

DETERMINATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES HYDRURES SIMPLES ET COMPLEXES DE L'ALUMINIUM. III. ENTHALPIE DE FORMATION DE $\text{AlH}_3\alpha$ ET $\text{AlH}_3\gamma$

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

Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS No. 116, Institut National des Sciences Appliquées, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 28 novembre 1977)

ABSTRACT

Heats of formation of α and γ aluminium hydrides have been measured by means of a scanning Calvet microcalorimeter:

$$\text{AlH}_3\alpha \Delta H_f = -2.03 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$\text{AlH}_3\gamma \Delta H_f = -0.43 \pm 0.15 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Thermal dissociation of $\text{AlH}_3\gamma$ shows an exothermic effect associated with hydrogen evolution followed by the endothermic decomposition of $\text{AlH}_3\alpha$. On the basis of the quantities of gas evolved, a solvent-free aluminium alanate structure, $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$, is proposed for $\text{AlH}_3\gamma$.

RÉSUMÉ

Les enthalpies de formation des 2 formes cristallines α et γ de l'hydruce d'aluminium ont été déterminées au moyen d'un microcalorimètre Calvet:

$$\text{AlH}_3\alpha \Delta H_f = -2,03 \pm 0,1 \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$\text{AlH}_3\gamma \Delta H_f = -0,43 \pm 0,15 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Le décomposition thermique de $\text{AlH}_3\gamma$ s'accompagne d'un effet exothermique avec un départ d'hydrogène correspondant au passage à $\text{AlH}_3\alpha$ puis d'un effet endothermique dû à la décomposition de la phase α formée. La comparaison des quantités d'hydrogène dégagées permet de proposer pour $\text{AlH}_3\gamma$ une structure alanate $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3$.

INTRODUCTION

L'hydruce d'aluminium AlH_3 n'a été préparé que depuis peu de temps¹⁻³ bien que de nombreux chercheurs aient pensé l'avoir isolé. Ce sont les chercheurs américains⁴ qui ont mis en évidence un certain nombre de phases cristallines de ce produit, et nous avons décidé de mesurer les enthalpies de formation des formes α et γ de AlH_3 .

Jusqu'à présent il n'existe que deux déterminations de l'enthalpie de formation

de AlH_{3z} ⁵⁻⁶ faites par mesure de l'enthalpie de décomposition: $\Delta H_f = -2,73 \text{ kcal mol}^{-1}$. Rappelons pour mémoire la valeur ancienne de Messer⁷ $\Delta H_f = -11,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Pour ce dernier auteur, il n'est pas certain d'ailleurs que le produit examiné soit AlH_3 exempt de solvant. Aucune valeur concernant AlH_{37} n'a été publiée.

MATERIEL ET TECHNIQUES

Le matériel et les techniques ont été décrits dans les publications précédentes⁸⁻⁹. Rappelons que l'expérience a lieu sous vide dynamique (10^{-2} Torr) à l'aide d'un microcalorimètre Calvet haute température programmé en montée de température. Les produits ont été synthétisés au laboratoire en utilisant la méthode décrite par Brower et al.⁴.

Rappelons brièvement qu'elle consiste à faire agir l'alanate de lithium sur le chlorure d'aluminium tous deux en solution étherée dans le rapport molaire: $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3 = 4$. Le chlorure de lithium précipite et est éliminé par filtration. La solution étherée est alors traitée de la façon suivante:

évaporation puis séchage à 65°C du produit récupéré pendant 4 heures sous vide (10^{-2} Torr), lavage à l'éther pour éliminer LiAlH_4 excédentaire puis séchage à température ambiante sous vide. Dans ce cas AlH_{37} est obtenu, cette phase étant facilement identifiable par son diagramme de diffraction X^{\dagger} ;

ou bien addition de LiBH_4 , puis traitement à 70°C dans du benzène à reflux total. Après quelques heures AlH_{3z} précipite. Le produit recueilli est séché sous vide (10^{-2} Torr) à température ambiante. Le diagramme de diffraction X est celui décrit par Claudy et al.¹².

