

## PREPARATION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALANATE DE MAGNESIUM $Mg(AlH_4)_2$

P. CLAUDY, B. BONNETOT et J. M. LETOFFE

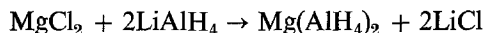
*Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C. N. R. S. n° 116.  
Institut National des Sciences Appliquées — 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne  
Cedex, France*

(Recu le 23 Novembre 1977)

Solvent-free  $Mg(AlH_4)_2$  has been prepared with good purity. Thermogravimetry has been used to investigate the thermal decomposition of  $Mg(AlH_4)_2$  under low pressure ( $10^{-3}$  torr). The molar heat capacity at 298 K and the heat of formation have been measured with a CALVET microcalorimeter.

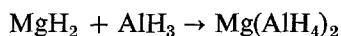
$$C_p Mg(AlH_4)_2 = 32.5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$\Delta H_f Mg(AlH_4)_2 = -19.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'alanate de magnésium a été étudié pour la première fois par Wiberg et coll. [1, 2]. La reprise des modes de préparation donnée par ces auteurs n'a pas conduit à des résultats absolus [3]. En effet, l'adjonction de chlorure de magnésium à une solution étherée d'alanate de lithium devrait aboutir à l'alanate de magnésium, selon la réaction:



cette méthode faisant l'objet de nombreux brevets [4, 5]. Toutefois, les produits obtenus n'étaient pas d'une pureté satisfaisante et la présence de dérivés tel que  $ClMgAlH_4$  éliminait toute étude thermodynamique et tout emploi ultérieur de l'alanate de magnésium.

Plus récemment, les travaux de Pleseck [6] sur la réaction de  $MgBr_2$  avec  $NaAlH_4$  et  $LiAlH_4$  en phase étherée ont été repris par Bonnetot [7]. Ici encore, l'alanate n'a pu être obtenu suffisamment pur. Il en est de même pour la réaction préconisée par Wiberg [8]



Ashby et coll. [9, 10] ont synthétisé l'alanate de magnésium en milieu tétrahydrofuranne, mais le produit obtenu est solvaté.

Enfin, une méthode utilisant le diéthyl-magnésium et l'hydrure d'aluminium dans le tétrahydrofuranne a été décrite également par Ashby et coll. [11].

Peu de travaux font état des propriétés physico-chimiques de cet alanate. Seule, la décomposition thermique du produit solvaté a été étudiée [13]. Une estimation de l'enthalpie de formation a été donnée par Dymova [17].

### Préparation de $Mg(AlH_4)_2$

La synthèse qui nous a semblé la plus apte à obtenir l'alanate de magnésium consiste à faire réagir le chlorure de magnésium en solution dans le THF avec l'alanate de sodium  $NaAlH_4$  également en solution dans le tétrahydrofuranne.

#### Conditions opératoires

L'ensemble des manipulations (prélèvements, pesées pour analyse) s'effectue en boîte à gants, sous atmosphère d'argon constamment recyclé par une pompe placée à l'intérieur de la boîte. Les dispositifs de purification ont été décrit par ailleurs [12].

Le tétrahydrofuranne (Merck 99.5%) est placé sur tamis moléculaire (4Å) préalablement déshydraté sous pression réduite vers 300°.

Les solutions de  $NaAlH_4$  (alpha Ventron) et  $MgCl_2$  sont réalisées à partir des produits commerciaux, filtrées, puis analysées.

Tableau 1

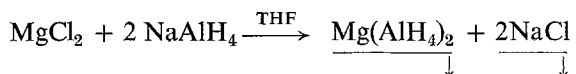
Diagramme de diffraction X de  $Mg(AlH_4)_2$ , 4 THF

Intensité	d, Å
f	9.70
m	8.75
f	8.03
TF	7.22
tf	6.43
F	5.86
F	5.48
f	4.85
F	4.60
TF	4.15
m	3.81
f <sub>L</sub>	3.66
f <sub>L</sub>	3.38
<b>F<sub>L</sub></b>	3.24
m	3.10
m	2.94
f	2.73
f	2.60
f	2.46
f <sub>L</sub>	2.29
f	2.20
f	2.12
f	2.06
m <sub>L</sub>	1.85

L = Large

*Mode opératoire:*

Le problème de la préparation de ce produit est en fait double. Si la réaction étudiée fournit bien l'alanate selon :



Il est nécessaire :

- de séparer l'alanate du chlorure de sodium qui précipite conjointement,
- de désolvater l'alanate.

