
- 6 M. Ralek, W. Gunser et A. Knappwost, *J. Catal.*, 11 (1968) 31''.
- 7 C. P. Poole et J. F. Itzel, Jr., *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 287.
- 8a P. Tarte et J. Thelen, *Spectrochim. Acta*, 28A (1972) 5.
- b J. Thelen, Mémoire de Licence, Université de Liège, 1969.