

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU SULFITE DE FER(II) ANHYDRE

G. BUGLI et G. PANNETIER

*Laboratoire de Cinétique Chimique — Université P. et M. Curie, 1 rue Guy de la Brosse —
75005 Paris, France*

(Reçu le 8 Juillet 1978)

In nitrogen or under vacuum, anhydrous iron(II) sulfite decomposes near 210° to magnetite, pyrite and sulfur dioxide. A parallel disproportionation reaction occurs with formation of FeSO_4 , Fe_3O_4 and FeS_2 . When the temperature reaches 320°, pyrite and sulfate react together to give Fe_{1-x}S , Fe_3O_4 and SO_2 . Above 370° the non-stoichiometric ferrous sulfide begins to react with the remaining sulfate to give magnetite and sulfur dioxide.

Il existe peu de travaux concernant la décomposition thermique des sulfites anhydres des métaux de la première série de transition [1–3], la raison réside peut-être dans la relative difficulté de leur préparation qui pour certains d'entre eux reste encore à trouver. En effet les sels anhydres ne peuvent, le plus souvent, se préparer par simple déshydratation des hydrates correspondants.

Généralement les sulfites métalliques soumis, dans une atmosphère inerte, à l'action d'une température ascendante, subissent dans l'état solide une dismutation en sulfate et sulfure [4–10]. Parallèlement ou dans des domaines de température plus élevée, suivant la nature du cation, ils se décomposent en oxyde métallique et dioxyde de soufre.

Quelques sulfites, comme le sulfite de magnésium ou d'argent, réagissent différemment soit avec formation de thiosulfate soit avec libération de métal [4, 11].

Ayant isolé le sulfite ferreux anhydre nous avons entrepris d'en examiner la stabilité thermique et les processus de décomposition en atmosphère inerte.

Techniques expérimentales

La décomposition du sulfite ferreux a été étudiée avec une thermobalance enregistreuse Ugine-Eyraud B-60, munie ou non d'un dispositif d'analyse différentielle (ATD) [12]. Le comportement thermomagnétique de ce composé a été suivi à l'aide de la même balance équipée d'un microfour et d'un aimant permanent développant une induction magnétique de 1000 gauss [13].

Un microanalyseur B. D. L. type M2 nous a permis de préciser le sens des échanges thermiques des échantillons de sulfite lors de leur dégradation et de recouper les résultats obtenus avec le dispositif d'ATD couplé avec la thermobalance.

Les gaz issus de la décomposition ont été analysés par chromatographie à 90° sur une colonne de 1.60 m de long et de 5 mm de diamètre, remplie de fluoropak 80 imprégné de 5% de carbowax 600.

Les diverses phases cristallines apparaissant au cours de la décomposition ont été détectées par leur diagramme de diffraction des rayons X, obtenu à 25° environ, avec le rayonnement $K\alpha_1$ du fer et une chambre à film de Seemann-Bohlin de 114 mm de diamètre.

Le sulfite ferreux anhydre a été préparé à partir du sulfite ferreux trihydraté selon une méthode que nous avons décrite dans un précédent article [14].

Résultats expérimentaux

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées soit sous vide ($p < 10^{-4}$ torr), soit sous courant d'azote U (85 ml/min) sur des échantillons de masse comprise entre 30 et 200 mg selon le but à atteindre. Les courbes thermogravimétriques établies en montée linéaire de température ont l'allure représentée sur la figure 1. Elles mettent en évidence l'existence de deux étapes dans la décomposition. La pente de la tangente au point d'inflexion c'est d'autant plus faible que l'on opère sous vide poussé et avec une vitesse lente de chauffage. Dans les expériences réalisées sous débit d'azote U, le point d'inflexion c correspond à un taux de transformation $(\Delta m/m_0)_c$ d'autant plus faible que la vitesse de chauffage