De nombreux essais de préparation ont été effectués, afin de préciser les conditions optimales d'obtention. Le mode opératoire le plus satisfaisant est le suivant : 200 cm<sup>3</sup> d'une solution 0.530 M de NaAlH<sub>4</sub> dans le THF sont préparés, de même 150 cm<sup>3</sup> d'une solution 0.26 M de MgCl<sub>2</sub> dans le THF.

Tableau 2  
Diagramme de diffraction X de Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Intensité	d, Å	d, Å [13]
m	3.94	3.96
TF	3.56	3.50
tf	3.24	3.20
tf	3.12	3.10
m <sup>+</sup>	2.81	2.85
tf	2.71	2.75
F	2.59	2.56
m <sup>+</sup>	2.45	2.42
f	2.32	
m	2.09	2.00
f <sub>L</sub>	1.985	1.98
tf <sub>L</sub>	1.875	1.92
m	1.779	1.77
F	1.627	1.62
f	1.497	1.55
f	1.467	1.48
tf	1.297	1.29
f	1.217	
tf	1.185	
tf	1.147	
tff	1.104	

Analyse	H	
	Théorique %	Expérimental %
	9.27	9.05

A la solution d'alanate obtenue sont ajoutés  $75\text{ cm}^3$  de la solution de  $MgCl_2$ . Un précipité se forme. La solution est immédiatement filtrée et un produit blanc est récupéré.

L'addition est poursuivie rapidement. La solution est à nouveau filtrée, l'alanate reste sur le filtre et le chlorure colloïdal est entraîné dans le filtrat. Le produit obtenu est séché tout d'abord à température ambiante. Le diagramme de diffraction X, ne montre aucune trace de NaCl. L'analyse pondérale montre qu'il s'agit de  $Mg(AlH_4)_2$ , 4 THF ce qui est confirmé par l'analyse radiocristallographique. Le diagramme de diffraction X est donné dans le tableau 1.

La désolvatation s'effectue au moyen d'un évaporateur rotatif chauffant, réalisé en acier inoxydable (vitesse de rotation 1 tour/seconde) et fonctionnant sous pression très réduite ( $10^{-3}$  torr). Après 12 h de chauffage à  $100^\circ$ , la quasi totalité du THF a été éliminée. Le diagramme de diffraction X est donné dans le tableau 2.

Le produit, malgré un temps minimal de réaction, est toujours souillé de traces d'alcoolate, l'hétérocycle du THF étant facilement rompu au contact de l'alanate. Pour pallier cet inconvénient, nous avons essayé d'utiliser le diméthyl 2-5 THF (DMTHF) comme solvant, la présence de groupements méthyles devant stabiliser le cycle:

$3.205\text{ g}$  de  $NaAlH_4$  ont été placés dans  $100\text{ cm}^3$  de DMTHF et agités pendant plusieurs heures à température ambiante. La dissolution est difficile. Le dosage révèle que l'alanate de sodium est pratiquement insoluble dans le DMTHF.

De même,  $3.844\text{ g}$  de  $MgCl_2$  sont ajoutés à  $100\text{ cm}^3$  de DMTHF:

un produit blanc, très volumineux se forme. Après filtration, il est séché à température ambiante durant 12 h sous  $10^{-4}$  torr. La solvatisation est incomplète car le dosage correspond à  $MgCl_2$  0.44 DMTHF et le diagramme de diffraction X indique la présence de  $MgCl_2$  non solvaté.

Afin de préciser davantage, nous avons placé  $7.564\text{ g}$  de  $MgCl_2$  dans  $200\text{ cm}^3$  de THF. Après agitation pendant 20 h, une solution claire est obtenue. Le DMTHF est alors ajouté. Un précipité lent à se former apparaît. Après 24 h, un produit blanc est récupéré après filtration et séché sous vide primaire à température ambiante.

