

## ÉTUDE DES MÉCANISMES DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES OXALATES DE BARYUM, STRONTIUM, ET MAGNÉSIUM

E. G. DEROUANE

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

Z. GABELICA, R. HUBIN ET M. J. HUBIN-FRANSKIN

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

(Reçu le 24 octobre 1974)

### ABSTRACT

The thermal decomposition of the Ba, Sr, and Mg oxalates has been studied using a combination of techniques, among which thermal analysis, mass spectrometry of the effluent gases, and ESR of the adsorbed residues. Thermogravimetric and mass spectrometry data indicate that Ba and Sr oxalates decompose in the same manner while the decomposition of Mg oxalate follows a different reaction path. Two different and adsorbed paramagnetic CO species are identified by ESR as well as, in the case of  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CO}_2^-$  adsorbed species. It is concluded that  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  decomposes in a straightforward manner into CO,  $\text{CO}_2$ , and MgO, while for the Ba and Sr oxalates dismutation of CO can occur, leading to coking of the solid surface which, then shows acidic properties.

### RÉSUMÉ

Différentes techniques, à savoir l'analyse thermique, la spectrométrie de masse, et la RPE, ont été utilisées pour étudier et suivre la décomposition thermique des oxalates de Ba, Sr, et Mg. Les résultats obtenus par thermogravimétrie et spectrométrie de masse montrent que les oxalates de Ba et de Sr se décomposent suivant le même mécanisme, ce qui n'est pas le cas pour l'oxalate de Mg. La RPE permet de mettre en évidence la formation de radicaux CO adsorbés, différents suivant qu'il s'agit des oxalates de Ba et de Sr ou de l'oxalate de Mg. Dans le cas de  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ , il a également été possible de mettre en évidence la formation de radicaux  $\text{CO}_2^-$  adsorbés durant la décomposition thermique. On en conclut que  $\text{MgC}_2\text{O}_4$  se décompose directement en MgO, CO, et  $\text{CO}_2$ , tandis que, dans le cas des oxalates de Ba et de Sr, il peut y avoir dismutation de CO à la surface de la phase solide. Dans ce dernier cas, on observe un dépôt de carbone en surface, cette dernière montrant alors des propriétés acides.

### INTRODUCTION

La plupart des oxydes utilisés comme catalyseurs, ou comme supports catalytiques, est souvent obtenue par décomposition thermique de précurseurs inorga-

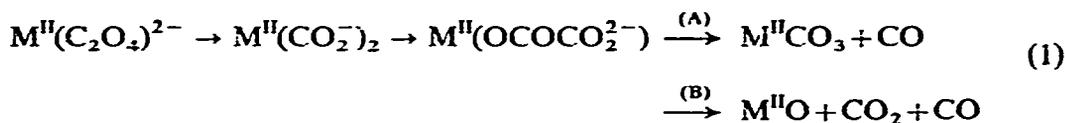
niques tels des hydroxydes, des carbonates et des hydroxycarbonates, ou des oxalates. Il est bien établi, d'autre part, que les propriétés catalytiques de tels oxydes dépendent de leur histoire, c'est-à-dire de la nature du précurseur utilisé, de son mécanisme de décomposition ou d'activation, et de la présence éventuelle de résidus de décomposition en surface.

Il est donc de première importance de pouvoir caractériser les propriétés superficielles des oxydes obtenus suivant les différentes méthodes, et de relier celles-ci à la nature microscopique des mécanismes de décomposition des précurseurs utilisés.

Un cas particulièrement intéressant consiste en la thermolyse des oxalates de Ba, Sr, et Mg, et en l'étude de l'adsorption des produits gazeux de réaction (CO et CO<sub>2</sub>) sur le solide obtenu.

Lors d'une récente étude du mécanisme de décomposition thermique des oxalates, Boldyrev et al.<sup>1</sup> ont avancé, sur la base d'arguments théoriques et expérimentaux l'hypothèse selon laquelle le premier stade de la décomposition thermique de tous les oxalates se traduirait par la rupture de la liaison C-C de l'ion C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; il se formerait ensuite, par réaction d'isomérisation, un carbonyl-carbonate intermédiaire. La suite des réactions, dans le cas des oxalates de métaux alcalino-terreux, dépendrait en particulier de la nature du cation et de la stabilité du carbonate correspondant.

On aurait donc, suivant l'hypothèse de Boldyrev :



En accord avec les données thermodynamiques existantes<sup>2</sup>, de nombreux travaux<sup>1,3</sup> s'accordent pour montrer que l'oxalate de magnésium se décompose suivant le schéma (B) tandis que les oxalates de baryum et de strontium le font suivant le schéma (A). Pour ces derniers, la décomposition du carbonate en oxyde et CO<sub>2</sub> ne s'effectue qu'à des températures de loin supérieures à celles où s'effectue la libération de CO.

Ce travail identifie certaines des différentes étapes intermédiaires présentes lors de la décomposition des oxalates de Ba, Sr, et Mg, et en précise les mécanismes, ce, par une combinaison des méthodes d'analyse thermique et de spectrométrie de masse. L'utilisation de la RPE nous permet de préciser la nature et la structure des résidus (provenant de la phase gazeuse) adsorbés durant la décomposition des oxalates.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Produits de départ*

Notre étude a été effectuée sur les composés suivants : MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, et SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, préparés suivant les méthodes classiques décrites dans la littérature.

### *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<sup>-1</sup>.

### *Spectrométrie de masse*

Les spectres de masse de la phase gazeuse ont été enregistrés durant la décomposition thermique des échantillons au moyen d'un spectromètre Mat-Atlas CH4, l'énergie des électrons incidents étant d'environ 26 eV.

