

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DU TETRAHYDROALUMINATE DE SODIUM NaAlH_4 ET DE L'HEXAHYDROALUMINATE DE SODIUM Na_3AlH_6 DE 298 A 600 K

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

*Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A. associé au C.N.R.S., No. 116
I.N.S.A., 20 Avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 22 octobre 1979)

ABSTRACT

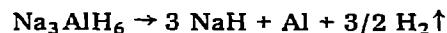
The thermal behaviour of NaAlH_4 and Na_3AlH_6 has been studied by means of thermogravimetry and differential scanning calorimetry in the range 298–600 K. For NaAlH_4 , the melting point, the enthalpy of melting (ΔH_m) and the entropy of melting (ΔS_m) have been determined. At $T = 453.8$ K, $\Delta H_m = 23225 \pm 860$ J mole⁻¹ and $\Delta S_m = 51.15$ J mole⁻¹ K⁻¹.

The thermal decomposition into Na_3AlH_6



starts at about 480 K. The enthalpy of this reaction is very low. Na_3AlH_6 has a phase transition at 525 K with $\Delta H_{\text{trans}} = 3600$ J mole⁻¹.

The thermal decomposition of Na_3AlH_6



starts at 495 K. The enthalpy of decomposition has been determined as $\Delta H_{530}^0 = 41450 \pm 1250$ J mole⁻¹.

RESUME

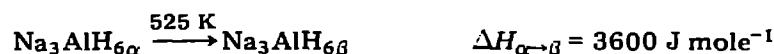
Le comportement thermique de NaAlH_4 et Na_3AlH_6 a été étudié par TG et ACD de 298 à 600 K.

NaAlH_4 fond à 453,8 K. L'enthalpie de fusion et l'incrément d'entropie correspondant ont été déterminés: $\Delta H_{\text{fus}} = 23225 \pm 860$ J mole⁻¹ et $\Delta S_{\text{fus}} = 51,15$ J mole⁻¹ K⁻¹.

La décomposition en Na_3AlH_6 débute vers 480 K suivant



L'enthalpie de décomposition est très faible. Puis une transition de Na_3AlH_6 est observée à 525 K.



Na_3AlH_6 se décompose à partir de 495 K. L'enthalpie de décomposition a été déterminée.



INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude thermique et thermodynamique des différents tétra- et hexahydroaluminates des éléments de la première période, le comportement thermique de NaAlH_4 et de Na_3AlH_6 a été étudié de 298 à 600° K par analyse thermogravimétrique et analyse calorimétrique différentielle. En effet, une étude bibliographique montre de nombreuses contradictions quant à la stabilité thermique de ces produits. Les études effectuées par analyse thermique différentielle par Dymova et al. [1] et Semenenko et coll. [2,7] ne concordent pas quant aux effets thermiques observés ainsi qu'à l'interprétation qui en est donnée. Il en est de même des travaux de Ashby et al. [3,6], Gavrilenko et al. [4], Dymova et Bakum [5] et Mamula et Hanslick [8].

Nous avons donc repris l'étude du comportement thermique de ces 2 composés dans le cadre d'une recherche d'un cycle de stockage de l'hydrogène, NaAlH_4 et Na_3AlH_6 étant les hydrures d'éléments légers présentant l'aptitude la plus grande pour cette utilisation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Conditions opératoires

L'ensemble des manipulations (préparation, prélèvements, pesées) s'effectue en boîte à gants sous atmosphère d'argon constamment recyclé et purifié par un dispositif déjà décrit [9].

Les solvants (toluène, tétrahydrofur Merck) sont placés sur des tamis moléculaires de 4 Å préalablement déshydratés sous pression très réduite (10^{-2} torr) à 600 K pendant 24 h.

NaAlH_4 (Alpha Ventron Metal Hydrides Division) est dissous dans le tétrahydrofur. La solution obtenue après agitation durant quelques heures est filtrée, évaporée. Le produit récupéré est ensuite séché à 370 K sous pression réduite (10^{-2} torr) pendant 12 h. La pureté est d'environ 99,5%.