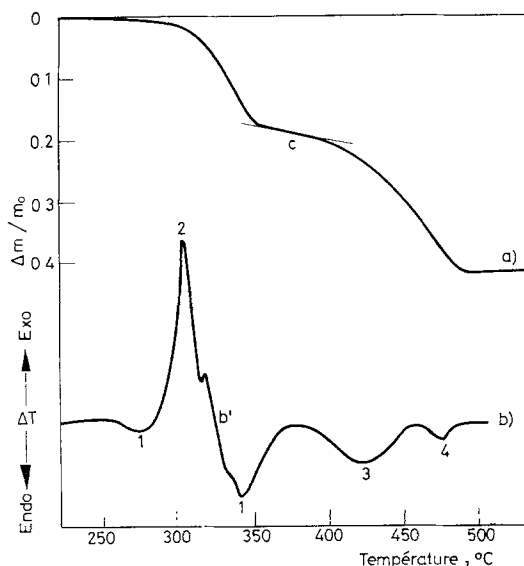


Fig. 1. *a* — Courbe TG du sulfite ferreux: masse de l'échantillon: 30 mg, vitesse de chauffage: 3.3°/min, atmosphère d'azote (85 ml/min). *b* — Courbe d'ATD du sulfite ferreux: masse de l'échantillon: 11 mg, vitesse de chauffage: 3.3°/min, atmosphère d'azote

est plus grande. La température de décomposition commençante T_i dépend aussi des conditions opératoires.

On aboutit cependant en fin de traitement thermique (environ 500°) à une perte relative de masse $(\Delta m/m_o)_f$ identique, à la précision des mesures près, quelque soit la vitesse de chauffage.

Le tableau 1 résume quelques-unes de nos observations.

Tableau 1

Température initiale T_i de décomposition et pertes de masse, par rapport à la masse initiale, au point d'inflexion et en fin de décomposition de FeSO_3 en fonction de la vitesse de chauffage

Vitesse de chauffage	1.25°/min	0.4°/min	1.1°/min	3.3°/min	5.1°/min
Atmosphère	vide	azote	azote	azote	azote
T_i	248°	220°	245°	265°	265°
$(\Delta m/m_o)_c \cdot 100$	22.9	13.8	15.4	17.3	19.5
$(\Delta m/m_o)_f \cdot 100$	42.3 ± 0.02	42.6 ± 0.02	42.3 ± 0.02	42.4 ± 0.02	42.4 ± 0.02

L'analyse des gaz émis montre qu'au cours des deux pertes de masse précédentes, la seule phase gazeuse formée est le dioxyde de soufre.

Quant à l'analyse par diffraction X, elle permet d'identifier la nature des phases solides finales. Il s'agit d'un mélange de magnétite et d'une faible proportion de sulfure ferreux non stoechiométrique de formule proche de $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$.

L'analyse chimique de ce mélange [15] donne les résultats moyens suivants: % $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 92$, % $\text{Fe}_{0.95}\text{S} = 8$.

Afin de faire un bilan aussi précis que possible du premier processus de décomposition, qui est le plus complexe, nous avons opéré en isotherme. Lorsque la température reste inférieure à 310°, on obtient un palier de masse remarquablement constant, même si le traitement est poursuivi pendant plusieurs heures. Ceci traduit la stabilité chimique du mélange résultant que nous appellerons M_1 .

La perte relative de masse $(\Delta m/m_o)_1$ correspondant à ce premier processus de décomposition du sulfite ferreux varie d'un échantillon à l'autre selon les conditions opératoires.

L'analyse radiocristallographique montre que le mélange M_1 est constitué de magnétite, de sulfate ferreux et de pyrite.

La teneur en sulfate de fer a été déterminée de la manière suivante: après avoir prélevé environ 150 mg du mélange M_1 , on en dissout la partie soluble dans 10 cm³ d'eau puis on filtre sur verre fritté.

Le dosage du sulfate est alors réalisé soit par barymétrie à partir du filtrat, soit par pesée du résidu solide resté sur le filtre après qu'il ait été longuement séché sous vide. Les deux méthodes concordent à ± 1.5%, ce qui confirme que la substance solubilisée est essentiellement constituée par du sulfate ferreux.

En admettant que le mélange M_1 ne contienne pas d'autre composé que ceux détectés par diffraction X, il est alors possible, connaissant la masse initiale m_o

du sulfite ferreux, la perte de masse Δm consécutive au dégagement de dioxyde de soufre lors de l'obtention de M_1 et la quantité $[\text{FeSO}_4]$ de sulfate de fer formé, de calculer les proportions de magnétite et de pyrite contenues dans le produit final.