Le mélange de gaz est introduit à une pression de 300–600  $\mu$  dans un ballon de réserve de 6 l et il diffuse à travers une fuite dans la chambre d'ionisation où règne une pression résiduelle de  $10^{-8}$  torr. Les spectres de masse sont principalement constitués par des pics correspondant à  $m/e = 16, 28,$  et  $44$  attribuables aux ions  $O^+, CO^+,$  et  $CO_2^+$ .

L'intensité du pic correspondant à  $CO^+$  ( $m/e = 28$ ) doit être corrigée afin de tenir compte des ions  $CO^+$  produits par dissociation des ions  $CO_2^+$ . Les rapports ( $n_{CO}/n_{CO_2}$ ), dont les variations sont représentées dans les Figs. 2, 4, et 6, ont été calculés en tenant compte de cette correction et du fait que la section efficace d'ionisation de  $CO_2$  est différente de celle observée pour  $CO$ .

### *Résonance paramagnétique électronique*

Les échantillons, soigneusement dégazés, sont chauffés progressivement sous une pression de  $10^{-4}$  torr de la température ambiante à  $850^\circ C$ , par paliers successifs de 45 à 90 min tous les  $25^\circ C$ . Après chaque palier, le spectre RPE de l'échantillon est enregistré, sous vide, à 77 et 300 K, à l'aide d'un spectromètre RPE Varian-E-12 opérant dans la bande X (9,56 GHz), le champ magnétique statique étant modulé à 100 kHz. La mesure précise des facteurs  $g$  est effectuée par rapport au DPPH (radical diphényl-picryl-hydrazyle) utilisé comme référence.

## RÉSULTATS

### *I. Etude du mécanisme de décomposition thermique des oxalates de Mg, Ba, et Sr*

#### *(A) $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$*

La Fig. 1, qui représente la courbe d'analyse thermique, montre que la décomposition se passe en deux étapes bien séparées en température :



Il est possible de préciser la nature du mécanisme par spectrométrie de masse. En effet, il est possible, par une montée en température suffisamment lente, de décomposer l'oxalate de Mg à une vitesse approximativement constante dans un intervalle de température donné. Dès lors, la mesure de la pression des gaz recueillis lors de l'étape (3) (décomposition de  $MgC_2O_4$ ) permettant l'évaluation du degré d'avancement de la réaction,  $\alpha$ , il est possible d'exprimer le rapport ( $n_{CO}/n_{CO_2}$ ) en fonction de  $\alpha$  et de la température de traitement thermique, ce que montre la Fig. 2.

La décomposition de l'oxalate anhydre peut ainsi être résolue en deux étapes distinctes.

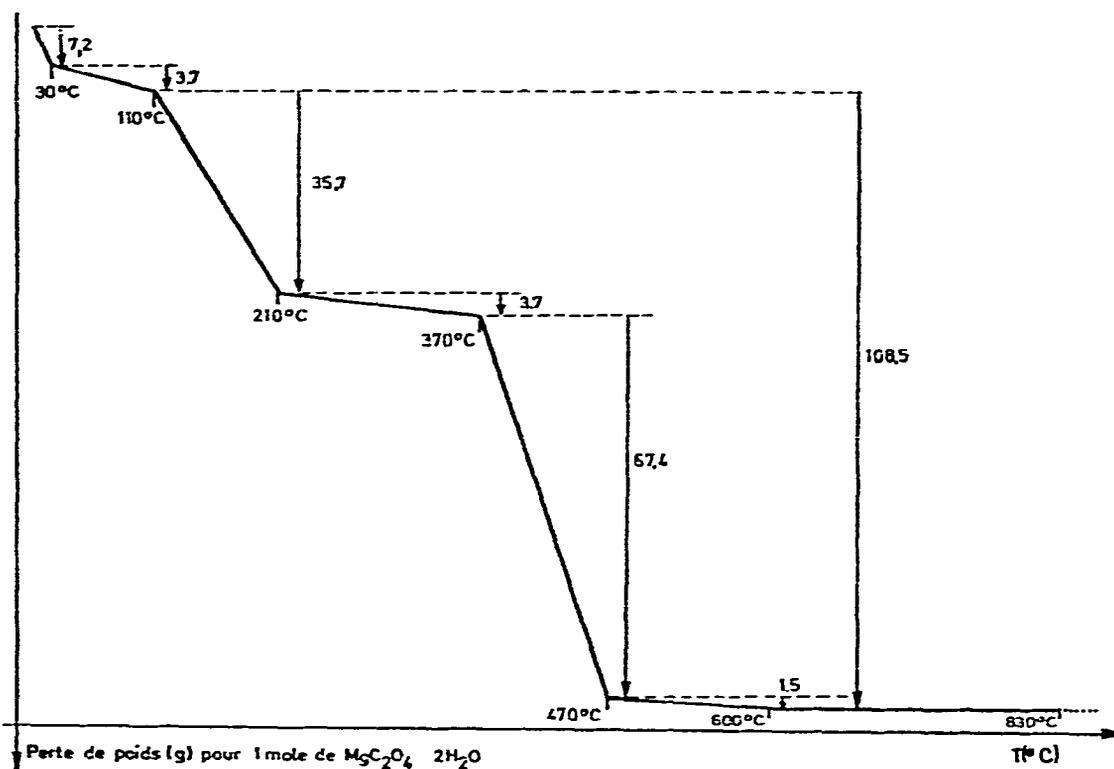


Fig. 1. Analyse thermique de la décomposition de  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

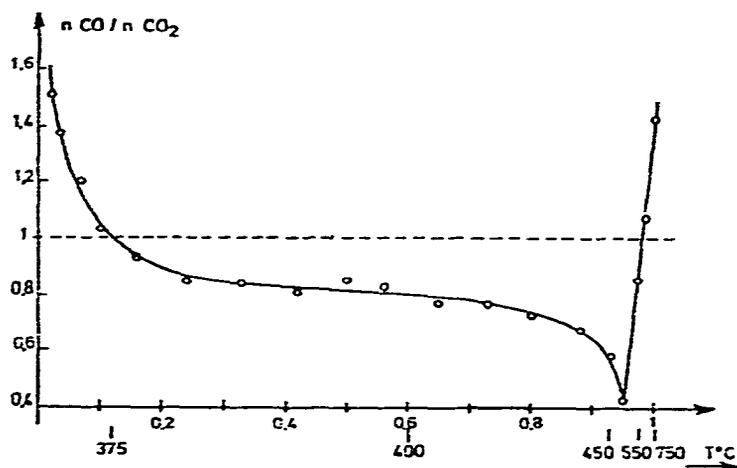


Fig. 2. Variation du rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) en fonction de la température de décomposition de  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ .

