

ETUDE PAR RPE DES RADICAUX FORMES LORS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE SOUS VIDE DE SULFITES ET DE THIOSULFATES

III. COMPOSES DE MAGNESIUM ET DE POTASSIUM*

R. HUBIN

*Département de Chimie, Université Laval, Québec, Québec G1K7P4 (Canada)***

Z. GABÉLICA

Institut de Chimie, Facultés Universitaires N.-D. de la Paix, 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgique)

(Reçu le 27 octobre 1976)

ABSTRACT

Paramagnetic species formed during the vacuum thermal decomposition of Mg- and K-sulfites and -thiosulfates are identified by EPR.

During the thermal decomposition of the magnesium compounds, SO_2^- is observed as a radical stabilized at the surface of the solid residue.

In the case of K_2SO_3 , another SO_2^- radical species is observed; this SO_2^- is formed inside the crystalline lattice of K_2SO_3 as a result of dislocations during the thermal treatment. If K_2SO_3 results from the "in situ" decomposition of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, we observe moreover that the decomposition of the thiosulfate is accompanied with the intermediary formation of SO_2^- and S_n^- radicals.

The combined thermal analysis techniques of thermogravimetry and EPR show that $\text{K}_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ decompose in the same manner as an equimolar mixture of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

RESUME

Les espèces paramagnétiques formées lors de la décomposition thermique sous vide des sulfites et thiosulfates de magnésium et de potassium ont été identifiées par RPE.

La décomposition thermique des composés de magnésium s'accompagne de la rétention de radicaux SO_2^- à la surface du résidu solide.

Dans le cas du sulfite de potassium, un autre type de radicaux SO_2^- est observé; ceux-ci sont formés à l'intérieur du réseau cristallin de K_2SO_3 , résultant des dis-

* I et II: voir réf. 1 et 2.

** Adresse permanente: Département de Chimie Générale et de Chimie Physique, Institut de Chimie, Université de Liège, Sart Tilman par B-4000 Liège 1, Belgique.

locations provoquées par le traitement thermique. Lorsque le précurseur du sulfite est le thiosulfate de potassium, on observe en outre que la dégradation de l'ion thiosulfate en sulfite s'accompagne de la formation intermédiaire de radicaux SO_2^- et S_n^- .

L'utilisation simultanée de la RPE et de la thermogravimétrie permet de montrer que le thiosulfate double $\text{K}_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se décompose de la même façon que le ferait un mélange équimolaire de thiosulfate de potassium et de thiosulfate de magnésium.

INTRODUCTION

De nombreux oxydes utilisés comme catalyseurs ou comme supports catalytiques sont très souvent préparés par décomposition thermique de précurseurs tels que les oxysels, les hydroxysels ou les hydroxydes. Il est bien établi que la présence d'espèces radicalaires adsorbées en surface des résidus de décomposition modifie profondément les propriétés catalytiques de ces oxydes. Précédemment, nous avons pu montrer que la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permettait d'étudier la nature et la structure des espèces paramagnétiques retenues à la surface des résidus solides durant la décomposition thermique sous vide de thiosulfates^{1, 2} et d'oxalates³⁻⁵.

Cet article concerne l'étude par RPE des divers radicaux paramagnétiques formés lors de la décomposition thermique sous vide du sulfite et du thiosulfate de magnésium ainsi que du thiosulfate double de magnésium et de potassium. Le cas des composés de magnésium est particulièrement intéressant, car le résidu final de leur décomposition est l'oxyde MgO dont il n'est plus nécessaire de souligner l'importance en catalyse. De plus, l'adsorption de divers composés sur MgO a fait l'objet, principalement en RPE⁶, d'un grand nombre de travaux auxquels il est possible de se référer. Nous nous sommes intéressés au thiosulfate double $\text{K}_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ afin de mettre en évidence l'influence que peut avoir la présence du potassium sur le processus de décomposition thermique de l'ion thiosulfate et les modifications qu'elle peut apporter aux interactions entre la surface du solide et les espèces adsorbées. L'étude, dans les mêmes conditions, de la décomposition thermique du sulfite et du thiosulfate de potassium s'est révélée nécessaire pour compléter l'interprétation des résultats obtenus.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés étudiés ont été préparés suivant les méthodes décrites précédemment par l'un d'entre nous⁷. Dans cette référence figurent également l'interprétation de l'analyse thermogravimétrique de ces composés et les détails expérimentaux de cette analyse.