Na_3AlH_6 est préparé en utilisant la méthode décrite par Chini et al. [10]:



NaAlH_4 (6,212 g) est placé avec NaH (Ventron Metal Hydride) dans 500 cm^3 de toluène. 2 cm^3 de triéthylaluminium sont additionnés et le mélange est chauffé à reflux total pendant 8 h tout en maintenant une agitation vigoureuse. Na_3AlH_6 formé est ensuite filtré, lavé avec du THF pour éliminer les traces de NaAlH_4 , puis séché sous pression réduite (10^{-2} torr) à température ambiante pendant 12 h.

La pureté est d'environ 98%, l'impureté principale étant Na_2O contenu dans l'hydrure de sodium NaH.

Analyse

L'hydrogène est dosé au moyen d'une pompe Toepler Ury, le produit étant décomposé par action du méthanol. Le mode opératoire a déjà été décrit [11].

Le sodium est dosé par spectrophotométrie de flamme (Eppendorf).

Les diagrammes de diffraction X sont réalisés à l'aide d'un générateur Philips PW 1120 (radiation K_{α} du cuivre, chambre cylindrique Debye Scherrer de 360 mm), l'échantillon étant placé sous argon dans un capillaire en verre (ϕ 0.5 mm) puis scellé.

Appareillage

(a) L'analyse thermogravimétrique est effectuée au moyen d'une microbalance électrodyne MTB 10 Setaram munie d'une rampe de microsublimation pour l'analyse des gaz émis [11] et fonctionnant sous vide.

Les vitesses de chauffe ont varié de 0,5 à 2 K min⁻¹ pour des masses de produit de 10 à 20 mg. Les thermolyses sont arrêtées avec l'ultime stade de la décomposition afin de ne pas libérer le sodium métallique dont la vaporisation fausserait les bilans pondéraux.

Le type de nacelle utilisé ainsi que le dispositif d'introduction a déjà été décrit [12].

(b) L'analyse calorimétrique différentielle a été conduite au moyen d'un appareil Mettler TA 2000 B fonctionnant de 100 K à 800 K et qui permet une exploitation quantitative des phénomènes thermiques observés. Les échantillons pesés et prélèvements sont placés dans des nacelles en aluminium qui sont ensuite serties en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le couvercle de chaque nacelle est percé d'un orifice de quelques dixièmes de mm pour permettre le dégagement de gaz émis lors de la thermolyse. Le gaz de balayage utilisé est de l'argon. Les masses de produits ont varié de 2 à 10 mg, les vitesses de chauffe de 2 à 5 K min⁻¹.

ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

NaAlH₄

La Fig. 1 regroupe 2 manipulations effectuées à 0,5 et 2 K min⁻¹.

Vers 380–390 K une légère perte de poids (environ 2–3%) peut se produire avec un dégagement gazeux. Puis la décomposition de l'alanate de sodium a lieu.

L'interprétation est difficile, car la variation très importante de la pression au cours de la thermolyse perturbe la mesure de la perte de poids par la combinaison de plusieurs effets: poussée d'Archimède sur la nacelle, effet de réaction dû dégagement gazeux et fluidisation du produit.

L'extrapolation à vitesse nulle de la température de début de la thermolyse de l'alanate de sodium a été menée en se référant au dégagement gazeux d'hydrogène et conduit à environ 460 K.

L'interprétation des courbes thermopondérales de la thermolyse de l'alanate de sodium ne nous a pas permis de fixer un schéma certain de décomposition. Les divers stades observés sont beaucoup moins nets que ceux obtenus lors de la thermolyse de l'alanate de lithium.