La première étape est caractérisée par un rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) supérieur à l'unité (1,5); ce rapport décroît assez rapidement pour devenir inférieur à l'unité à partir de  $T = 375^\circ\text{C}$  qui correspond à  $\alpha = 0,12$ . Cette première étape est donc décrite par les

processus successifs suivants :



Au début de la thermolyse, les constantes de vitesse de ces deux réactions seraient telles que  $k_1/k_2$  soit plus grand que l'unité (ce qui serait vérifié jusqu'à  $T = 375^\circ\text{C}$ ). Il en résulterait la formation d'un carbonate de magnésium qui, instable à cette température (la température de décomposition de  $\text{MgCO}_3$  est de l'ordre de  $350^\circ\text{C}$ ), se décomposerait rapidement. Malheureusement, ce carbonate intermédiaire n'a pu être mis en évidence ni par diffraction de rayons X, ni par spectrométrie infrarouge, ni par thermogravimétrie sous pression de  $\text{CO}_2$  (1 atm).

La seconde étape est caractérisée par un rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) inférieur à l'unité, décroissant uniformément jusque  $T = 500^\circ\text{C}$  ( $\alpha = 0,95$ ). Cette observation met en évidence la rétention de CO par la phase solide entre 375 et  $500^\circ\text{C}$ .

L'examen de la Fig. 2 montre également que :

(a) l'adsorption de CO augmente avec la température dans ce même intervalle de température, le maximum étant atteint vers  $500^\circ\text{C}$ ;

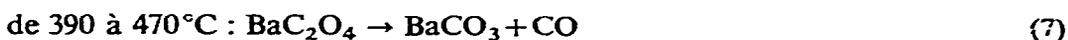
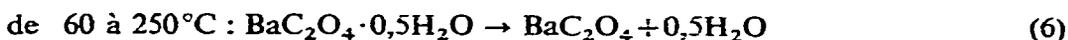
(b) cette adsorption est quantitativement très importante, ce qui est confirmé par l'intensité du spectre RPE attribué au CO adsorbé;

(c) au-delà de  $500^\circ\text{C}$ , le rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) redevient rapidement nettement supérieur à l'unité. Ceci montre le dégagement du CO adsorbé lors de la seconde étape décrite précédemment, en même temps que celui du CO produit par thermolyse. On observe simultanément la disparition du signal RPE attribué au CO adsorbé.

Tout dégagement gazeux cesse vers  $700^\circ\text{C}$ , température à laquelle l'analyse thermique et la diffraction des rayons X montrent que la phase solide résiduelle est uniquement de l'oxyde de magnésium.

#### (B) $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

L'analyse thermique de la décomposition de l'oxalate de Ba (Fig. 3) montre trois étapes distinctes :



Les résultats de l'analyse de la phase gazeuse obtenue, par spectrométrie de masse, sont représentés dans la Fig. 4. Le rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) observé reste pendant tout le cours de la thermolyse, jusqu'à une température de  $800^\circ\text{C}$  ( $\alpha = 0,6$ ), supérieur à l'unité. Ce rapport décroît lentement au début de la décomposition de l'oxalate anhydre, cette variation est suivie d'une augmentation et d'une décroissance brutales.

L'observation du noircissement de l'échantillon lorsque la température est comprise entre  $440$  et  $650^\circ\text{C}$  et les résultats de Verdonk et Broersma<sup>2</sup> permettent