En vue de l'étude par RPE, les échantillons, soigneusement dégazés, sont chauffés progressivement sous une pression de 10^{-3} Torr depuis la température ambiante jusque 950°C , par paliers successifs de 25 min tous les 25°C . Après chaque

palier, le spectre RPE de l'échantillon maintenu sous vide est enregistré à 77 et 300 K à l'aide d'un spectromètre RPE VARIAN du type E-12, fonctionnant dans la bande X ($\nu = 9,55$ GHz), le champ magnétique statique étant modulé à 100 kHz. La mesure précise des facteurs g est effectuée par comparaison avec le signal du DPPH (radical diphényl-picryl-hydrazyle), utilisé comme référence.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

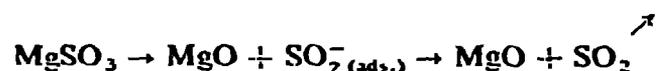
Composés de magnésium

$MgSO_3 \cdot 6H_2O$. La décomposition thermique sous vide du sulfite de magnésium s'effectue en deux étapes (Fig. 1): déshydratation (observée dès la température ambiante et qui s'achève vers 125°C) puis transformation du sulfite en MgO avec libération de SO_2 (observée entre 125 et 475°C).

Un seul signal est observé dans le spectre RPE de ce composé, lorsque la température du traitement thermique est comprise entre 100 et 600°C; il doit être interprété (Fig. 2a) au moyen de trois valeurs de g : $g_1 = 2,0089$, $g_2 = 2,0041$ et $g_3 = 2,0022$ ($g_{iso} = 1/3(g_1 + g_2 + g_3) = 2,0051$). Ces caractéristiques permettent d'attribuer ce signal à l'espèce radicalaire SO_2^- bien connue (réf. 2 et les références qui y sont incluses). Il est observé avec le maximum d'intensité dans le domaine de température où la réaction



est importante (Fig. 3). Cela implique qu'une partie du SO_2 est retenue à la surface du résidu solide sous forme de radicaux SO_2^- avant d'être libérée à l'état gazeux. L'espèce SO_2^- constituerait donc une étape intermédiaire dans la réaction de décomposition:



$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$. $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$ subit tout d'abord une déshydratation jusqu'à 175°C; le thiosulfate se décompose ensuite entre 175 et 550°C en MgO avec dégagement de SO_2 et de soufre (Fig. 1).

Lorsque le traitement thermique est mené entre 150 et 700°C, on observe dans le spectre RPE (Fig. 2b et 2c) un signal assez semblable à celui observé dans le cas de la décomposition du sulfite (Fig. 2a). Cependant, les valeurs des facteurs g de ce signal subissent une légère variation lorsque la température du traitement thermique passe de 325 à 375°C: à basse température (150–325°C), le signal est caractérisé par $g_1 = 2,0082$, $g_2 = 2,0045$, $g_3 = 2,0025$ ($g_{iso} = 2,0051$) tandis que, à température plus élevée (375–700°C), les facteurs g sont: $g_1 = 2,0093$, $g_2 = 2,0042$, $g_3 = 2,0023$ ($g_{iso} = 2,0053$). La comparaison de ces facteurs g avec ceux qui sont observés dans diverses conditions pour le radical SO_2^- (réf. 2 et les références qui y sont incluses) montre bien que l'espèce adsorbée dans ce cas est également SO_2^- . Cependant, le fait