Une étude statique a été entreprise pour vérifier qu'il se décomposait

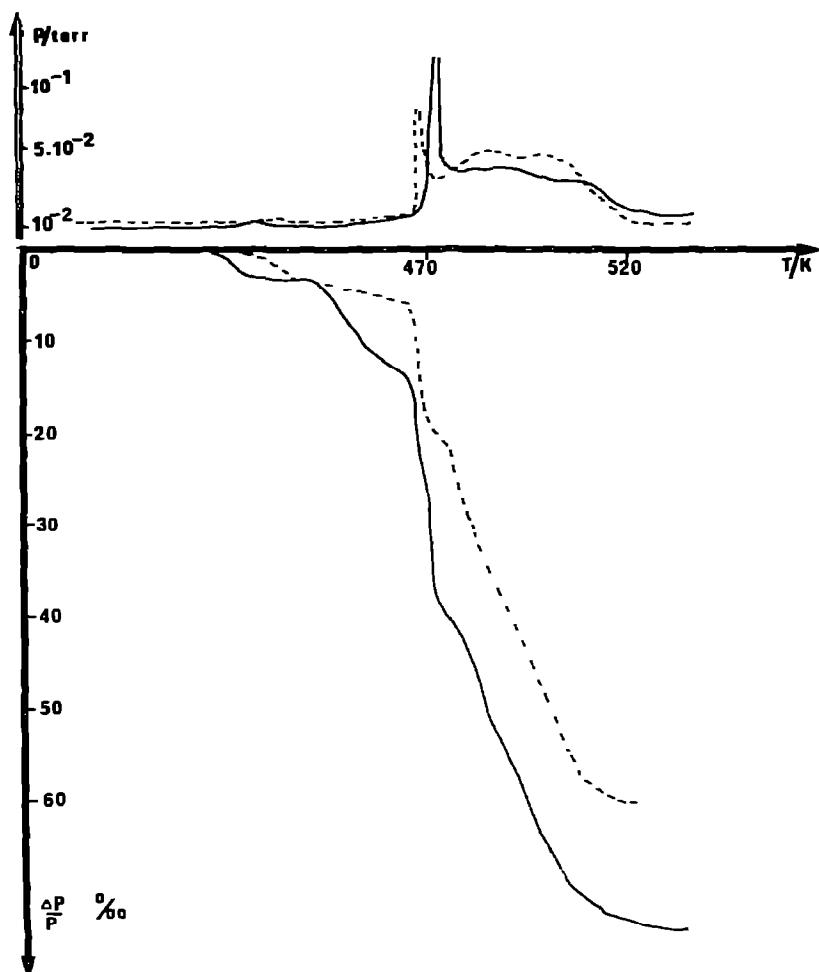


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques de NaAlH_4 à vitesse de chauffe variable mass d'échantillon 10 mg. —, 2 K min^{-1} ; ---, $0,5 \text{ K min}^{-1}$.

lentement à température ambiante et pour ce faire, nous avons réalisé un nouveau montage.

Une nacelle en nickel contenant 4 g d'alanate de sodium purifié est placée dans une petite enceinte reliée à un manomètre à mercure. Après dégazage de la nacelle sous une pression de 10^{-2} torr à une température de 420 K et du mercure de manomètre par une légère ébullition, l'ensemble est scellé sous vide. Au bout de plusieurs années, la pression au-dessus de la nacelle s'élève de quelques millimètres. L'alanate de sodium semble donc se décomposer beaucoup plus lentement à température ambiante que l'alanate de lithium et tendre vers une pression d'équilibre.

Na_3AlH_6

La courbe obtenue par l'analyse thermogravimétrique de Na_3AlH_6 est représentée Fig. 2.