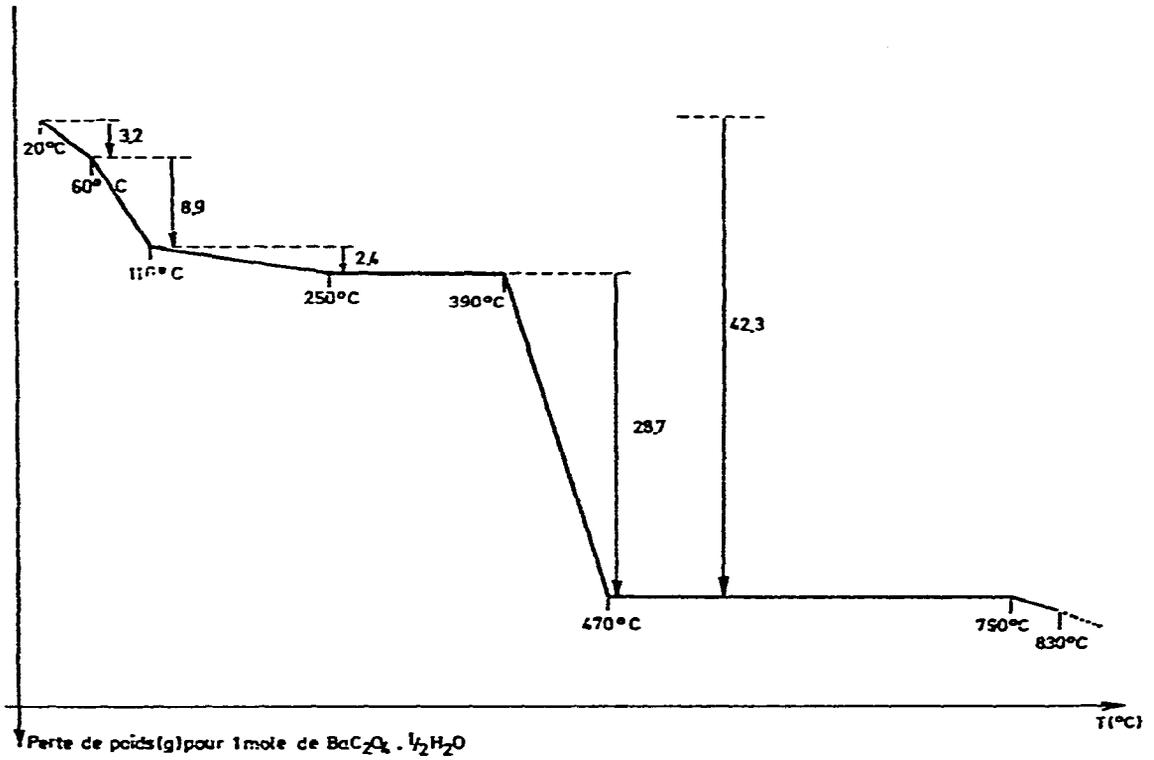


Fig. 3. Analyse thermique de la décomposition de  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

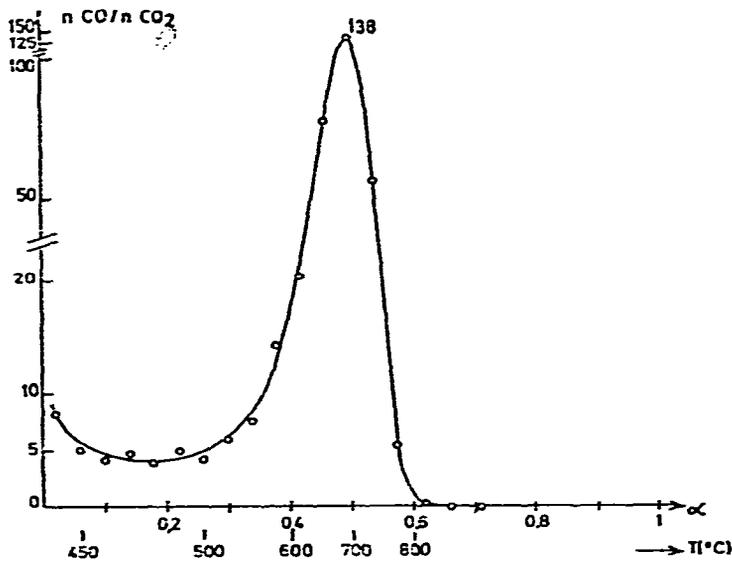
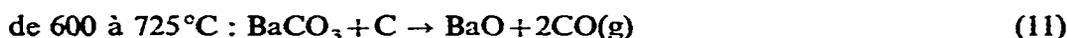
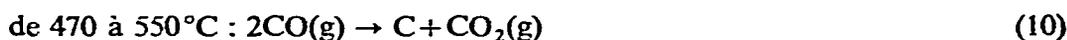
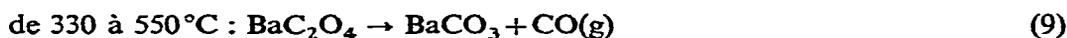


Fig. 4. Variation du rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) en fonction de la température de décomposition de  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ .

l'interprétation des phénomènes observés. Le mécanisme proposé par ces auteurs est le suivant :



(g) indiquant les espèces se trouvant dans la phase gazeuse. La courbe représentée dans la Fig. 4 s'interprète facilement sur la base de ce mécanisme (valable dans le cas de la décomposition sous vide). La réaction (9) justifie l'observation d'un rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) supérieur à l'unité au début de la thermolyse. La décroissance de ce rapport accompagnée du noircissement de l'échantillon (dépôt de carbone), observée ultérieurement, est expliquée par la réaction (10). Cependant, la compétition entre les réactions (9) et (10) n'est pas seule responsable de la décroissance de ce rapport, ainsi que le met en évidence la RPE. On observe en effet dans ce domaine de température une adsorption très importante de CO (sous forme de  $\text{CO}^+$ ) à la surface du carbonate de Ba recouvert de carbone.

A plus haute température, la dismutation de CO en C et  $\text{CO}_2$  devient de plus en plus négligeable, et l'augmentation brutale du rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) qui peut atteindre une valeur proche de 140 est expliquée par la réaction (11). On remarque par RPE une disparition progressive des espèces  $\text{CO}^+$  adsorbées en même temps que l'échantillon retrouve sa couleur blanche.

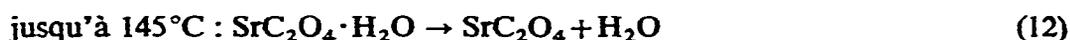
Il y a ensuite rediminution de ce même rapport, la réaction (12) ne produisant qu'un dégagement de  $\text{CO}_2$  et étant prépondérante. A ce moment, ainsi que le montre la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X, la phase solide est constituée d'un mélange de BaO et de  $\text{BaCO}_3$ . Pour des raisons expérimentales, l'étude de la décomposition ne peut être poursuivie à des températures supérieures à  $825^\circ\text{C}$  ( $\alpha = 0,7$ ).

Peut-être est-il utile de noter ici qu'il ne faut pas se laisser abuser par la valeur élevée atteinte par le rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) à son maximum. En effet, à ce moment, la quantité de gaz dégagé est faible par rapport à l'ensemble de la phase gazeuse produite pendant toute la réaction.

### (C) $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

L'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie de masse montrent que le mécanisme de décomposition de l'oxalate de Sr est identique à celui de l'oxalate de Ba.