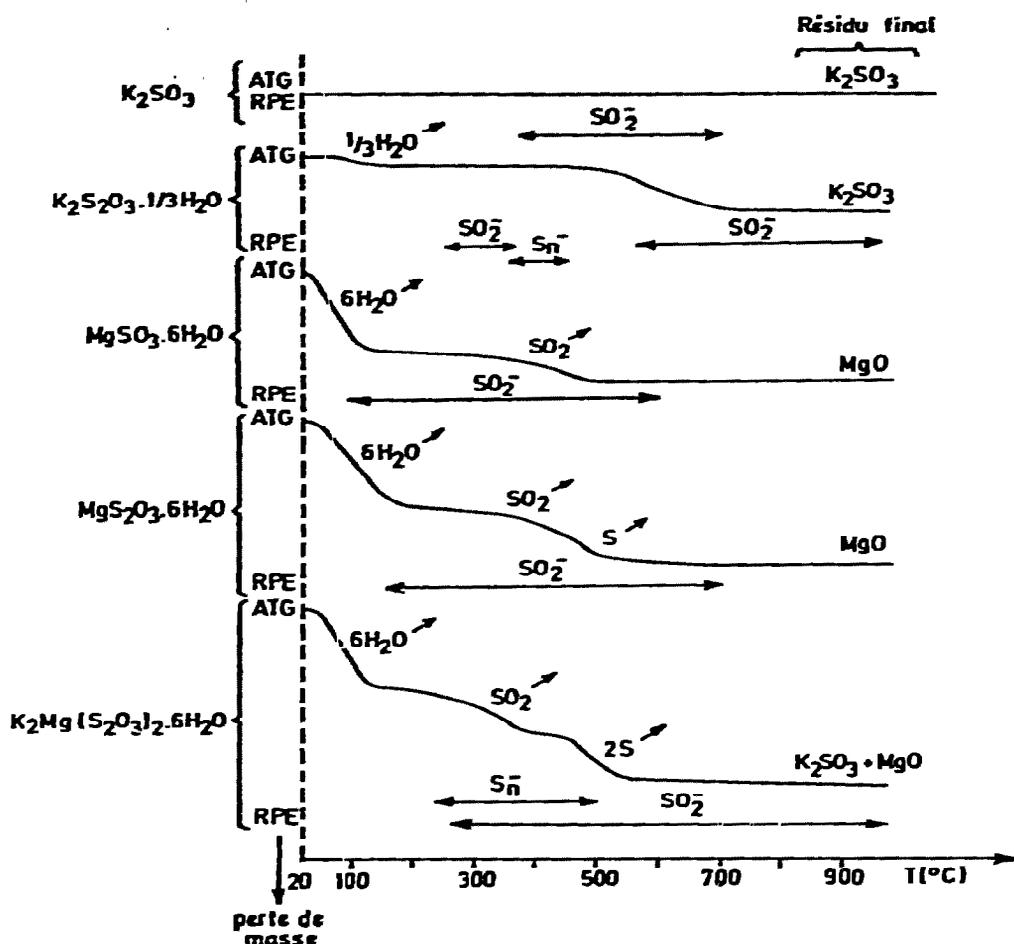


Fig. 1. Courbes d'analyse thermogravimétrique et signaux observés dans les spectres RPE des composés étudiés.

qu'on observe deux groupes de valeurs de g , légèrement différentes en fonction du traitement thermique, témoigne d'une modification des interactions entre SO_2^- et la surface. La Fig. 3 apporte une confirmation à cette observation; lorsqu'on examine les variations de l'intensité du signal dû à SO_2^- en fonction de la température: on observe tout d'abord une augmentation de l'intensité puis un maximum pour une température voisine de 250°C et enfin une diminution progressive jusqu'à un minimum pour une température voisine de 325°C ; à plus haute température, l'intensité du signal réaugmente et passe par un nouveau maximum (pour une température voisine de 475°C) pour diminuer ensuite progressivement jusqu'à 700°C où le signal disparaît. La rétention de SO_2^- à la surface s'effectue donc suivant deux processus différents: le premier conduit à l'espèce que nous désignerons SO_2^- (A) et le second à l'espèce désignée SO_2^- (B) (Tableau 1). Ces résultats sont à attribuer aux modifications de la surface du résidu solide sous l'effet du traitement thermique réalisé à une température de plus en plus élevée.

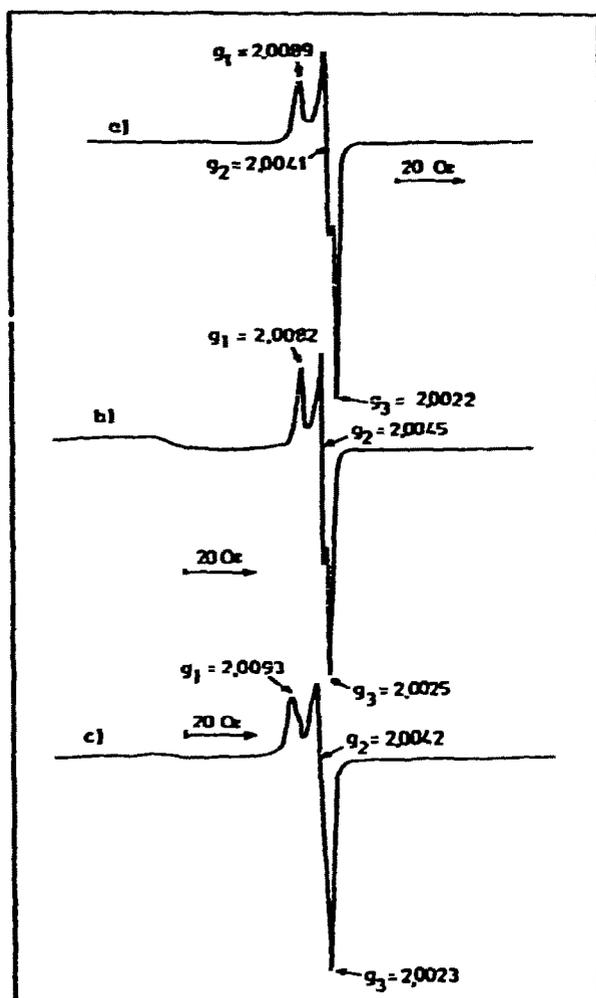


Fig. 2. Spectres RPE, à 300 K, de: (a) $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ activé à 450°C ; (b) $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ activé à 275°C ; (c) $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ activé à 650°C .