Analyse:

	H%	
	Théo.	Exp.
AlH_{3z}	10,08	10,0
AlH_{37}	10,08	9,95

Ces produits étant peu stables aux conditions normales de température et de pression, ils sont stockés entre chaque manipulations dans des ampoules scellées sous vide (10^{-2} Torr) puis immergées dans l'azote liquide ($t \approx -190^\circ\text{C}$)

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DE AlH_{3z}

Conditions opératoires

L'expérience a lieu avec une vitesse de chauffage de 20°C h^{-1} . Un thermogramme est reporté Fig. 1. La ligne de base a été prise sous forme de deux droites:

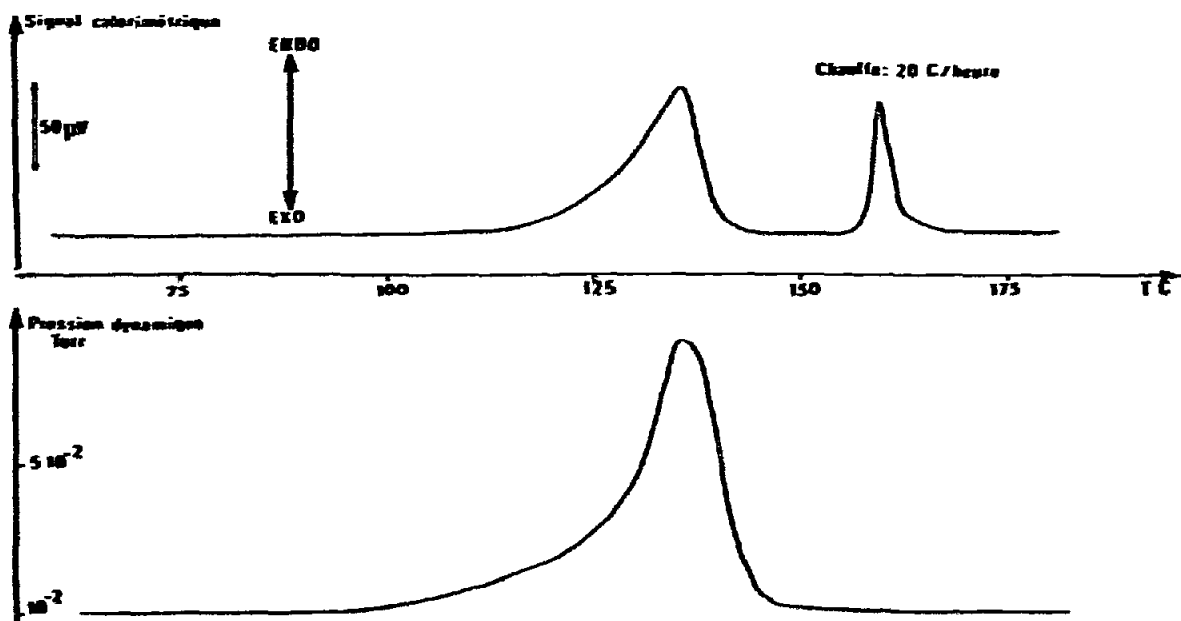


Fig. 1. Thermogramme de AlH_3 .

un lissage du signal calorimétrique avant et après l'effet thermique en donne les coefficients. Elles sont arrêtées au maximum de l'effet thermique (voir Fig. 1). La température moyenne, T_m , qui est utilisée pour recalculer ΔH_f selon

$$\Delta H_f = -\Delta H_f^0 + \int_{298}^{T_m} \Delta C_p dT$$

est la température à laquelle la moitié de l'effet thermique a été observé. Il n'est que très difficilement possible en effet d'établir une correction rigoureuse tout au long de la courbe de la variation du C_p du produit dû à la décomposition.