L'analyse thermique (Fig. 5) révèle trois étapes :



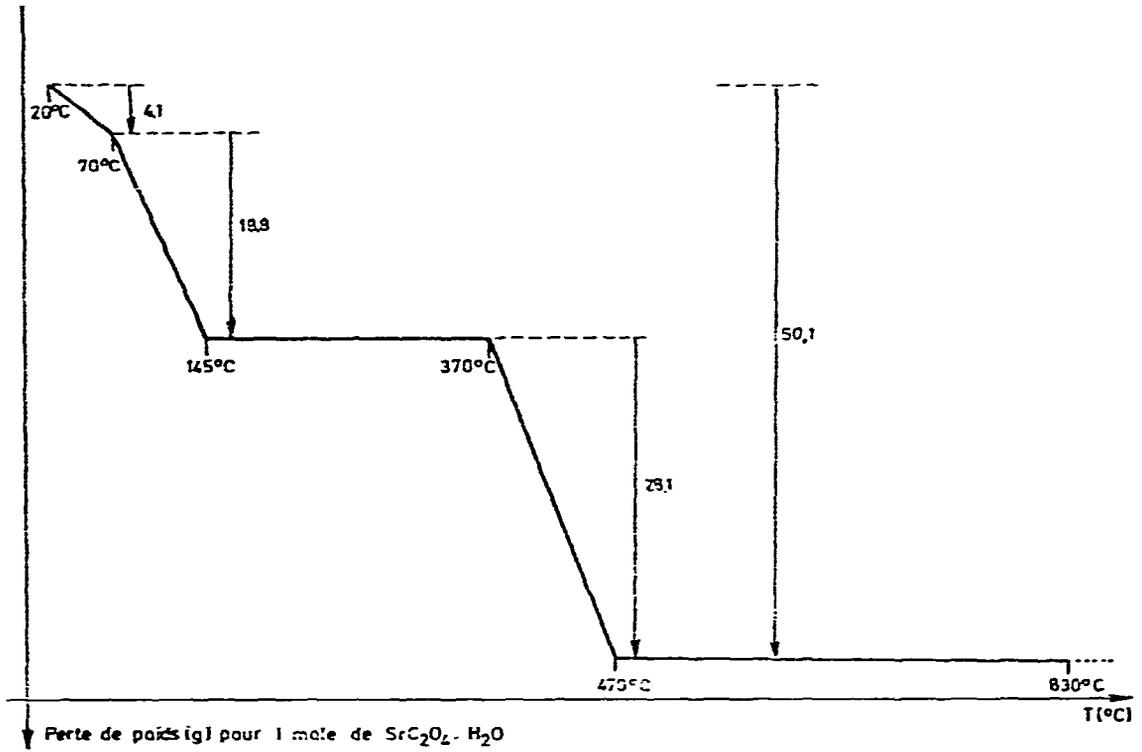


Fig. 5. Analyse thermique de la décomposition de  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

L'allure de la courbe en fonction de  $\alpha$  et de la température (Fig. 6) montre que le schéma proposé pour l'oxalate de Ba peut être appliqué à l'oxalate de Sr. Ce dernier se décompose donc également en quatre étapes, parfois simultanées.

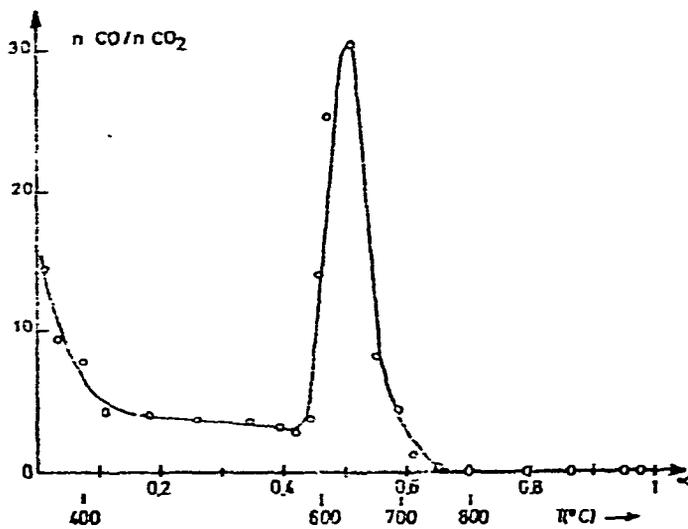


Fig. 6. Variation du rapport ( $n_{\text{CO}}/n_{\text{CO}_2}$ ) en fonction de la température de décomposition de  $\text{Sr}_2\text{CO}_4$ .

Le Tableau 1 résume les mécanismes proposés pour la décomposition des trois oxalates étudiés, suivant les résultats obtenus par analyse thermique, spectrométrie de masse, diffraction de rayons X, et spectroscopie infrarouge.

TABLEAU 1

MÉCANISMES PROPOSÉS POUR LA DÉCOMPOSITION DES OXALATES DE Ba, Sr, ET Mg

(g) indique les espèces gazeuses, (a) les espèces adsorbées.

(A)  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$

1.  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow MgC_2O_4 + 2H_2O(g)$
2.  $MgC_2O_4 \rightarrow MgCO_3 + CO(g)$
3.  $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2(g)$
4.  $CO(g) \rightarrow CO(a)$  (observé par RPE) (partiel)
5.  $CO(a) \rightarrow CO(g)$  (observé par RPE)
6.  $CO_2(g) \rightarrow CO_2(a)$  (observé par RPE) (très faible)
7.  $CO_2(a) \rightarrow CO(g)$  (observé par RPE)

(Les étapes (2) et (3) sont simultanées)

(B)  $MC_2O_4 \cdot xH_2O$  (M = Ba,  $x = 0,5$ ; M = Sr,  $x = 1$ )