TABLEAU I

FACTEURS g DES RADICAUX SO_2^- ET S_n^-

		Temp. ($^\circ\text{C}$)	g_1	g_2	g_3	g_{iso}	
SO_2^-	$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100–600	2,0089	2,0041	2,0022	2,0051	surface
	$\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(A)150–325	2,0082	2,0045	2,0025	2,0051	surface
		(B)375–700	2,0093	2,0042	2,0023	2,0053	surface
	K_2SO_3	365–700	2,0090	2,0057	2,0028	2,0058	réseau
	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1/3$	265–400	2,0088	2,0055	2,0042	2,0062	surface
		500–900	2,0076	2,0068	2,0040	2,0061	réseau
S_n^-	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	260–525	2,0097	2,0043	2,0023	2,0054	surface
		625–950	2,0076	2,0069	2,0039	2,0061	réseau
	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1/3$	365–440	2,0464	2,0291	2,0060	2,0272	
	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	225–500	2,0487	2,0293	2,045	2,0275	

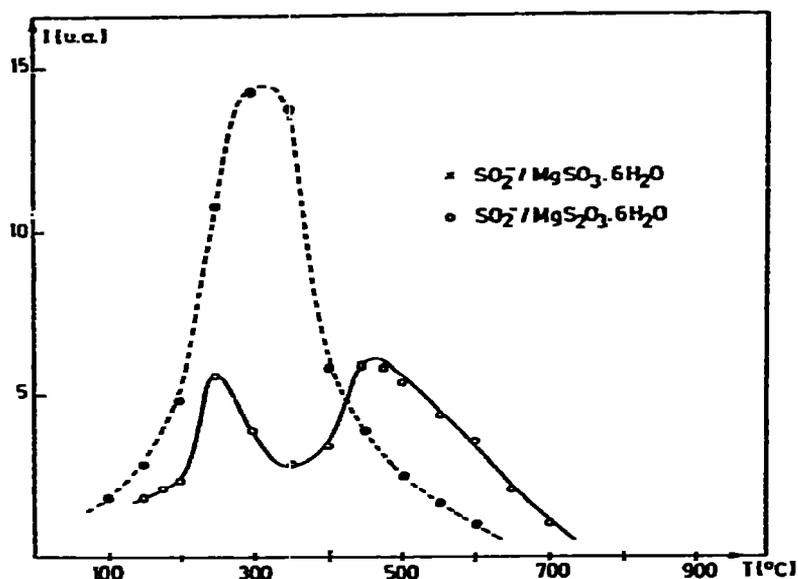


Fig. 3. Evolution, en fonction de la température du traitement thermique, de l'intensité des signaux observés dans les spectres RPE de $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Composés de potassium

K_2SO_3 . La courbe d'analyse thermique (Fig. 1) montre que le sulfite de potassium ne subit aucune perte de masse sous vide pour des températures inférieures à 1000°C .

Cependant, lorsque le traitement thermique est effectué entre 365 et 700°C , il apparaît dans le spectre RPE un signal asymétrique (Fig. 4a) caractérisé par $g_1 = 2,0090$, $g_2 = 2,0057$ et $g_3 = 2,0028$ ($g_{\text{iso}} = 2,0058$) qui doit être attribué à l'espèce SO_2^- . Dans ce cas cependant, il ne peut plus s'agir d'une espèce SO_2^- retenue à la surface du solide, puisque celui-ci ne subit aucune décomposition conduisant à la libération de SO_2 . Il s'agit plutôt d'un radical formé par suite de dislocations subies par le réseau de K_2SO_3 sous l'effet de l'augmentation de température. La Fig. 5 montre que cette espèce radicalaire est particulièrement abondante lorsque le traitement thermique est effectué à une température voisine de 500°C . Lorsque la température dépasse 700°C , ces dislocations et, par conséquent, les radicaux SO_2^- piégés dans le réseau, disparaissent.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. L'analyse thermique de ce composé (Fig. 1) indique que, après la déshydratation observée en dessous de 125°C , la décomposition du thio-sulfate en sulfite avec libération de soufre se passe entre 475 et 750°C ; le sulfite ainsi formé ne subit pas de décomposition à une température inférieure à 1000°C .