Pour vérifier au cours de l'expérience la validité des mesures, un échantillon d'indium a été placé dans la nacelle et son enthalpie de fusion a été déterminée.

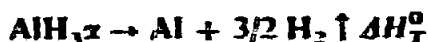
Résultats

Enthalpie de décomposition. Ils sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU I

T_m (K)	AlH_3 (mg)	Q (Joule)	ΔH_f^0 (kcal mol ⁻¹)	Indium (mg)	Q (Joule)	ΔH (kcal mol ⁻¹)
403	120,2	10,909	2,72	285	8,270	0,796
403	89,7	8,252	2,76	285	8,353	0,803

Calcul de l'enthalpie de formation. La réaction de décomposition s'effectue suivant



En reprenant la valeur de chaleur spécifique de $\text{AlH}_{3,x}$ déterminée précédemment⁹ ainsi que celles des différents produits formés¹⁰ nous obtenons

$$-\Delta H_f = \Delta H_{403}^0 - \int_{298}^{403} 6,545 (403 - 298)$$

d'où $\Delta H_f = -2,03 \text{ kcal mol}^{-1}$.

L'erreur entachant ce résultat a été estimée comme suit; 5% d'erreur sur le terme $\Delta C_p dT$ soit 35 cal, et 2% sur le terme de ΔH_{403}^0 soit 55 cal, soit $\Delta H_f = -2,03 \pm 0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DE $\text{AlH}_{3,7}$

Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites pour $\text{AlH}_{3,x}$. Le thermogramme est représenté Figure 2. Nous avons montré précédemment que $\text{AlH}_{3,7}$ conduit à $\text{AlH}_{3,x}$ avec un effet exothermique mis en évidence par des manipulations effectuées au moyen d'un appareil d'A.T.D. Mettler¹¹. Le thermogramme obtenu ici confirme bien ces résultats: la transformation exothermique a bien lieu avec dégagement d'hydrogène simultanément.