Après analyse, il s'agit de  $MgCl_2$ , DMTHF, stable à température ambiante et se désolvatant dès  $35-40^\circ$ .

L'utilisation de DMTHF comme solvant pour la réaction envisagée s'avère donc impossible en raison des interactions trop importantes avec les réactifs utilisés.

### Propriétés physico-chimiques de $Mg(AlH_4)_2$

L'alanate de magnésium désolvaté se présente sous la forme d'une poudre grise très réactive au contact de traces d'eau.

#### *Masse volumique*

Elle a été déterminée par pycnométrie dans le pentane à  $25^\circ$ . Sa valeur est de  $1.30\text{ g/cm}^3$ .

*Décomposition thermique*

Elle a été effectuée au moyen d'une microbalance Setaram MTB 10, dont l'aménagement a été décrit par ailleurs [14]. La courbe thermogravimétrique est représentée dans figure 1.

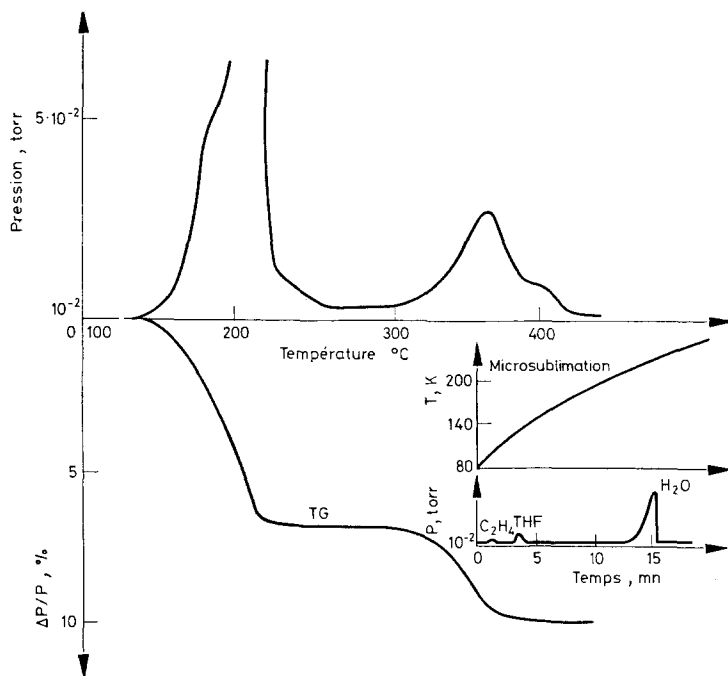
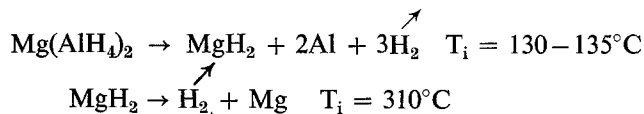


Fig. 1. Décomposition thermique de Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: courbe thermogravimétrique et variation correspondante de la pression Masse d'échantillon : 12.9 mg; vitesse de chauffe : 1° · min<sup>-1</sup>

La décomposition débute vers 130–135° sous vide dynamique. A partir de 310° l'hydru de magnésium formé lors de la première étape de décomposition se décompose, d'où le schéma réactionnel:



*Remarques:*

Un accident sur la courbe de pression lors de la première étape de décomposition a été observé au cours de toutes les analyses thermogravimétriques effectués. Ce fait avait déjà été signalé par Ashby et coll. [13]. Ces derniers ont émis l'hypothèse

de l'existence d'un hexahydroaluminate de magnésium  $Mg_3Al_2H_{12}$  formé lors de la décomposition de l'alanate. En réalité, cet accident est directement fonction du temps de contact de l'alanate avec le THF lors de la préparation (figure 2). Plus le temps de contact a été long, plus l'accident de pression est important. Il s'agit vraisemblablement d'un produit de réaction de l'alanate avec le THF, un alcoolate formé par ouverture du cycle du THF. Dans ces conditions  $Mg_3Al_2H_{12}$  ne se forme pas.