Un signal très large et très asymétrique (Fig. 4b) est observé dans le spectre RPE lorsque le traitement thermique est conduit entre 365 et 440°C . Les facteurs g de ce signal ($g_1 = 2,0464$, $g_2 = 2,0291$, $g_3 = 2,0060$ — $g_{\text{iso}} = 2,0272$) et son allure permettent de l'attribuer à S_n^- , une espèce paramagnétique de soufre identifiée et

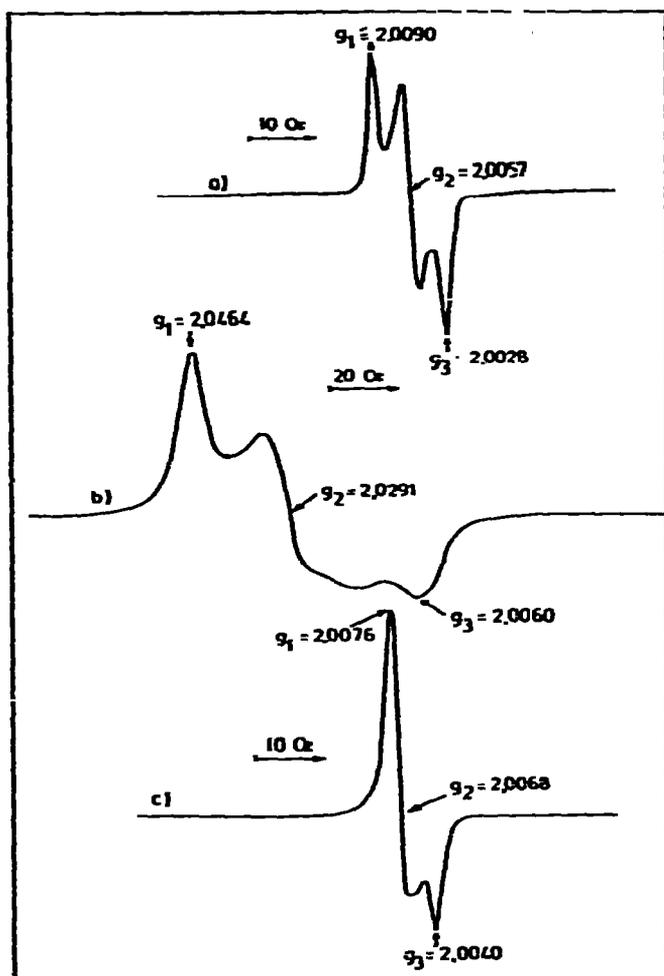
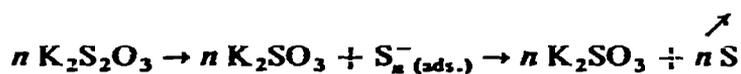


Fig. 4. Spectres RPE, à 300 K, de: (a) K_2SO_3 activé à $600^\circ C$; (b) $K_2S_2O_3 \cdot 1/3H_2O$ activé à $350^\circ C$; (c) $K_2S_2O_3 \cdot 1/3H_2O$ activé à $700^\circ C$.

caractérisée précédemment^{2, 8-10}. L'espèce S_n^- apparaît dans un domaine très étroit de température du traitement thermique, c'est-à-dire juste avant que ne soit observé un abondant dégagement de soufre dû à la réaction



L'apparition de S_n^- constitue ainsi une nouvelle étape intermédiaire dans le processus de décomposition du thiosulfate de potassium:



Le spectre RPE présente également un signal beaucoup plus fin lorsque la température du traitement thermique est comprise entre 265 et $400^\circ C$ (Fig. 4c); ce

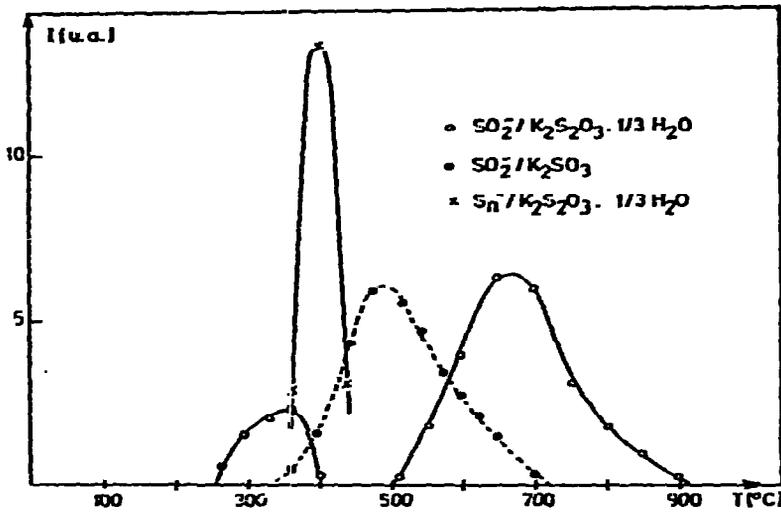
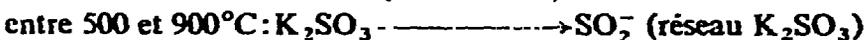
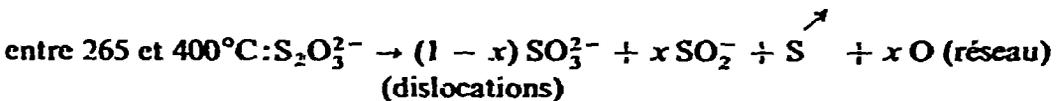