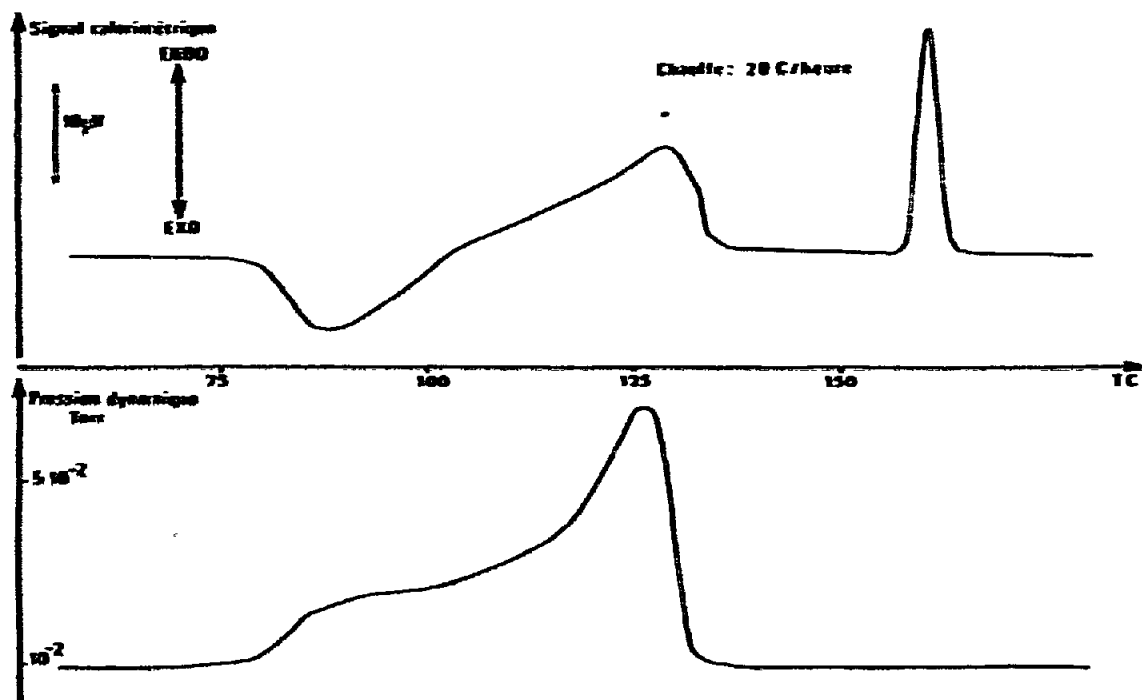


Fig. 2. Thermogramme de $\text{AlH}_{3,7}$.

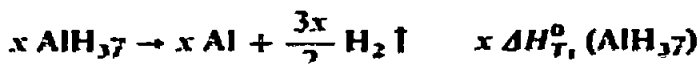
Nous pouvons avoir accès à la quantité d'hydrure décomposé avec une bonne approximation: en effet les jauges à vide donnent une indication P proportionnelle au débit. En intégrant la courbe $P = f(t)$ et en retraçant manuellement la contribution de chaque dégagement gazeux, nous aurons la fraction d'hydrure décomposée lors de chaque effet thermique.

Le premier effet exothermique (quantité de chaleur mesurée Q_1) correspond à la somme des deux réactions



où $\Delta H_{T_1}^0 (\text{AlH}_{3x})$ est la variation d'enthalpie de la réaction de décomposition de AlH_{3x} à la température T_1 .

Nous pouvons écrire de la même façon



où $\Delta H_{T_1}^0 (\text{AlH}_{37})$ est la variation d'enthalpie à la température T_1 de la réaction de décomposition de AlH_{37} .

Les deux formulations sont identiques en isotherme. Elles diffèrent très légèrement dans le cas de nos expériences qui se déroulent à température variable. Pour les calculs nous utiliserons la première série d'équation puisque nous disposons de la fonction $\Delta H_T^0 (\text{AlH}_{3x})$ qui a été déterminée précédemment.

Nous pouvons donc écrire

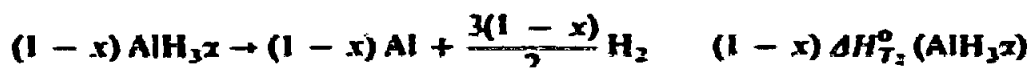
$$n \Delta H_{T_1}^0 (\text{tr}) = Q_1 - \Delta H_{T_1}^0 (\text{AlH}_{3x}) \cdot x \cdot n$$

n = nombre de moles initial de AlH_3 .

Le second effet endothermique (quantité de chaleur mesurée Q_2) est tout simplement la décomposition de AlH_{3x} formé

TABLEAU 2

AlH_{37} (mg)	Q_1 (Joule)	x	Q_2 (Joule)	$\Delta H_{T_1}^0$ (tr) (kcal mol ⁻¹)	$\Delta H_{T_1}^0$ (AlH_{3x}) (kcal mol ⁻¹)	ΔH_1 (In) (kcal mol ⁻¹)
85,3	- 8,952	0,42	17,822	-1,75	2,583	0,796
101,2	-11,084	0,29	25,192	-1,48	2,514	0,788
94,5	-14,766	0,23	26,048	-1,67	2,567	0,806
90,5	-12,219	0,25	24,519	-1,56	2,590	0,797



ce qui revient à dire

$$n \Delta H_{T_2}^0(\text{AlH}_3x) = \frac{Q_2}{1-x}$$

Dans le Tableau 2 nous avons rassemblé les résultats expérimentaux. Dans la dernière colonne figure l'enthalpie de fusion de l'indium qui sert de témoin. Elle est calculée d'après les résultats obtenus lors de l'expérience comme pour AlH_3x .