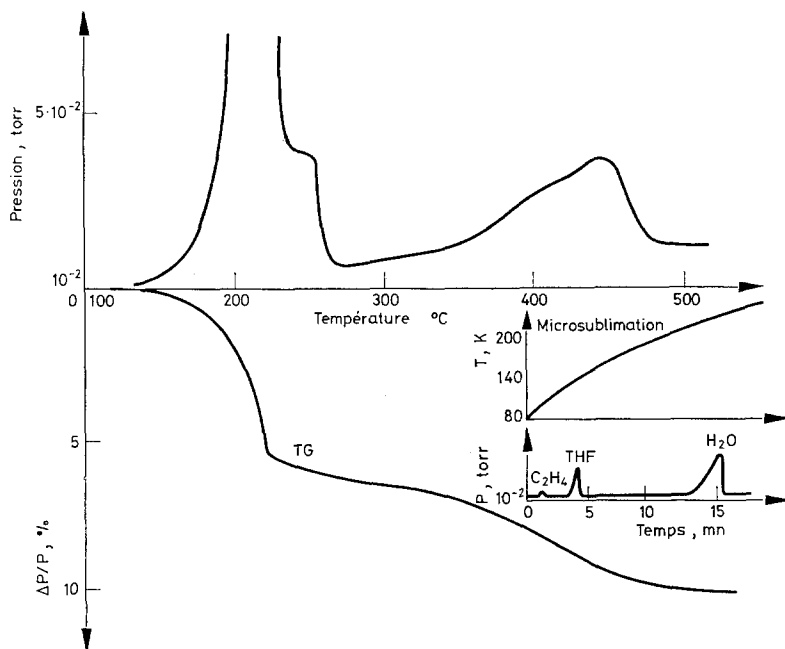


Fig. 2. Décomposition thermique de  $Mg(AlH_4)_2$  après un temps de réaction de 15 minutes de l'alanate de magnésium avec le THF : courbe thermogravimétrique et variation correspondante de la pression. Masse d'échantillon : 17.8 mg; vitesse de chauffe:  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$

La température de décomposition de l'hydrure de magnésium est anormalement basse. L'hypothèse d'un alliage formé entre Mg et Al, analogue à celui observé pour la décomposition de  $LiAlH_4$ , est envisageable. D'ailleurs, le diagramme de diffraction X (tableau 3) effectué sur le résidu final obtenu après l'étude thermogravimétrique contient les raies de l'aluminium et du magnésium mais d'autres raies ne sont pas attribuables à des composés connus.

### Essai de synthèse de $Mg_3Al_2H_{12}$

Lors de la décomposition thermique de l'alanate de magnésium, nous avons vu qu'il ne se forme pas  $Mg_3Al_2H_{12}$ , contrairement aux alanates de lithium et de sodium. Nous avons tenté d'obtenir ce composé par décomposition thermique de

Tableau 3

Diagramme de diffraction X du résidu obtenu après l'étude thermogravimétrique de Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Intensité	d, Å	d Å Al [19]	d Å Mg [19]	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [19] d Å	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [19] d Å
f	3.24				
f	3.10				
F	2.81				
tf <sub>L</sub>	2.75		2.77(30)		
f	2.59		2.60(25)		
m	2.49			2.47(100)	2.48(100)
m	2.45		2.45(100)		
m	2.38			2.38(53)	
F	2.33	2.33(100)		2.32(17)	
TF <sub>L</sub>	2.25				2.24(33)
m	2.20			2.21(20)	
tf <sub>L</sub>	2.146				2.15(12)
tf <sub>L</sub>	2.106			2.12(13)	
m	2.030	2.02(40)		2.05(3)	2.06(20)
m	1.985			1.99(4)	
f	1.621		1.60		
tf	1.592				
tf	1.564			1.57(7)	
f	1.492			1.49(17)	1.49(10)
tf	1.476		1.47		
m	1.437	1.43(30)			1.434(50)
f	1.419			1.423(40)	
f	1.257				1.245(10)
m	1.224				

l'alanate sous pression d'hydrogène. L'alanate de magnésium (1 g) est placé dans une autoclave sous 300 bar d'hydrogène. La température finale atteinte étant de 150°, la pression est maintenue à 300 bar pendant 5 h.