Les résultats des dosages sont consignés dans le tableau 2 où les pourcentages sont exprimés par rapport à la masse initiale de sulfite ferreux.

Tableau 2

Perte de masse par rapport à la masse initiale et composition pondérale du mélange de phases, observées à l'issue de la première étape de décomposition de FeSO_3 . Fraction molaire $(1 - \alpha)$ de sulfite dismuté

Température	278°	280°	307°	310°	288°
Atmosphère	vide	vide	vide	vide	azote
$(\Delta m/m_o)_1 \cdot 100$	25.7	25.1	33.4	21.2	21.6
$[\text{FeSO}_4]/m_o \cdot 100$	29.5	28.7	13.9	38.9	36.7
$[\text{Fe}_3\text{O}_4]/m_o \cdot 100$	36.6	38.3	44.7	29.7	32.6
$[\text{FeS}_2]/m_o \cdot 100$	8.0	6.6	6.9	10.9	8.5
$(1 - \alpha) \cdot 100$	37.7	39.2	19.1	48.6	47.6

Comme le laisse prévoir l'étude chimique quantitative précédente, l'analyse thermique différentielle confirme la complexité de la première étape de décomposition du sulfite ferreux. En effet, elle met clairement en évidence l'existence d'au moins deux types de réactions de thermicité opposée (Fig. 1). La transformation du sulfite débute généralement par une décomposition endothermique (pic 1) très rapidement masquée par l'intervention d'un processus exothermique (pic 2) qui, à son tour, au fur et à mesure que la température croît, cède le pas à la réaction endothermique. Les conditions expérimentales, la pureté du produit initial, influent sur le déroulement de la décomposition et partant sur la disposition relative des pics d'ATD 1 et 2; en particulier, sous vide le processus endothermique est avantagé alors qu'une légère oxydation du produit favorise la réaction exothermique. Celle-ci peut parfois même imposer son signe dès le début de la décomposition qui, cependant, se termine toujours par un effet endothermique.

Lorsque le sens des échanges thermiques s'inverse définitivement (point b' , Fig. 1), on constate habituellement que le sulfite ferreux a perdu 5 à 7% de sa masse initiale. L'analyse chimique des échantillons trempés à ce moment précis montre que plus de la moitié du sulfite s'est transformée. L'analyse radiocristallographique permet de s'assurer que le sulfite restant n'a subi aucune transformation polymorphique et de déceler l'existence des trois phases présentes au point c (FeSO_4 , Fe_3O_4 , FeS_2) mais en proportions très différentes de celles existant à la fin de la première étape de la décomposition: le pourcentage du sulfate étant largement prépondérant.

La seconde étape de la dégradation thermique du sulfite met en jeu deux réactions endothermiques successives (pics 3 et 4).

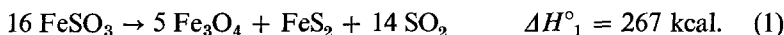
L'analyse thermomagnétique permet de suivre l'apparition de la magnétite. Aucune anomalie essentielle n'a pu être détectée, la quantité d'oxyde formé augmentant régulièrement avec le taux de décomposition du sulfite ferreux.

Interprétation et discussion

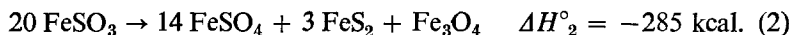
Ainsi que nous venons de le voir, la décomposition du sulfite ferreux anhydre s'effectue en deux étapes; l'une se situe entre 200 et 310°, l'autre s'amorce vers 320°.