La température moyenne de la réaction (1) est 80°C tandis que celle de la réaction (2) est 110°C (au lieu de 130°C pour AlH_3x seul). D'après les fonctions thermodynamiques de AlH_3x

$$\Delta H_{353}^c(\text{AlH}_3x) = 2,390 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Les résultats des mesures de la transition sont assez dispersés puisque nous trouvons $\Delta H_{353}^a(\text{tr}) = -1,6 \pm 0,15 \text{ kcal mol}^{-1}$. Au contraire pour la décomposition de AlH_3x nous trouvons $\Delta H_{353}^a(\text{AlH}_3x) = 2,56 \pm 0,035 \text{ kcal mol}^{-1}$. D'après l'enthalpie de formation de AlH_3x déterminée précédemment nous aurions dû trouver $\Delta H_{353}^a(\text{AlH}_3x) = 2,585 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Si nous admettons que $\Delta H_{353}^a(\text{tr}) \approx \Delta H_{298}^a(\text{tr})$ nous aurons pour l'enthalpie de formation de $\text{AlH}_{3,7}$, $\Delta H_f \text{AlH}_{3,7} = -0,43 \pm 0,15 \text{ kcal mol}^{-1}$.

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons déterminé les enthalpies de formation de deux formes cristallines de AlH_3 . En ce qui concerne $\text{AlH}_{3,7}$ la transition observée accompagnée d'une décomposition nous semble correspondre au passage de la forme alanate à la forme hydrure. En effet dans cette hypothèse l'effet exothermique correspond à la réaction



puis l'effet endothermique à la décomposition de la forme x suivant



Ceci est confirmé par le dégagement d'hydrogène simultané observé pendant la réaction (1). D'autre part la comparaison des dégagements gazeux conduit à des rapports voisins de 3 entre celui produit par (2) et celui produit par (1).

L'entropie S_{298}^0 de $\text{AlH}_{3,7}$ peut être évaluée à partir de celle de AlH_3x : $S_{298}^0(\text{AlH}_{3,7}) = S_{298}^0(\text{AlH}_3x) + 1600/(273 + 80) = 11,7 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Soit pour la réaction de décomposition de $\text{AlH}_{3,7}$ à 298 K $\Delta G_{298}^0 = -12,05 \text{ kcal}$, $P_{\text{H}_2} \approx 8 \cdot 10^5 \text{ atm}$; et pour AlH_3x $\Delta G_{298}^0 = -11,11 \text{ kcal}$, $P_{\text{H}_2} \approx 2,7 \cdot 10^5 \text{ atm}$.

Ces deux produits sont donc métastables à température ambiante et il est clair

qu'ils tendront à se décomposer spontanément en leurs éléments, en fonction de leur cinétique de décomposition qui pourrait être modifiée par des impuretés convenables.

REMERCIEMENTS

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 Moyen d'Essai. Nous remercions bien vivement cet organisme de l'aide qu'il nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. C. Ashby, J. P. Sanders, P. Claudy et R. D. Schwartz, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2860.
- 2 E. C. Ashby, J. P. Sanders, P. Claudy et R. D. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6485.
- 3 J. Bousquet, P. Claudy, J. Etienne, G. Turck et B. Bonnetot, *Brevet* No. 7.319.392 (1973).
- 4 F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover et K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 9.
- 5 G. C. Sinke, L. C. Walker, F. L. Oetting et D. R. Stull, *J. Chem. Phys.*, 47 (8) (1967) 2759.
- 6 E. P. Kirpichev, Y. C. Rubstov et G. B. Manchis, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45(6) (1969) 860.
- 7 C. E. Messer, *Nucl. Sci. Abstr.* 14, Abstr. No. 15 627 (156).
- 8 P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 189.
- 9 P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 199.
- 10 J.A.N.A.F., *Thermochemical Tables*, 2nd edn., NS RDS-NBS 37, 1971.
- 11 P. Claudy, B. Bonnetot et J. M. Letoffe, *J. Therm. Anal.*, à paraître.
- 12 P. Claudy, B. Bonnetot, J. Etienne et G. Turck, *J. Therm. Anal.*, 8 (2) (1975) 255-263.