

ETUDE DE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HYDRURE D'ALUMINIUM

P. CLAUDY, B. BONNETOT, J. ETIENNE et G. TURCK

Laboratoire de physico-chimie minérale associé au CNRS n° 116, 69621 – Villeurbanne, France

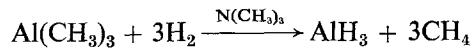
(Reçu le 31 Juillet 1974)

Solvent-free aluminium hydride has been prepared with a good purity, and its thermal stability has been investigated. It is decomposed between 110 and 170°, depending upon the heating rate.

A list of interreticular distances is given.

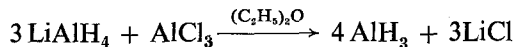
La préparation de l'hydruure d'aluminium exempt de solvant a été décrite dans la littérature par de nombreux auteurs. Cependant, un examen attentif des diverses réactions proposées a permis de montrer que c'est un solvate (éthérate ou aminate) qui, en fait, est obtenu.

La méthode de Wiberg [1]:



conduit au triméthylamine de l'hydruure d'aluminium [2].

La réaction de Schlesinger [3, 4]:



donne en réalité un éthérate [5–7] pour lequel nous avons proposé une structure du type alanate: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$.

Le bombardement d'une cible d'aluminium par des ions hydrogènes (8–10) permet de mettre en évidence, par spectrométrie de masse, les molécules AlH_3 et Al_2H_6 , très peu stables.

Des publications plus récentes décrivent les propriétés thermodynamiques [11] et la structure cristalline [12, 13] de l'hydruure d'aluminium désolvaté: il s'agirait d'un produit blanc de constantes:

$$\Delta H_{298}^\circ = -2.73 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$S_{298}^\circ = 7.18 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}, \text{mol}^{-1}$$

et de structure hexagonale:

$$a = 4.449 \text{ \AA} \quad c = 11.804 \text{ \AA}$$

Nos travaux nous ont permis de préparer l'hydrure d'aluminium désolvaté. Pour sa préparation et son étude, nous avons employé les techniques déjà utilisées au laboratoire [14–16].

I. Analyses

L'aluminium est dosé par complexométrie à l'EDTA, l'hydrogène, par attaque à l'eau, à basse température, le lithium, par spectrométrie de flamme, le chlore, par conductimétrie, les traces de solvant, par microsublimation [17].

Les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous sont en bon accord avec ceux fournis par le Laboratoire Central des Poudres (Centre du Bouchet), sur d'autres échantillons de notre produit.

Tableau 1

	Al	H	Li	Cl	(C ₂ H ₅) ₂ O
% poids	79.5	8.5	1	trace	6

Ce total faisant 95%, le reste est probablement de l'alumine résultant de l'oxydation de l'hydrure au cours des manipulations.

II. Etude thermogravimétrique (TG)

1. Appareillage

Pour ces expériences, nous utilisons une microbalance Electrodyne SETARAM MTB 10–8 qui présente de nombreux avantages par rapport à l'appareil B70. [18]. Pour éviter l'oxydation du produit en cours d'analyse, et limiter les réactions solvant-hydrure, il nous a paru approprié d'opérer sous vide dynamique, ce qui, en outre, nous affranchit des erreurs dues à la variation de densité des gaz avec la température. De faibles masses de produits sont utilisées (environ 10 mg).

2. Description: (figure 1)

La thermobalance est reliée à un groupe de pompage primaire BAUDOUIN par l'intermédiaire d'une rampe à vide qui comporte:

- une entrée d'hydrogène pour l'introduction des nacelles
- une prise de pression reliée à deux manomètres à mercure (une réserve de gaz permet d'opérer, si nécessaire, à pression constante à l'aide d'un système déjà décrit [15])
- deux pièges à azote liquide réalisant le piégeage des gaz dégagés à deux stades de la décomposition; l'un de ces pièges constitue une épingle de microsublimation
- trois jauges Pirani soigneusement appariées.