Le cliché de diffraction X (tableau 4) obtenu indique la présence d'aluminium, d'hydrure de magnésium ainsi que de magnésium. D'autres raies ne peuvent être identifiées.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur ce produit montre une perte discrète de poids jusqu'à 210° où un léger départ d'hydrogène est observé qui pourrait correspondre à Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>H<sub>12</sub>, puis à 360° l'hydrure de magnésium se décompose. Cependant, il est difficile de conclure quant à l'existence de Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>H<sub>12</sub>.

### Déterminations calorimétriques

Elles ont été effectuées au moyen d'un microcalorimètre Calvet fonctionnant soit en isotherme (mesure de la capacité calorifique), soit en programme de température (mesure de l'enthalpie de formation). Une description détaillée du calori-

Tableau 4

Diagramme de diffraction X du produit obtenu par hydrogenation de  $Mg(AlH_4)_2$  à  $150^\circ$ 

Intensité	d, Å	Al [19] d, Å	MgH <sub>2</sub> [13] d, Å	Mg [19] d, Å
tf	3.52			
m	3.15		3.19(vs)	
tf	3.01			
m	2.81			2.77(30)
f	2.59			2.60(25)
f	2.49		2.51(vs)	2.45(100)
TF	2.32	2.33(100)		
tf	2.23		2.26(m)	
F <sub>L</sub>	2.02	2.04(40)		
tf	1.99			
tf	1.893			
tf	1.840			
f	1.661		1.67(S)	
f	1.627			1.60
f	1.582		1.595(m)-	
tf	1.529			
tf	1.506			1.47
F	1.428	1.43(30)	1.427(s)	
f	1.351		1.36(w)	
tf	1.291			
tf	1.261		1.255	
F	1.221	1.219		
m	1.163	1.168		
tf	1.154			

mètre ainsi que des nacelles utilisées et de l'exploitation des thermogrammes a été donnée [15, 16].

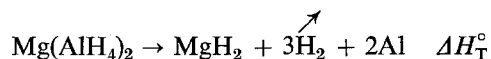
#### Détermination de la capacité calorifique molaire

Les mesures ont été effectuées avec 1.327 g d'alanate à température ambiante. La capacité calorifique molaire a été trouvée égale à  $32.5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

#### Détermination de l'enthalpie de formation

##### a) Principe des calculs:

L'enthalpie de décomposition est déterminée expérimentalement en utilisant le calorimètre avec une vitesse de chauffage de  $20^\circ/\text{h}$ . Le schéma de la thermolyse de l'alanate est le suivant:





Connaissant  $\Delta H_T^\circ$  à la température de décomposition et les chaleurs spécifiques, nous obtenons l'enthalpie de décomposition à 298 K suivant:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_T^\circ - \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

b) *Résultats:*

Deux manipulations ont été effectuées avec des échantillons de masses respectivement égales à 70.1 mg et 135.7 mg.

L'enthalpie de décomposition est nulle, aucune déviation n'est observée.

La température moyenne de décomposition étant 435 K:

$$C_p = 5.5 + 8.26 \cdot 10^{-3}T[18]$$

nous obtenons:

$$\int_{298}^{435} \Delta C_p dT = 1.305 \text{ kcal}$$

$$\text{d'où } \Delta H_{298}^\circ = 1.305 \text{ kcal}$$

$$\text{or } \Delta H_f \text{ Mg}(\text{AlH}_4)_2 = \Delta H_f \text{ MgH}_2 - 1305.$$

L'enthalpie de formation de  $\text{MgH}_2$  étant connue:

$$\Delta H_f \text{ MgH}_2 = 17.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}[18]$$

nous obtenons:  $\Delta H_f \text{ Mg}(\text{AlH}_4)_2 = -19.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La valeur estimée par Dymova et Coll. [17] est de  $-10.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Conclusion

Ce travail a permis de préciser les conditions de synthèse de l'alanate de magnésium,  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ , synthèse délicate en raison de la réactivité du produit avec le solvant utilisé.

La séparation sur filtre de l'alanate avec le chlorure colloïdal permet d'obtenir après séchage à  $100^\circ$  l'alanate d'une pureté satisfaisante. L'existence d'un composé de type hexahydro-aluminate  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}$  n'a pu être prouvée par les essais sous pression d'hydrogène. En revanche, il est certain que  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}$  ne se forme pas lors de la décomposition sous vide dynamique de l'alanate.