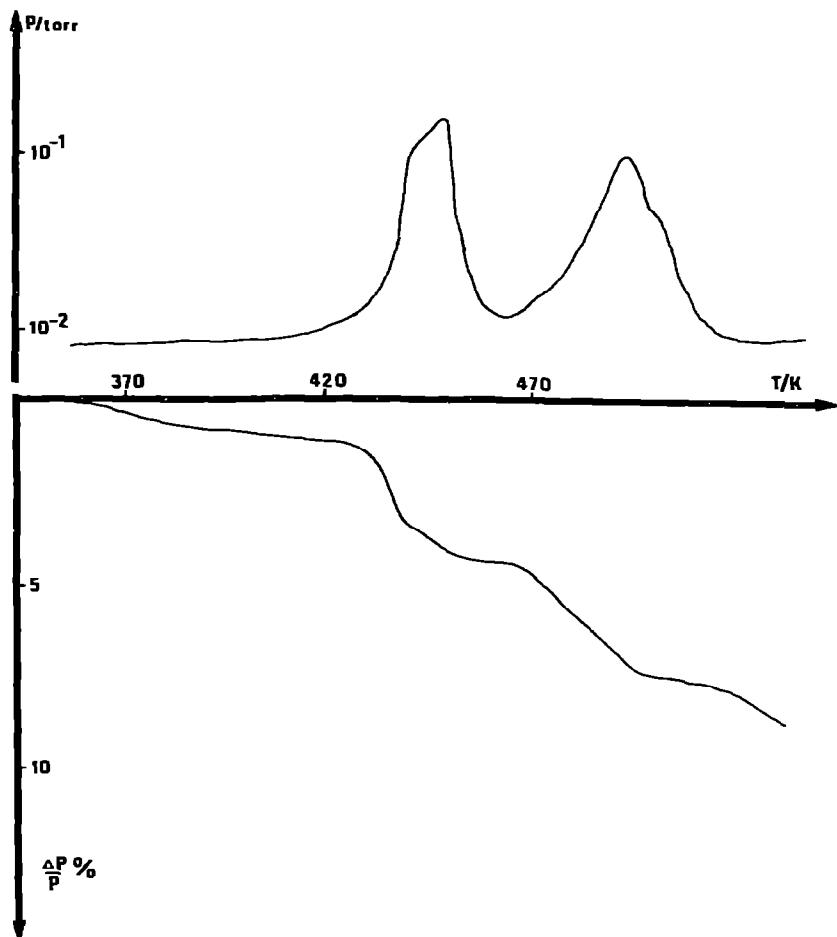


Fig. 2. Courbe thermogravimétrique de Na_3AlH_6 . Vitesse de chauffe 2 K min^{-1} ; masse d'échantillon 11,0 mg.

La thermolyse débute vers 480–490 K sous une pression de 10^{-2} torr. La décomposition de NaH débute dès que tout l'hexahydroaluminat est décomposé et la perte de poids correspondante est décelable vers 560–570 K. Puis la vaporisation du sodium est observée.

Une petite quantité de NaAlH_4 est parfois décelable à partir de l'enregistrement de pression dynamique de décomposition. Son pourcentage n'excède pas 1–2%. Il est éliminé par un lavage supplémentaire avec du tétrahydrofurane. Il semble bien que le schéma de décomposition de Na_3AlH_6 soit le suivant:



ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE

L'exploitation quantitative des effets thermiques nécessitent un traitement du signal calorimétrique et l'étalonnage du calorimètre proprement dit.

Traitement du signal

Le calorimètre fournit un signal électrique U proportionnel au flux de chaleur. Il faut donc intégrer cette mesure par rapport au temps pour obtenir la quantité de chaleur.

Pour ce faire, nous utilisons: soit un intégrateur analogique déjà décrit [15], soit une exploitation numérique du signal en utilisant la méthode des trapèzes selon:

$$S = \sum_1^n \frac{U_i + U_{(i+1)}}{2} (t_{i+1} - t_i) = \sum_1^n S_i$$

où U_i = tension à t_i et U_{i+1} = tension à t_{i+1} . Ce calcul est effectué directement au moyen d'un ordinateur Texas SR 60.

Étalonnage du calorimètre

La constante d'étalonnage du calorimètre $K = W/S$ varie en fonction de la température. Il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage. Pour ce faire, nous utilisons la fusion de corps purs dont l'enthalpie est bien connue, un étalonnage par effet Joule étant de par la conception de l'appareil délicat à réaliser.

La vitesse de chauffe a varié de 0,2 à 2 K min⁻¹, le balayage d'argon ayant un débit de 2 l h⁻¹. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 où $K_1 = Q(\text{mJ})/l$ intégrateur (mm) et $K_2 = Q(\text{J})/S$ calculateur (Vs). Les résultats sont représentés Fig. 3. La dispersion des points obtenus en utilisant l'inté-