Si on se limite à ne faire intervenir que les composés dont on a effectivement constaté la présence en cours de transformation, l'interprétation qualitative du premier processus de décomposition peut être donnée à partir des deux schémas réactionnels suivants:

- une réaction de décomposition endothermique,



- une réaction exothermique de dismutation du soufre,

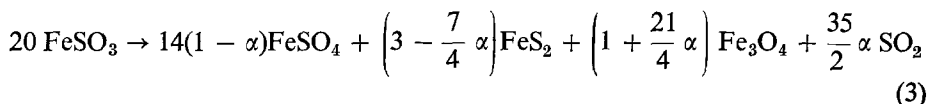


En effet, l'équation (2) qui n'implique pas de variation de masse permet d'expliquer qu'après le pic exothermique 2, bien que la perte de masse soit minime et qu'elle n'excède généralement pas 7% de la masse initiale, plus de la moitié du sulfite ait pu disparaître pour former une quantité importante de sulfate.

D'autre part, la participation plus ou moins grande de la réaction (2), selon les conditions opératoires, rend compte également de la variabilité des pertes de masse ($\Delta m/m_o$)₁ que nous avons mesurées; celles-ci devant être d'autant plus faibles que la quantité de sulfate est grande. Cette prévision est en accord avec nos dosages (cf. Tab. 2). L'aspect changeant des courbes ATD, lors du premier processus de décomposition du sulfite, trouve aussi son interprétation dans l'intervention plus ou moins tardive de la réaction (2) qui se traduit par le pic exothermique 2.

Quant à l'existence d'une fin de transformation endothermique, elle doit avoir une origine cinétique telle que la différence entre les énergies d'activation des deux processus (1) et (2).

D'un point de vue quantitatif, la combinaison linéaire des équations (1) et (2) conduit au bilan global:



où α représente la fraction de sulfite qui s'est décomposé selon l'équation (1).

La relation entre la teneur en sulfate de fer formé $[\text{FeSO}_4]/m_o$ et la perte de masse relative $(\Delta m/m_o)$ ₁ s'écrit alors:

$$[\text{FeSO}_4]/m_o = 0.7824 - 1.897 (\Delta m/m_o)_1 \quad (4)$$

La comparaison (Fig. 2) entre les résultats expérimentaux (Tab. 2) et ceux que laisse prévoir l'ensemble des réactions (1) et (2), c'est-à-dire l'équation (4), est significative à la précision des mesures près et la convergence observée justifie l'interprétation proposée.

On peut remarquer à ce stade de la discussion que la stœchiométrie de la réaction de dismutation du soufre n'est pas celle que l'on trouve habituellement lors de la décomposition thermique des sulfites [4 à 7]. En effet cette réaction s'écrit :

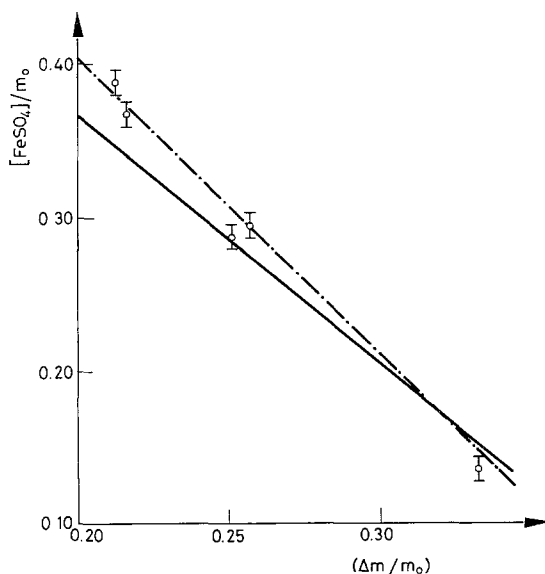
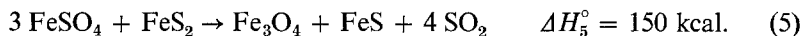


Fig. 2. $\bar{\square}$ Points expérimentaux. Représentation graphique de la fonction: $[\text{FeSO}_4]/m_0 = f((\Delta m/m_0)_1)$: — · — dans le cas d'une réaction de dismutation d'équation (2), — dans le cas d'une réaction de dismutation d'équation (2')

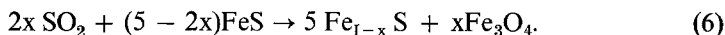
Un tel schéma réactionnel n'a pu être retenu car d'une part nous n'avons jamais constaté la présence de monosulfure de fer FeS (dont la teneur aurait dû excéder dans certains cas 9% du mélange M_1) et d'autre part la relation linéaire existant entre la perte de masse $(\Delta m/m_0)_1$ et la quantité de sulfate produit conformément à l'équation (2'), n'est pas expérimentalement vérifiée (Fig. 2).