Fig. 5. Evolution, en fonction de la température du traitement thermique, de l'intensité des signaux observés dans les spectres RPE de K_2SO_3 et de $K_2S_2O_3 \cdot 1/3H_2O$.

signal est caractérisé par $g_1 = 2,0088$, $g_2 = 2,0055$ et $g_3 = 2,0042$ ($g_{iso} = 2,0062$). Ainsi que le montre la Fig. 1, ce signal apparaît dans un domaine de température pour lequel la décomposition de l'ion thiosulfate n'a pas encore débuté; il disparaît lorsque la température est comprise entre 400 et 500°C et est de nouveau présent pour une température supérieure à 500°C pour ne disparaître qu'au delà de 900°C (Fig. 5). Entre 500 et 900°C, les valeurs des facteurs g correspondantes, $g_1 = 2,0076$, $g_2 = 2,0068$, $g_3 = 2,0040$ ($g_{iso} = 2,0061$), sont légèrement différentes de celles qui caractérisent ce même signal à basse température. Elles permettent toutefois de l'attribuer à l'espèce SO_2^- qui, comme dans le cas de K_2SO_3 , est probablement produite à la suite de dislocations dans le réseau; SO_2^- observé entre 500 et 900°C ne constitue donc pas une étape intermédiaire entre la disparition d'ions thiosulfate ou sulfite et SO_2 gazeux produit par la décomposition de ces ions. Alors que cette espèce SO_2^- n'apparaît que lorsque le résidu solide de la décomposition thermique est constitué uniquement de K_2SO_3 , les radicaux SO_2^- formés entre 265 et 400°C apparaissent alors qu'est observée la décomposition des ions thiosulfates.



Ce qui permet de résumer le processus de formation de ces deux espèces:



Thiosulfate double de potassium et de magnésium

$K_2Mg(S_2O_3)_2 \cdot 6H_2O$ subit une déshydratation totale en dessous de 150°C

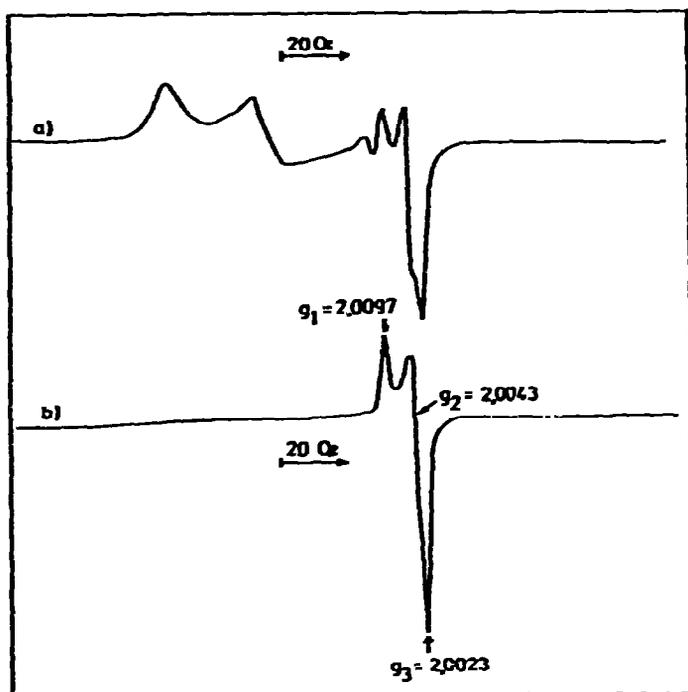


Fig. 6. Spectres RPE, à 300 K, de: (a) $K_2Mg(S_2O_3)_2 \cdot 6H_2O$ activé à 250°C; (b) $K_2Mg(S_2O_3)_2 \cdot 6H_2O$ activé à 325°C.