Enfin, la capacité calorifique à température ambiante de  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  ainsi que son enthalpie de formation ont été déterminées.

\*

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherches passé par le Laboratoire de Chimie Minérale avec la Direction des Recherches et Moyens d'Essai. Nous remercions bien vivement cet organisme de l'aide qu'il a nous apportée.

## Bibliographie

1. E. WIBERG et R. BAUER, Z. Naturforsch. 5b, (1950) 337.
2. E. WIBERG et R. BAUER, Z. Naturforsch. 7b, (1952) 131.
3. P. CLAUDY, Thèse, LYON (1966).
4. BRIT 905, 985 19 (9) 1962.
5. BRIT 785, 348 23 (10) 1957.
6. J. PLESECK, et S. HERMANECK, Collection Czech. Chem. Commun. 31 (1966) 3060.
7. B. BONNETOT, Thèse LYON (1971).
8. E. WIBERG, H. GOELTGER, et R. BAUER, Z. Naturforsch., 6b (1951) 394.
9. E. C. ASHBY, R. D. SCHWARTZ, et B. M. JAMES, Inorg. Chem., 9 (1970) 325.
10. E. C. ASHBY, W. F. FORSTER, et H. E. REDMAN, Brevet U. S. 317 9490.
11. S. C. SRIVASTAVA, et E. C. ASHBY, Inorg. Chem., 10 (1) (1971) 186.
12. J. M. LETOFFE Thèse LYON (1975).
13. E. C. ASHBY, P. CLAUDY, P. BOUSQUET, et J. ETIENNE, J. Chem. Educ., 52 (9) (1975) 618.
14. J. ETIENNE Thèse LYON (1976).
15. P. CLAUDY, B. BONNETOT, J. M. LETOFFE, et G. TURCK, Thermochim. Acta, (à paraître).
16. P. CLAUDY, B. BONNETOT, J. M. LETOFFE, et G. TURCK, Thermochim. Acta (à paraître).
17. V. A. KUZNETZOV, et T. N. DYMOVA, Izv. AKAD. Nauk. SSSR, 2 (1971) 260.
18. JANAF, Thermochemical Tables 2nd Edition NS R. D. S. N. B. S. 37 (1971).
19. I. D. HADAWALT, H. W. RINN et L. K. FREVEL (Ed. H. E. HOVE) Industrial and engineering chemistry, (1938).

RÉSUMÉ — L'alanate de magnésium  $Mg(AlH_4)_2$  désolvaté a été obtenu avec une pureté satisfaisante. La décomposition thermique a été étudiée par thermogravimétrie sous pression réduite ( $10^{-3}$  torr). La capacité calorifique molaire à 298 K ainsi que l'enthalpie de formation ont été déterminées avec un microcalorimètre Calvet.

$$C_p Mg(AlH_4)_2 = 32.5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \Delta H_f Mg(AlH_4)_2 = -19.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ZUSAMMENFASSUNG — Lösungsmittelfreies  $Mg(AlH_4)_2$  wurde mit befriedigender Reinheit hergestellt. Seine thermische Zersetzung wurde durch Thermogravimetrie bei niedrigem Druck ( $10^{-3}$  torr) untersucht. Die molare Wärmekapazität bei 298 K und die Bildungswärme wurden mit einem Calvet Mikrokcalorimeter gemessen.

$$C_p Mg(AlH_4)_2 = 32.5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \Delta H_f Mg(AlH_4)_2 = -19.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Резюме — С хорошей степенью чистоты был получен  $Mg(AlH_4)_2$ , свободный от растворителя. Для исследования термического разложения  $Mg(AlH_4)_2$  при низком давлении ( $10^{-3}$  торр) использовали термогравиметрию. С помощью микрокалориметра Калвет были измерены при 298 К молярная теплоемкость и теплота образования.  $C_p Mg(AlH_4)_2 = 32.5$  калмоль $^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  и  $\Delta H_f Mg(AlH_4)_2 = -19.2$  ккалмоль $^{-1}$ .