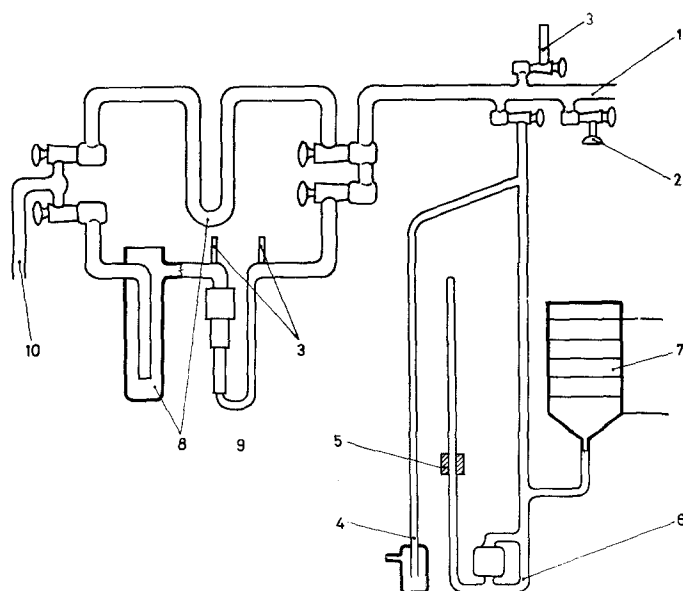


Fig. 1. Rampe de la microbalance électrodyne MTE 10. 1: Vers microbalance; 2: Entrée d'hydrogène; 3: Jauges; 4: Manomètre de garde; 5: Photodiode; 6: Manomètre de régulation; 7: Volume de grade; 8: Pièges; 9: Piège de microsublimation; 10: Vers pompe

3. Introduction de la nacelle:

Les nacelles que nous utilisons sont en verre "Pyrex" et sont fermées par un verre fritté afin d'éviter le départ de particules solides lors de la décomposition sous vide. Comme l'hydruure réagit avec le verre, il est placé dans un petit cylindre en feuille d'aluminium glissé dans la nacelle. Les prises d'essais (de l'ordre de 15 mg) sont pesées en boîte à gants et sorties de celle-ci à l'aide d'un porte-nacelle étanche. Etant donné la très grande réactivité à l'air du produit, des précautions doivent être prises pour mettre les nacelles en place: après établissement du vide dans le tube de thermolyse, nous y établissons un courant descendant d'hydrogène; dans le porte-nacelle, nous faisons circuler un courant ascendant d'argon sec; la nacelle est ainsi accrochée à la suspension de la thermobalance sans avoir été au contact de l'air.

4. Fonctionnement:

Au cours des expériences faites sous vide dynamique, le poids, la dérivée de la courbe d'enregistrement de poids en fonction du temps (TGD), la température et les pressions sont enregistrés. S'il se dégage un gaz condensable dans les conditions expérimentales tel que l'éther, la jauge placée à la sortie de la balance indiquera une pression, tandis que celle située après le piège donnera toujours le

vide limite. S'il s'agit d'un gaz non condensable, les indications fournies par les deux jauges sont les mêmes. Si c'est un mélange, il y aura un écart entre les courbes. Une faible proportion de gaz incondensable dans un gaz condensable est très facilement détectée, ce qui n'est pas vrai dans le cas inverse.

En fin d'expérience, nous procédons, par microsublimation, à une analyse qualitative et quantitative des gaz dégagés.

III. Etude de la décomposition thermique de AlH_3

La courbe TG de la figure 2 correspond à la décomposition thermique de l'alana-
te d'aluminium étheré $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$ obtenu par la réaction de Schlesinger et étudié dans une précédente publication [6].