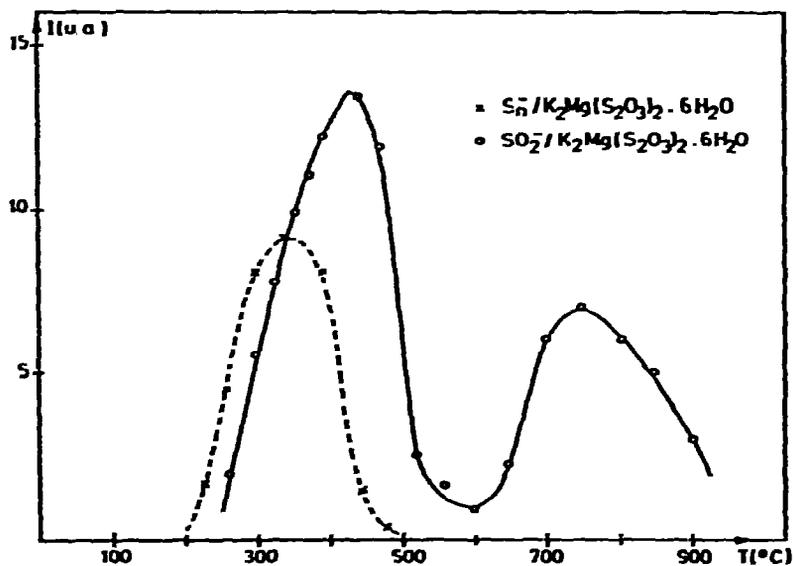


Fig. 7. Evolution, en fonction de la température du traitement thermique, de l'intensité des signaux observés dans les spectres RPE de $K_2Mg(S_2O_3)_2 \cdot 6H_2O$.

(Fig. 1); entre 150 et 450°C, il se produit un dégagement de SO₂ tandis qu'entre 450 et 650°C on observe une libération de soufre conduisant à un résidu final de décomposition qui est constitué d'un mélange équimolaire de MgO et de K₂SO₃.

Lorsque le traitement thermique est réalisé entre 225 et 500°C, on observe un signal RPE (Figs. 6a et 6b) caractéristique de l'espèce S₂⁻ dont les valeurs des facteurs *g* sont proches de celles de ce même radical formé lors de la décomposition thermique de K₂S₂O₃ · 1/3H₂O: *g*₁ = 2,0487, *g*₂ = 2,0293 et *g*₃ = 2,0045 (*g*_{iso} = 2,0275). Ce signal apparaît avec un maximum d'intensité pour une température voisine de 325°C (Fig. 7), avant même que la thermogravimétrie ne permette de déceler un début de libération de soufre. Ce résultat montre que, comme dans le cas du thiosulfate de potassium, la formation de radicaux S₂⁻ constitue une étape intermédiaire permettant de préciser le mécanisme de décomposition de l'ion thiosulfate en sulfite et en soufre.

D'autre part, on observe également (Fig. 6b), entre 260 et 950°C, un signal caractéristique de l'espèce SO₂⁻. L'intensité de ce signal présente deux valeurs maximales, vers 475 et vers 725°C (Fig. 7); entre 525 et 625°C, cette intensité est extrêmement faible. Comme le confirment les valeurs des facteurs *g* à basse température, *g*₁ = 2,0097, *g*₂ = 2,0043, *g*₃ = 2,0023 (*g*_{iso} = 2,0054), et à haute température, *g*₁ = 2,0076, *g*₂ = 2,0069, *g*₃ = 2,0039 (*g*_{iso} = 2,0061), nous sommes donc de nouveau en présence de deux espèces différentes de SO₂⁻.

CONCLUSIONS

L'espèce radicalaire SO₂⁻ est observée dans le spectre RPE de tous les sulfites et thiosulfates étudiés lorsque ceux-ci subissent une décomposition thermique sous vide. Le mode de formation et la nature du radical SO₂⁻ dépendent essentiellement de la nature du composé de départ et de la température du traitement thermique.

Dans le cas des composés de magnésium, un premier type de radical SO₂⁻ est formé par suite de la rétention d'entités SO₂ à la surface de MgO. On peut considérer que cette espèce constitue une étape intermédiaire dans le processus de dégradation du sulfite de magnésium, les produits finaux étant MgO et SO₂ qui est libéré à l'état gazeux. Lorsque le précurseur de MgSO₃ est le thiosulfate, on observe ce type de SO₂ sous deux formes légèrement différentes qu'il est possible de différencier par les facteurs *g* et par le domaine de température dans lequel ces radicaux apparaissent.

Dans le cas des composés de potassium, un second type de SO₂⁻ est formé à l'intérieur du réseau de K₂SO₃ qui constitue, à haute température, le seul résidu solide de la décomposition du sulfite ou du thiosulfate. Ces radicaux apparaissent puis disparaissent sans que le sulfite ne subisse une modification de masse; ils ne constituent donc pas une étape intermédiaire dans la dégradation de ce dernier. Ils traduisent essentiellement des dislocations subies par le réseau cristallin de K₂SO₃ à la suite des perturbations créées par le traitement thermique.