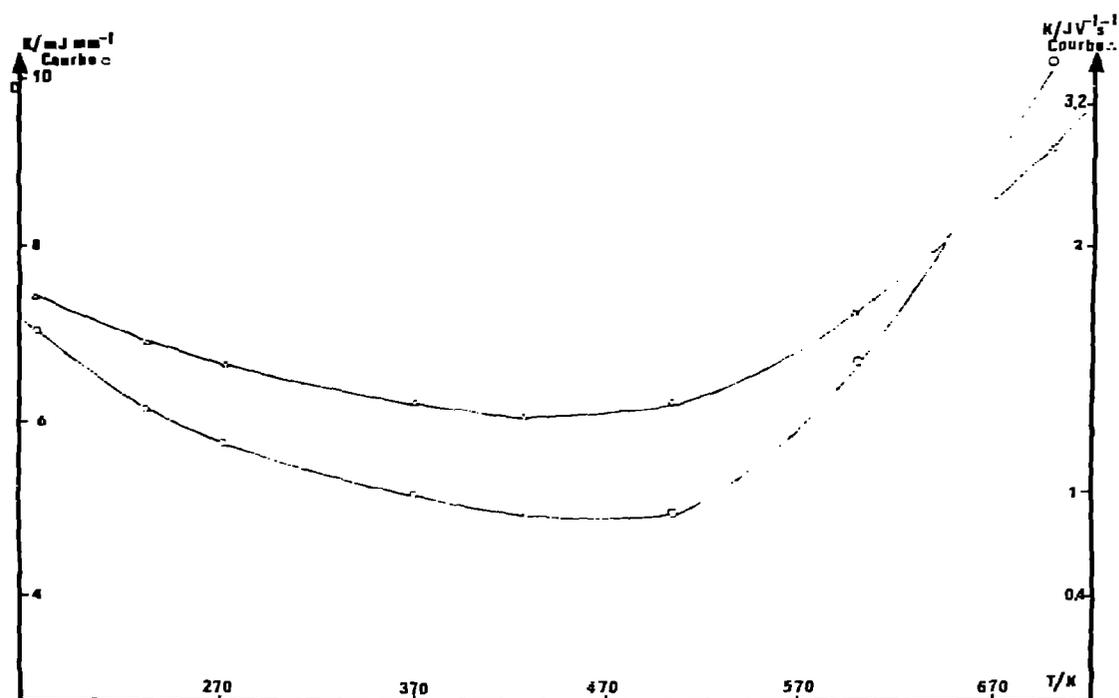


Fig. 3. Etalonnage du calorimètre.

TABLEAU 1
Etalonnage du calorimètre

Produit	Masse (mg)	ΔH_{fus} (J mole ⁻¹)	T_{fusion} (K)		K_1 (mJ mm ⁻¹)	K_2 (J V ⁻¹ s ⁻¹)
			Réf. 13	Trouvée		
Toluène	6,85	6612 ^a	178,15	178,65	7,031	2,091
Hg	76,24	2331 ^a	234,35	234,5	6,166	1,854
H ₂ O	18,10	6010 ^a	273,15	273,65	5,801	1,740
Na	20,3	2595 ^a	371,15	371,35	5,146	1,516
In	92,78	3352 ^b	429,45	429,75	4,901	1,474
Sn	27,97	7370 ^b	504,85	505,35	4,951	1,510
Pb	33,89	4930 ^b	601,05	601,15	6,704	2,014
Zn	24,26	7386 ^c	692,55	692,2	10,157	2,942

^a Réf. 13. ^b Réf. 15. ^c Réf. 14.

grateur est plus grande que celle correspondant aux valeurs obtenues. Un lissage selon la méthode des moindres carrés permet d'obtenir $K = f(T)$.

Vérification de l'étalonnage

Afin de vérifier la validité de l'étalonnage, 2 nacelles contenant respectivement 134,56 mg et 73,23 mg d'indium ont été utilisées.

Pour le calcul des quantités de chaleur, l'énergie est calculée suivant $W = \sum K(T) S_i$.

Dans le calculateur (Texas SR 60) sont introduites la fonction $K = f(T)$, la vitesse de chauffe, l'heure initiale, l'intervalle de temps constant entre chaque mesure puis chaque valeur U expérimentale.

A chaque valeur U est recalculée $K(T)$, l'élément de surface correspondant puis la somme $\sum K(T) S_i$.

En cas de dérive de la ligne de base, la fonction $U_d = f(t)$ la représentant est introduite à la fin du calcul. Le calculateur recalcule alors chaque point d'où la connaissance de l'énergie mise en jeu.