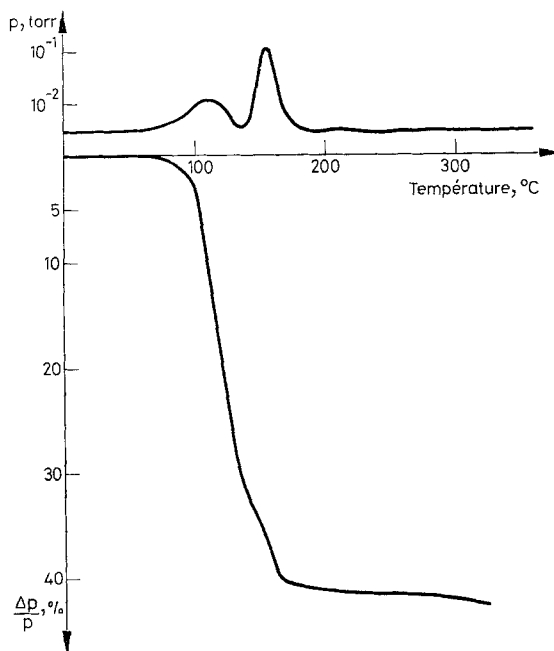


Fig. 2. Analyse thermique de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$ Vitesse de chauffe $1^\circ/\text{min}$

Nous avons effectué une TG sur l'hydrure d'aluminium non séché, de composition AlH_3 , $x \text{Et}_2\text{O}$ avec $0.25 < x < 0.28$. La courbe thermogravimique est représentée figure 3. La vitesse de chauffe utilisée est de $1^\circ/\text{min}$. La décomposition s'effectue en trois étapes dont les deux premières sont particulièrement mises en évidence par la TGD et les courbes de pression. En effet, au cours de la première étape,

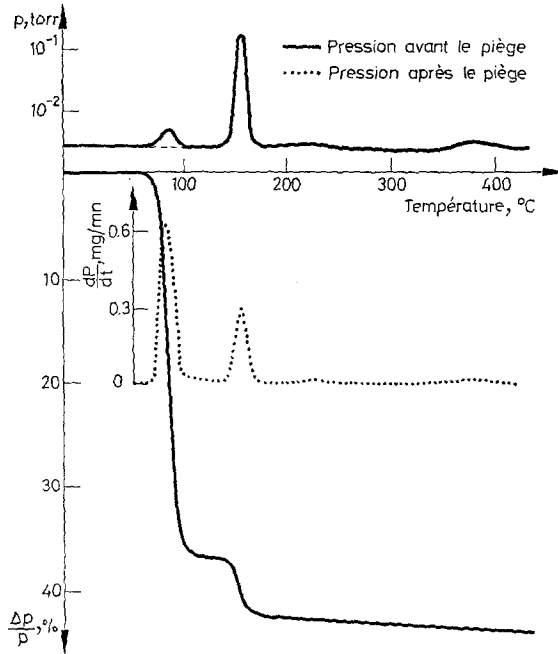


Fig. 3. Analyse thermique de AlH_3 non desolvaté. Vitesse de chauffe $1^\circ/min$

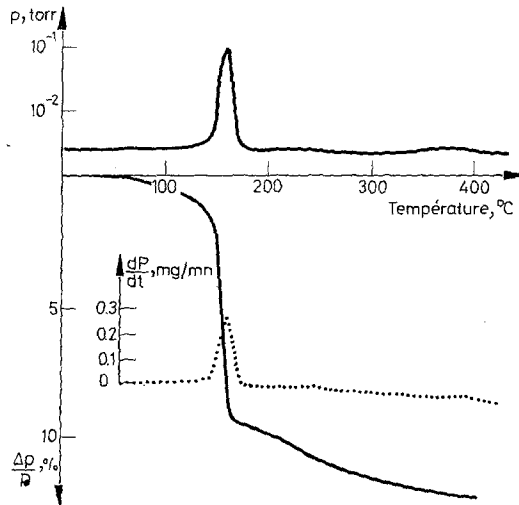
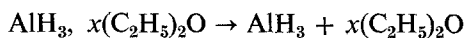
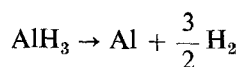