1.  $MC_2O_4 \cdot xH_2O \rightarrow MC_2O_4 + xH_2O(g)$
2.  $MC_2O_4 \rightarrow MCO_3 + CO(g)$
3.  $2CO(g) \rightarrow C + CO_2(g)$
4.  $CO(g) \rightarrow CO_2(a)$  (observé par RPE) (partiel)
5.  $MCO_3 + C \rightarrow MO + 2CO(g)$
6.  $CO(a) \rightarrow CO(g)$
7.  $MCO_3 \rightarrow MO + CO_2(g)$

II. Etude par RPE de la rétention et adsorption de CO

(A)  $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Les échantillons traités sous vide à des températures comprises entre 380 et 600°C montrent un spectre RPE caractéristique (Fig. 7). Celui-ci consiste en un signal asymétrique (A), auquel correspondent les valeurs suivantes du facteur  $g$ :  $g_{\perp} = 2,0051$  et  $g_{\parallel} = 2,0026$  ( $g_{iso} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3 = 2,0043$ ). Un autre signal (B), de faible intensité, est observé en superposition lorsque le traitement thermique est conduit entre 400 et 450°C. Il est caractérisé par les valeurs suivantes de  $g$ :  $g_1 = 2,0033$ ,  $g_2 = 2,0016$ , et  $g_3 = 1,9976$ .

Ainsi que le montre le Tableau 2, les valeurs du facteur  $g$ , pour le signal A sont très proches de celles mesurées par Lunsford et Jayne<sup>5</sup> pour le CO adsorbé sur MgO. Il est logique d'admettre que les espèces adsorbées sont identiques dans les deux cas et le signal A est donc attribuable à un radical CO neutre ou faiblement positif. Ce radical se trouve dans un état excité, la valeur de  $g_{\perp}$  étant supérieure à celle de l'électron libre ( $g_e = 2,00237$ ).

La Fig. 8a représente la structure électronique de ce radical CO. Il est formé par transfert d'un électron de l'orbitale  $2\sigma$  de CO vers le site en surface, formant ainsi

TABLEAU 2  
FACTEURS  $g$  DES RADICAUX M-CO ET CO<sub>2</sub><sup>-</sup>

Matrice	Radical	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_{11}$	$g_L$	$g_{100}$	Reference
MgO	<sup>13</sup> CO	—	—	—	2,0021	2,0055	2,0043	5
MgO	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,0039	2,0017	1,9974	—	—	2,0010	6
MgO	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,0030	2,0017	1,9975	—	—	2,0007	10
ThO <sub>2</sub>	<sup>12</sup> CO <sup>+</sup> (?)	—	—	—	2,013	2,008	2,0097	7
Zéolite HY	<sup>13</sup> CO <sup>+</sup>	—	—	—	2,0045	2,0005	2,0018	8
MgO (décomposition de l'oxalate)	<sup>12</sup> CO	—	—	—	2,0026	2,0051	2,0043	Co travail
BaCO <sub>3</sub> + C	<sup>12</sup> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,0033	2,0016	1,9976	—	—	2,0008	Co travail
(décomposition de l'oxalate)	<sup>12</sup> CO <sup>+</sup>	—	—	—	2,0058	2,0026	2,0037	Co travail
SrCO <sub>3</sub> + C	<sup>12</sup> CO <sup>+</sup> (A)	—	—	—	2,0058	2,0024	2,0035	Co travail
(décomposition de l'oxalate)	<sup>12</sup> CO <sup>+</sup> (B)	—	—	—	2,0050	2,0024	2,0033	Co travail

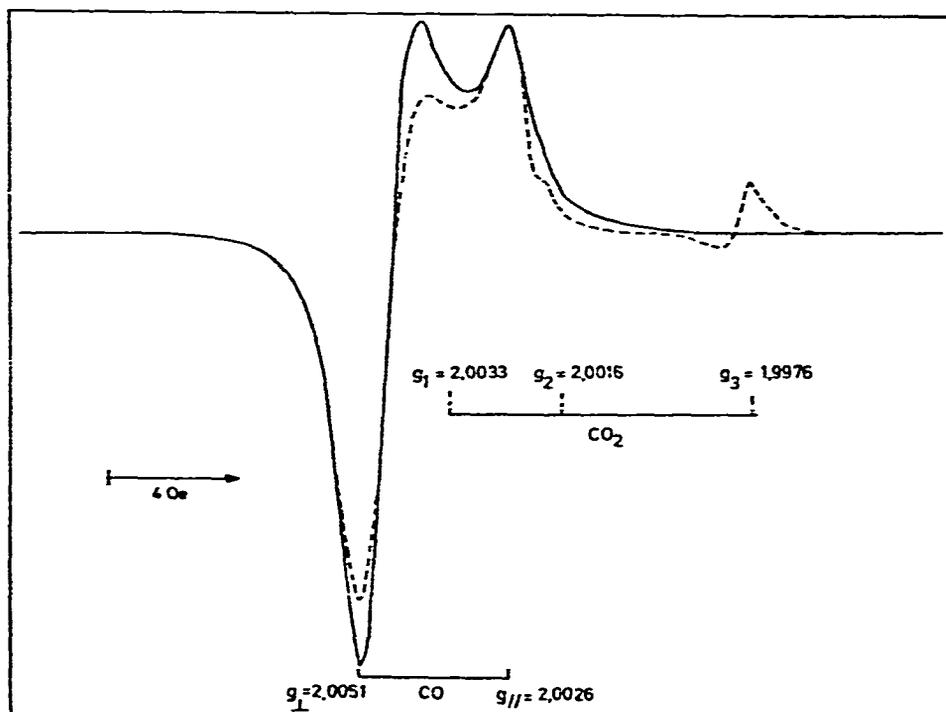


Fig. 7. Spectres RPE observés pour  $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  activé sous vide (bande X, 77 K). (—) Température de décomposition = 380 °C; (---) température de décomposition = 450 °C.

une liaison  $\sigma$ , le site de surface faisant alors une liaison en retour avec le CO adsorbé par l'intermédiaire de l'orbitale  $1\pi^*$  antiliante de CO.