Pour l'indium nous avons obtenu respectivement $\Delta H_{\text{fusion}} = 3337$ J mole⁻¹ et 3374 J mole⁻¹ en bon accord avec la littérature $\Delta H_{\text{fusion}} = 3352$ J mole⁻¹ [15].

L'incertitude des résultats avec l'intégrateur analogique peut être évaluée à 5%. En revanche l'utilisation du calculateur permet raisonnablement d'envisager une incertitude de 2%.

Comportement thermique de NaAlH₄

La courbe ACD obtenue est représenté Fig. 4. Quatre pics apparaissent nettement, tous endothermiques.

(a) Le pic no. 1 correspond à un effet thermique important et l'étude montre la parfaite réversibilité de ce phénomène. Lors de la descente en température un important retard (20–30 K) est observé.

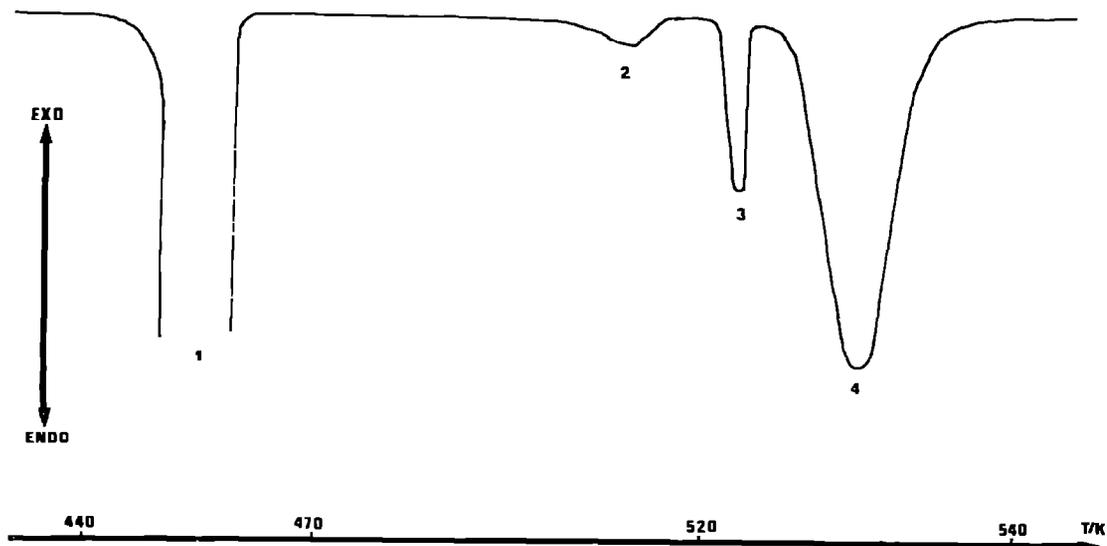


Fig. 4. Courbe ACD de NaAlH_4 . Vitesse de chauffe 2 K min^{-1} ; masse d'échantillon $5,25 \text{ mg}$.

Ceci laisse supposer que cette transition est une fusion-cristallisation. Une confirmation a été apportée en chauffant à 465 K dans une nacelle en acier inoxydable 1 g environ de NaAlH_4 . Il y a effectivement fusion observée visuellement.

Trois échantillons ont été utilisés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Soit finalement $\Delta H_{\text{fusion}} = 23225 + 860 \text{ J mole}^{-1}$. La mesure et l'erreur l'affectant correspondent respectivement à la moyenne \bar{X} et à l'écart type δ calculés d'après:

$$\bar{X} = \sum_0^N \frac{x_i}{N} \quad \delta^2 = \sum_0^N \frac{x_i^2 - N\bar{X}^2}{N-1}$$

TABLEAU 2

Enthalpies de fusion et de cristallisation de NaAlH_4

Masse de produit (mg)	ΔH_{fusion} (J mole^{-1})	$-\Delta H_{\text{cristallisation}}$ (J mole^{-1})
4,80	23 350	23 895
	23 860	23 432
	23 555	23 085
8,50	24 690	22 580
	23 530	
5,85	22 760	

Le calcul de la température de fusion ainsi que le pourcentage molaire d'impuretés X sont effectués en utilisant la méthode de Skau modifiée [16]: T de fusion = 453,85 K et X varie de 0,3 à 0,6% suivant les échantillons. D'où l'incrément d'entropie $\Delta S = 51,15 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La valeur de l'enthalpie de fusion trouvée diffère de celle proposée par Semenenko et coll. [2] $\Delta H_{\text{fusion}} = 62,7 \pm 12,5 \text{ KJ}$.