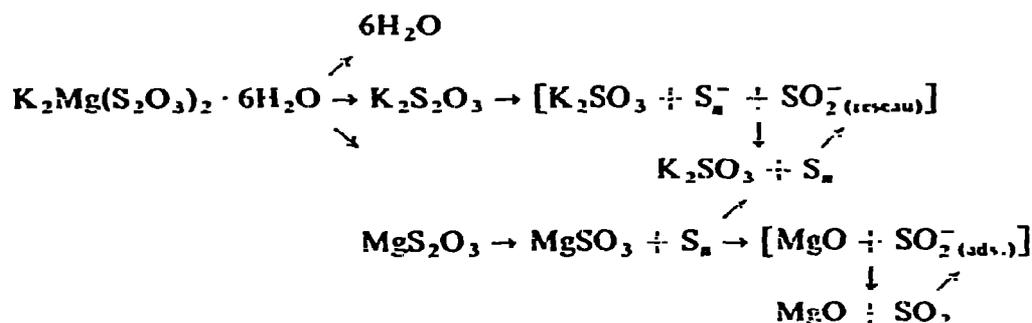
Dans le cas du thiosulfate double de potassium et de magnésium, les deux types de SO₂⁻ sont observés. Les radicaux du premier type (SO₂⁻ adsorbé sur MgO) appa-

raissent logiquement à basse température, domaine dans lequel l'ion sulfite associé au magnésium, qui est formé par la décomposition préalable d'ions thiosulfate, se décompose à son tour en MgO et SO₂. Les radicaux du second type (SO₂⁻ dans le réseau de K₂SO₃) sont formés à plus haute température, domaine dans lequel le réseau de K₂SO₃ (résidu solide formé par la décomposition de K₂S₂O₃ et se trouvant en mélange avec MgO) subit des dislocations du même type que celles qui sont observées dans le cas des composés de potassium à l'état pur.

Cette double observation permet d'affirmer que le thiosulfate double de potassium et de magnésium se décompose en fait de la même façon que le ferait un mélange équimolaire de thiosulfate de potassium et de thiosulfate de magnésium, seuls les domaines de température caractéristiques des diverses étapes de la décomposition étant légèrement décalés.

L'espèce radicalaire S_n⁻ n'apparaît que lors de la décomposition thermique du thiosulfate de potassium (pur ou contenu dans K₂Mg(S₂O₃)₂ · 6H₂O). Sa formation constitue une étape intermédiaire entre la rupture de la liaison S-S des groupements S₂O₃ et l'élimination des atomes de soufre, ainsi libérés, sous forme de S_n⁻ gazeux. Il s'agirait d'un mécanisme semblable à celui proposé par Schmidt¹¹ dans le cas de la réaction inverse: dégradation nucléophile du soufre S₈ par les ions sulfite en solution, avec formation intermédiaire de chaînes S_n⁻ (n ≤ 8), la charge théorique (-1) étant distribuée statistiquement sur toute la chaîne.

Ainsi, les diverses étapes de la décomposition thermique de K₂Mg(S₂O₃)₂ · 6H₂O peuvent être schématisées comme suit:



D'autre part, alors que l'oxydation des radicaux SO₂⁻ en radicaux SO₃⁻ par l'action d'oxygène résiduel à la surface du solide a été mise en évidence lors de la décomposition thermique sous vide de divers thiosulfates^{1, 2}, aucune réaction de ce genre n'a pu être observée dans le cas des thiosulfates de potassium et de magnésium. Cependant, comme cela a déjà été observé^{1, 2}, la rétention des espèces radicalaires adsorbées se poursuit jusqu'à des températures très nettement supérieures aux températures pour lesquelles le stade final des décompositions est décelé par les courbes d'analyse thermogravimétrique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Hubin et Z. Gabelica, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 44 (1975) 297.
- 2 R. Hubin et Z. Gabelica, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 61.
- 3 E. G. Derouane, Z. Gabelica, R. Hubin et M.-J. Hubin-Franskin, *Thermochim. Acta*, 11 (1975) 287.
- 4 Z. Gabelica, J. Katihabwa, M.-J. Hubin-Franskin et R. Hubin, *Thermochim. Acta*, 16 (1976) 213.
- 5 Z. Gabelica, R. Hubin et E. G. Derouane, *Thermochim. Acta*, in press.
- 6 R. A. Schoonheydt et J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 323.
- 7 Z. Gabelica, *Rev. Chim. Mineral*, sous presse.
- 8 J. H. Lunsford et D. P. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 2079.
- 9 Z. Dudzik et F. K. Preston, *J. Colloid Interface Sci.*, 26 (1968) 374.
- 10 J. Schneider, B. Dischler et A. Rauber, *Phys. Status Solidi*, 13 (1966) 141.
- 11 M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 289 (1957) 158.