Fig. 4. Analyse thermique de AlH_3 désolvaté. Vitesse de chauffe $1^\circ/min$

entre 70 et 100° il ne se dégage que de l'éther puisque la pression mesurée après le piège reste inchangée. La perte de poids est 37.5%:

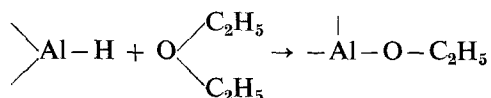


Un palier de poids bien défini apparaît de 100 à 140°. Entre 140 et 170°, l'hydrogène se dégage (5,5%). Il se produit:



Enfin, au-delà de 200°, nous observons la décomposition de traces d'hexahydroaluminat trilitique Li_3AlH_6 ainsi que de faibles quantités d'alcoolate d'aluminium puisque par microsublimation on met en évidence de l'éthane, de l'éthanol et de l'eau.

L'hydrure d'aluminium exempt de solvant est obtenu par séchage sous vide primaire (10^{-2} torr) à 80° du produit étheré. Il se décompose entre 110 et 170° pour des vitesses de chauffe comprises entre 0.1 et 5°/min (figure 4). En fin de décomposition, nous observons une perte continue de poids; celle-ci est plus importante pour un échantillon ancien. En effet, à température ambiante, l'hydrure d'aluminium réagit avec les dernières traces de solvant, en formant l'alcoolate d'aluminium suivant des réactions du type:



la dégradation thermique de l'alcoolate conduisant à l'alumine.

IV. Analyse par diffraction des rayons X

Nos diagrammes ont été obtenus à l'aide d'un générateur Philips PW 1009, équipé d'une chambre Debye-Scherrer de 360 mm. Le rayonnement utilisé est la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre. La liste des distances interréticulaires obtenues (raie $\text{K}\alpha_1$) est donnée dans le tableau 2.

L'accord entre nos résultats et les d recalculées à partir de la publication américaine [12] est assez bon. Cependant, nous procédons actuellement à une nouvelle recherche du réseau qui semble conduire à des paramètres légèrement différents.

Conclusions

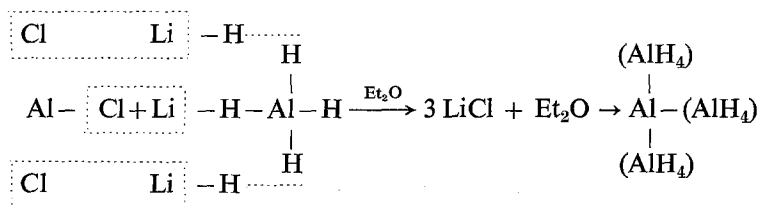
Nos travaux montrent la possibilité, suivant le mode de préparation, d'obtenir deux composés de formule minérale AlH_3 . Dans un cas, on obtient le monoéthérate d'alanate d'aluminium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$, et dans l'autre cas, l'éther est éliminé et le produit formé est l'hydrure AlH_3 . Sa structure cristalline la plus

Tableau 2

<i>I</i>	<i>d</i> trouvées	<i>I</i>	<i>d</i> trouvées
FF	3.23	m	1.036
F	2.24	m	1.0055
F	2.225	ff	0.9846
mf	1.97	m	0.9686
mF	1.83	f	0.9509
mF	1.615	m	0.9171
F	1.477	mf	0.9005
F	1.417	mf	0.8744
m	1.382	mf	0.8660
mF	1.310	mf	0.8471
m	1.287	mf	0.8411
mf	1.195	f	0.8245
mf	1.133	f	0.8071
mf	1.115	mf	0.7927
m	1.074	mf	0.7815
m	1.051	m	0.7733

stable est hexagonale selon les calculs de Turley et Rinn. Les distances interréticulaires que nous avons trouvées correspondent bien aux d_{hkl} recalculées d'après les paramètres de ces auteurs.