Les valeurs du facteur  $g$  observées pour le signal B sont très proches de celles obtenues par Lunsford et Jayne<sup>6</sup> et Tench et al.<sup>10</sup> pour l'espèce  $\text{CO}_2^-$  adsorbée sur MgO. Nous attribuons notre signal B à ce radical qui peut être aisément formé sur MgO, ce dernier présentant en surface des centres électrodonneurs (sites basiques de Lewis)<sup>9</sup>.

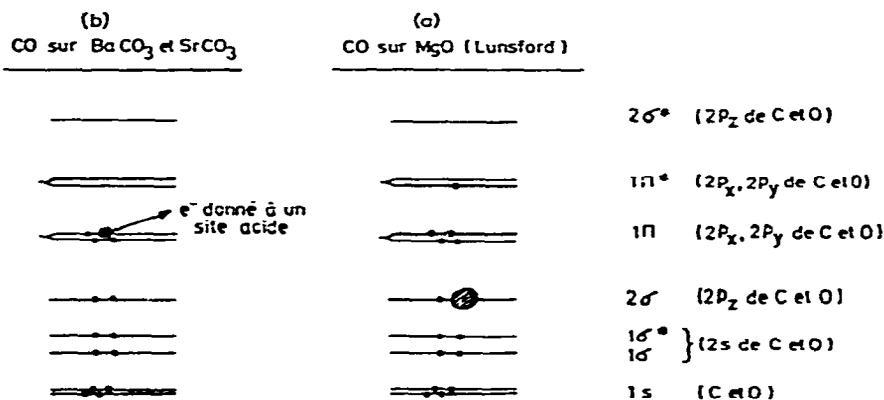


Fig. 8. Structure électronique des radicaux CO adsorbés. (a) M-CO; (b)  $\text{CO}^+$ .

**(B)  $BaC_2O_4 \cdot 0,5H_2O$** 

Lorsque l'échantillon est prétraité entre 450 et 600 °C, on observe un signal RPE caractérisé par deux valeurs du facteur  $g$  (Fig. 9) respectivement :  $g_{\perp} = 2,0026$  et  $g_{\parallel} = 2,0058$  ( $g_{iso} = 2,0037$ ). Ce signal est caractérisé par des paramètres semblables à ceux observés dans le cas de l'adsorption de CO sur  $ThO_2$  (réf. 7) ou sur une zéolite acide<sup>8</sup>. Contrairement au cas où CO est adsorbé sur MgO, la valeur de  $g_{\parallel}$  est ici supérieure à celle de  $g_{\perp}$ , cette dernière étant pratiquement confondue avec celle de l'électron libre. Il est donc évident que l'adsorption de CO se fait de façon différente dans ce dernier cas : il s'agit d'une espèce fortement chimisorbée, probablement un ion  $CO^+$  (réfs. 7 et 8). La structure électronique de ce dernier est représentée dans la Fig. 8b.

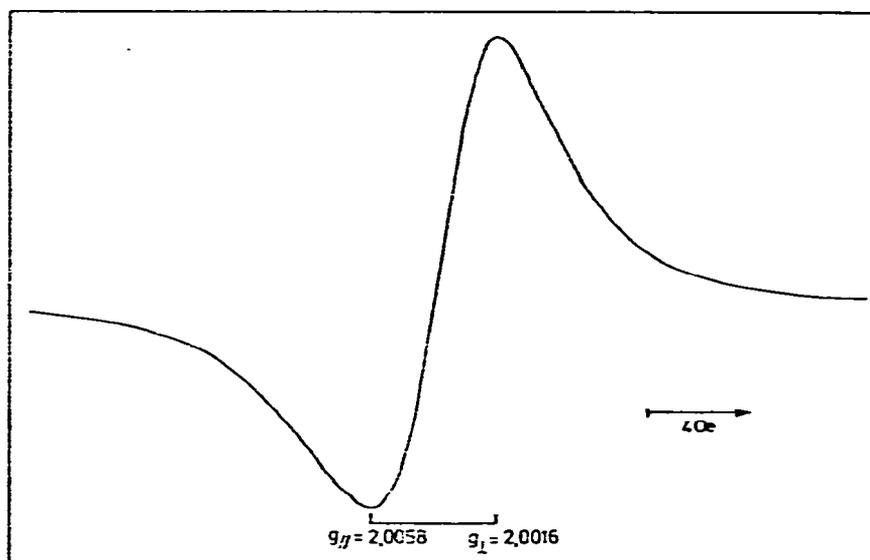


Fig. 9. Spectre RPE de l'oxalate de Ba activé sous vide vers 500 °C (bande X, 77 K).

Il est important de noter que l'adsorption de CO n'a pu être mise en évidence que sur les échantillons fortement noircis par la présence de carbone et, qu'en aucun cas, il n'a été possible de détecter la présence d'espèces  $CO_2^-$  adsorbées.

**(C)  $SrC_2O_4 \cdot H_2O$** 

La Fig. 10 représente le spectre RPE observé lorsque la thermolyse est conduite entre 400 et 600 °C. On remarque deux signaux distincts caractérisés par une même valeur de  $g_{\perp}$  et des valeurs voisines de  $g_{\parallel}$ , à savoir  $g_{\perp} = 2,0024$  et  $g_{\parallel} = 2,0058$  ( $g_{iso} = 2,0035$ ) pour le signal A et  $g_{\perp} = 2,0024$  et  $g_{\parallel} = 2,0050$  ( $g_{iso} = 2,0033$ ) pour le signal B.

La grande similitude des paramètres RPE caractéristiques des signaux observés dans le cas de CO adsorbé sur les composés de Ba et de Sr montre qu'il s'agit probablement également de  $CO^+$  adsorbé. Il semblerait qu'il existe, dans ce dernier cas, deux types de sites d'adsorption légèrement différents.