Il reste maintenant à expliquer la seconde étape de la décomposition de sulfite ferreux. La première décomposition conduisant à un mélange M_1 de sulfate ferreux, de magnétite et de pyrite, nous ramène à un problème que nous avons précédemment étudié [12], à la différence près que le sulfure ferreux est remplacé par la pyrite. Etant donné le domaine de température où se déroule cette seconde décomposition, on peut éliminer l'éventualité d'une interaction de la magnétite et du sulfate de fer. La seule possibilité à envisager est donc celle d'une action de la pyrite sur le sulfate. Ainsi que nous l'avons expérimentalement vérifié sur un

mélange synthétique (FeSO_4 , FeS_2), cette réaction endothermique commence en isotherme dès 350° suivant l'équation stœchiométrique:



Comme il est courant de le constater quand on a un dégagement de dioxyde de soufre en présence de sulfure ferreux, la composition de ce dernier est variable selon les conditions opératoires en raison de l'intervention de la réaction gaz-solide (6) [16],

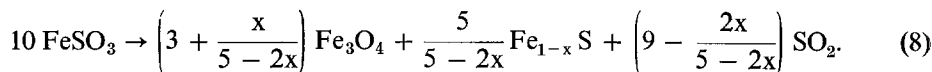


Si l'on considère l'état de division des phases du mélange M_1 , il est fort probable que l'attaque du sulfate par la pyrite commence quelques dizaines de degrés avant 350° , ce qui situe le domaine d'existence de cette réaction dans la zone de température de la seconde étape de décomposition du sulfite ferreux (pic 3).

La proportion de pyrite présente dans le mélange M_1 (6 à 10%) n'est pas toutefois suffisante pour transformer la totalité du sulfate de fer dont l'excédent réagit ensuite avec le sulfure ferreux formé selon le schéma réactionnel endothermique (pic 4):



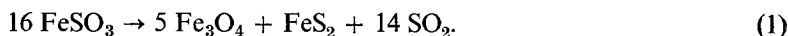
Le second processus de décomposition se trouve donc interprété par l'intervention des réactions (5), (7) et (6). Compte tenu des réactions (1) et (2), le bilan final de la décomposition thermique du sulfite ferreux anhydre s'écrit donc:



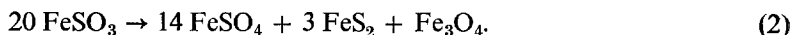
Pour des valeurs de x comprises entre 0 et 0,05, les pertes de masse correspondant au processus global oscillent alors entre 42,4 et 42,3%, de la masse initiale du sulfite, ce qui est en bon accord avec nos résultats expérimentaux (Tab. 1).

Conclusion

La décomposition du sulfite ferreux anhydre en atmosphère inerte (azote ou vide) débute vers 210° selon le schéma endothermique:



Puis intervient la réaction exothermique de dismutation du soufre:



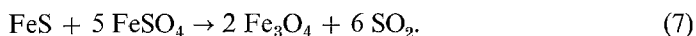
Suivant les conditions opératoires ou le degré de pureté du produit, la quantité de sulfite se décomposant par ce processus peut osciller entre 20 et 50%.

La seconde étape concerne la transformation du sulfate ferreux formé. Lorsque

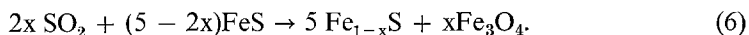
la température atteint 320°, la pyrite réagit avec le sulfate suivant l'équation stœchiométrique:



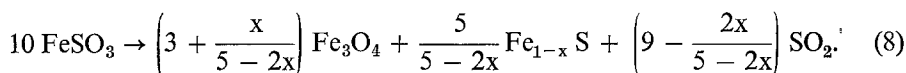
Le sulfure ferreux qui apparaît, peut à son tour dès 370° agir sur le sulfate de fer et achever sa décomposition selon le schéma réactionnel:



Concurremment à ces actions entre phases solides, se développe la réaction gaz-solide:



Finalement, le terme de la décomposition thermique du sulfite ferreux est constitué par un mélange de magnétite et de sulfure ferreux non-stœchiométrique. Le bilan global de toutes ces réactions pouvant s'écrire:



Bibliographie

1. M. COLA et S. TARANTINO, *Gazz. Chim. Ital.*, 92 (1962) 174.
2. G. PANNETIER, G. DJEGA-MARIADASSOU et J. BREGEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 8 (1965) 1748.
3. F. G. BUTTLER et A. MITCHELL, *J. Thermal Anal.*, 10 (1976) 258.
4. F. FOERSTER et K. KUBEL, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 139 (1924) 261.
5. A. N. NICHKOVSKIJ et V. V. KETOV, *Doklady. Vysshei. Shkoly. Khim i Khim. Tecknol.*, 36 (1958) 667.
6. K. MOCEK et E. ERDOS, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 36 (1971) 464.
7. K. MOCEK et E. ERDOS, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 37 (1972) 3376.
8. M. COLA et C. CASTELLANI-BISI, *Gazz. Chim. Ital.*, 91 (1961) 173.
9. C. CASTELLANI-BISI et M. COLA, *Gazz. Chim. Ital.*, 92 (1962) 447.
10. E. V. MARGULIS et N. S. GRISMANKINA, *Sb. Nauch. Tr. Vses. Nauch. Issled. Gorno. Met. Inst. Tsvet. Metal.*, 17 (1968) 62.
11. M. P. GILEVICH et M. M. PAVLYNCHENKO, *Geterogennye Khim. Reaktsii*, (1961) 31.
12. G. PANNETIER et G. BUGLI, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1966) 2240.
13. P. LECOCO et A. MICHEL, *Bull. Soc. Chim.*, (1962) 1412.
14. G. BUGLI, *Bull. Soc. Chim.*, 8 (1977) 639.
15. G. BUGLI, J. NUSINOVICI et G. PANNETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 9 (1969) 3043.
16. G. BUGLI, L. ABELLO et G. PANNETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 10 (1975) 2019.

RÉSUMÉ — Sous azote ou sous vide, le sulfite ferreux anhydre se décompose vers 210° en magnétite, pyrite et dioxyde de soufre. Concurremment une réaction de dismutation intervient avec formation de FeSO_4 , Fe_3O_4 et FeS_2 . Lorsque la température atteint 320°, la pyrite et le sulfate réagissent ensemble pour donner Fe_{1-x}S , Fe_3O_4 et SO_2 . Au-delà de 370° le sulfure ferreux non-stœchiométrique commence à réagir à son tour avec le sulfate restant pour former de la magnétite et du dioxyde de soufre.

ZUSAMMENFASSUNG — Unter Stickstoff oder im Vakuum zersetzt sich das wasserfreie Eisen(II)-sulfid in der Nähe von 210 °C zu Magnetit, Pyrit und Schwefeldioxid. Parallel hierzu findet eine Disproportionierung unter Bildung von FeSO_4 , Fe_3O_4 und FeS_2 statt. Wenn die Temperatur 320 °C erreicht, reagieren Pyrit und Sulfat unter Bildung von Fe_{1-x}S , Fe_3O_4 und SO_2 . Oberhalb von 370 °C beginnt das nichtstöchiometrische Eisensulfid seinerseits mit dem restlichen Sulfat zu reagieren um Magnetit und Schwefeldioxid zu ergeben.

Резюме — Безводный сульфит железа (II) в атмосфере азота или в вакууме разлагается около 210° с образованием магнетита, пирита и двуокиси серы. Параллельно протекает реакция диспропорционирования с образованием FeSO_4 , Fe_3O_4 и FeS_2 . Когда температура достигает 320°, пирит и сульфат железа реагируют совместно, образуя Fe_{1-x}S , Fe_3O_4 и SO_2 . Выше 370° сульфид железа нестехиометрического состава реагирует с оставшимся сульфатом с образованием магнетита и двуокиси серы.