Nous devons donc en déduire que la réaction de Schlesinger conduit à l'alanate d'aluminium, par remplacement des atomes de chlore par des groupements (AlH_4) :



L'énergie de la liaison oxygène-aluminium empêche la désolvatation de ce composé. Par contre, d'autres réactions permettent d'obtenir directement l'hydruire d'aluminium en solution dans l'éther. Par un mécanisme réactionnel différent, celui-ci se trouve alors sous la forme d'un diéthérate $AlH_3, 2(C_2H_5)_2O$, dont la structure est probablement semblable à celle de $AlH_3, 2THF$ [2].

Remarquons que l'hydruire d'aluminium est un produit hors d'équilibre thermodynamique dans les conditions standard. En effet, en partant des données de Sinke [11]: $\Delta H_{298}^\circ = -2.73 \text{ kcal. mol}^{-1}$ et $S_{298}^\circ = 7.18 \text{ cal/k}^{-1}/\text{mol}^{-1}$, nous trouvons une pression d'équilibre d'environ 10^5 atm .

Nous poursuivons nos travaux sur l'étude chimique et sur la détermination des constantes thermodynamiques de ces deux composés.

Bibliographie

1. E. WIBERG et O. STECHER, Ber., 75 (1942) 2003.
2. E. WIBERG, GRAF, SCHMIDT et USON, Z. Naturforsch., 7b (1952) 578.
3. A. E. FINHOLT, A. C. BOND et H. I. SCHLESINGER, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 1199.
4. M. I. RICE, G. CHIZINSKY, G. G. EVANS et T. R. P. GIBBS, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 3164.
5. MC CLURE et T. D. SMITH, J. Inorg. Nucl. Chem., 19 (1961) 170.
6. P. CLAUDY, J. ETIENNE et B. BONNETOT, Rev. Chim. Min., 9 (1972) 511.
7. J. BOUSQUET, J. J. CHOURY et P. CLAUDY, Bull. Soc. Chim. France, 10 (1967) 3848.
8. M. APPEL et J. P. FRANKEL, J. Chem. Phys., 42 (1965) 3984.
9. B. SIEGEL, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 1535.
10. P. BREISACHER et B. SIEGEL, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 5053.
11. G. C. SINKE, L. C. WALKER, F. L. OETTING et D. R. STULL, J. Chem. Phys., 47 (1967) 2759.
12. J. W. TURLEY et H. W. RINN, Inorg. Chem., 8 (1969) 18.
13. V. I. MIKHEEVA et J. M. ARKHIPOV, Neorg. Khim. SSSR, 8 (1967) 2025.
14. J. J. CHOURY, Thèse Lyon, 1967.
15. P. CLAUDY, Thèse Lyon, 1968.
16. B. BONNETOT, Thèse Lyon, 1971.
17. J. BOUSQUET, B. BONNETOT, P. CLAUDY et J. C. REMY, Bull. Soc. Chim. France, 10 (1968) 4024.
18. J. BOUSQUET, P. CLAUDY, B. BONNETOT et J. ETIENNE, Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, Lille, Mai 1972.

RÉSUMÉ — L'hydrure d'aluminium exempt de solvant a pu être préparé avec une bonne pureté, et sa stabilité thermique a été étudiée. Il se décompose entre 110 et 170° suivant la vitesse de chauffe. La liste des distances interréticulaires est donnée.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde lösungsmittelfreies Aluminiumhydrid in guter Reinheit hergestellt und seine thermische Stabilität geprüft. Abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit tritt die Zersetzung zwischen 110 und 170° ein. Eine Zusammenstellung der interretikulären Abstände wird gegeben.

Резюме — Гидрид алюминия, свободный от растворителя, был получен с хорошей чистотой и исследована его термическая стабильность. В зависимости от скорости нагрева он разлагается в интервале температур 110—170°. Приведены данные межсетчатых расстояний.