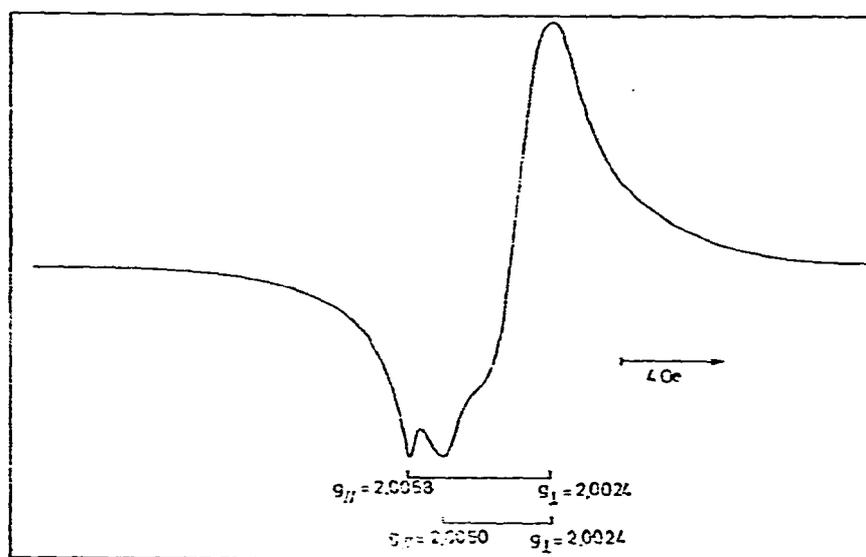


Fig. 10. Spectre RPE de l'oxalate de Sr activé sous vide vers 500°C (bande X, 77 K).

A nouveau, la formation de  $\text{CO}^+$  n'est observée qu'en présence de carbone et aucune trace de  $\text{CO}_2^-$  n'a été décelée.

#### DISCUSSION ET CONCLUSIONS

L'observation de l'espèce adsorbée  $\text{CO}_2^-$  sur MgO, et non sur les composés de Ba et Sr, montre que les sites actifs d'adsorption sont très différents pour les matériaux préparés par décomposition de l'oxalate.

Dans le cas de MgO, l'observation de l'espèce  $\text{CO}_2^-$  implique la présence de sites superficiels basiques. Ceux-ci sont bien connus dans le cas de MgO<sup>9</sup>. Dès lors, et en accord avec les observations de Lunsford et Jayne<sup>5</sup>, l'adsorption de CO sur MgO ne peut que conduire à une espèce neutre ou très légèrement positive.

Dans le cas des composés de Ba et Sr, il importe de tenir compte de deux faits expérimentaux importants :

(a) l'adsorption de CO, sous forme de  $\text{CO}^+$ , n'est observée que lorsqu'il y a dépôt de carbone par dismutation de CO en C et  $\text{CO}_2$ ;

(b) aucune trace de  $\text{CO}_2^-$  ne peut être décelée par RPE, bien qu'un dégagement important de  $\text{CO}_2$  puisse être observé, dans le même domaine de température, par spectrométrie de masse.

Alors que les carbonates et oxydes de Ba et Sr sont des bases en surface<sup>9</sup>, tout comme MgO, le carbone présente une acidité superficielle importante entre 400 et 500°C, sa basicité de surface étant alors négligeable. Cette dernière ne devient importante qu'à des températures beaucoup plus élevées (>900°C)<sup>9</sup>. La réaction de dismutation de CO étant catalysée à la surface de  $\text{BaCO}_3$  et de  $\text{SrCO}_3$ , il est logique d'admettre que la surface des composés de Ba et Sr obtenus par thermolyse entre

450 et 600°C est fortement empoisonnée, c'est-à-dire recouverte, par un dépôt de carbone.

Dès lors, la formation des espèces  $\text{CO}^+$ , qui nécessite des sites fortement acides, s'explique dans le cas de composés de Ba et de Sr par l'adsorption de CO sur le carbone déposé.

Cette conclusion permet également de rendre compte des autres observations expérimentales, à savoir le fait qu'il n'y a pas adsorption de CO sur les composés de Ba et Sr en l'absence de carbone et qu'on n'observe pas de formation d'espèces  $\text{CO}_2^-$ , le carbone ne possédant pas de sites basiques dans le domaine de température considéré.

Ce travail montre ainsi l'importance de la combinaison de différentes techniques analytiques pour l'élucidation de mécanismes de thermolyse et met en évidence, de façon particulièrement frappante, l'influence de la nature du mécanisme de décomposition et de la rétention de gaz sur les propriétés superficielles des produits solides de décomposition.

#### REMERCIEMENTS

EGD remercie le « Fonds de la Recherche Fondamentale Collective » pour un contrat de recherche (N° 10.110). MJHF remercie le « Fonds National de la Recherche Scientifique » pour son mandat de « Chargé de Recherches ».

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. V. Boldyrev, I. S. Nev'yantsev, Yu.I. Mikhailov et E. F. Khairtdinov, *Kinet i Katal. (Ang.)*, 11 (1970) 306.
- 2 J. Robin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953) 1078.
- 3 a. D. Dollimore et D. L. Griffiths, *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 229.  
b. V. Ponec et V. Danes, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 820.
- 4 A. H. Verdonk et A. Broersma, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 95.
- 5 J. H. Lunsford et J. P. Jayne, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1492.
- 6 J. H. Lunsford et J. P. Jayne, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2182.
- 7 W. S. Brey, R. B. Gammage et Y. P. Virmani, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 895.
- 8 J. C. Védrine et C. Naccache, *Chem. Phys. Lett.*, 18 (1973) 190.
- 9 K. Tanabe, *Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Kodansha, Tokyo, 1970.
- 10 A. J. Tench, T. Lawson et J. F. J. Kibblewhite, *J. C. S. Faraday I*, 68 (1972) 1169.