Remarque: Il arrive qu'un effet exothermique se manifeste au début du pic de fusion et ce, de façon aléatoire. Il est probable qu'il s'agit d'une oxydation de l'alanate provoquée par l'ouverture du cycle du THF fixé à la périphérie des cristaux. Cette hypothèse a été également formulée par Block et Gray [17] pour LiAlH_4 .

(b) Le pic no. 2 de faible amplitude est plus difficile à interpréter. Cet effet débute à 490 K et présente un caractère irréversible. En effet après un cycle de chauffage—refroidissement à 2 K min^{-1} , la température finale atteinte étant 540 K, au cours du chauffage suivant, également effectué à 2 K min^{-1} , le pic no. 1 dû à la fusion de NaAlH_4 ainsi que le pic no. 2 n'apparaissent plus. Il pourrait donc sembler que l'effet considéré corresponde à la décomposition de NaAlH_4 en Na_3AlH_6 . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons, sur un nouvel échantillon, effectué un chauffage à 2 K min^{-1} jusqu'à 520 K, l'effet no. 2 étant terminé. Après refroidissement à 5 K min^{-1} jusqu'à 400 K puis chauffage à 2 K min^{-1} le pic no. 1 apparaît confirmant la présence de NaAlH_4 non décomposé (environ 15%) mais le pic no. 2 est absent.

Donc il est clair que cet effet thermique n'est par attribuable à la décomposition de NaAlH_4 , laquelle est pratiquement athermique. D'autre part, l'étude quantitative du phénomène n'est pas possible car souvent un autre effet examiné par ailleurs y est inclus.

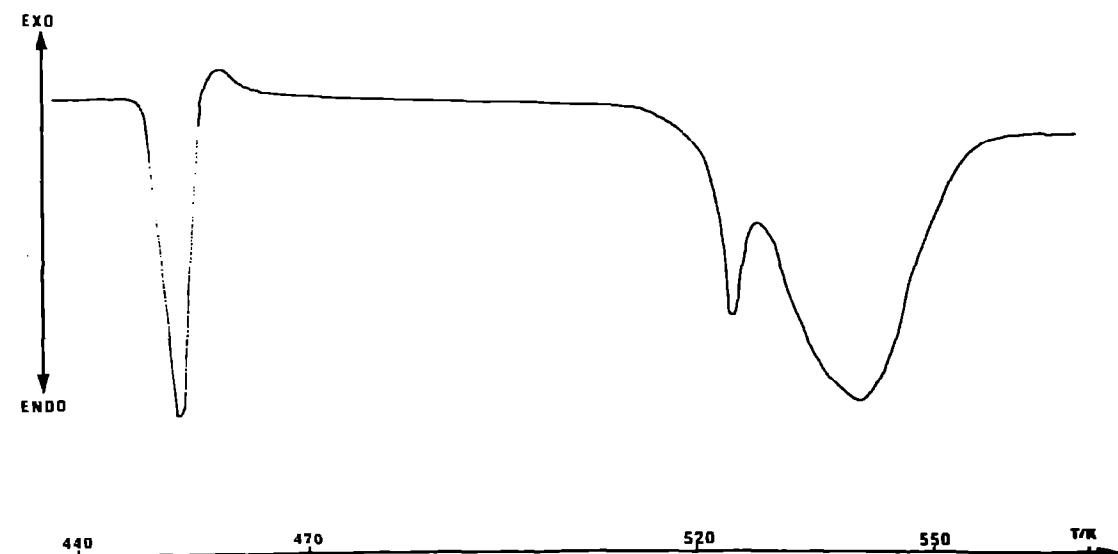


Fig. 5. Courbe ACD d'un mélange équimoléculaire Na_3AlH_6 - NaAlH_4 . Vitesse de chauffe 2 K min^{-1} ; masse d'échantillon 4,99 mg.

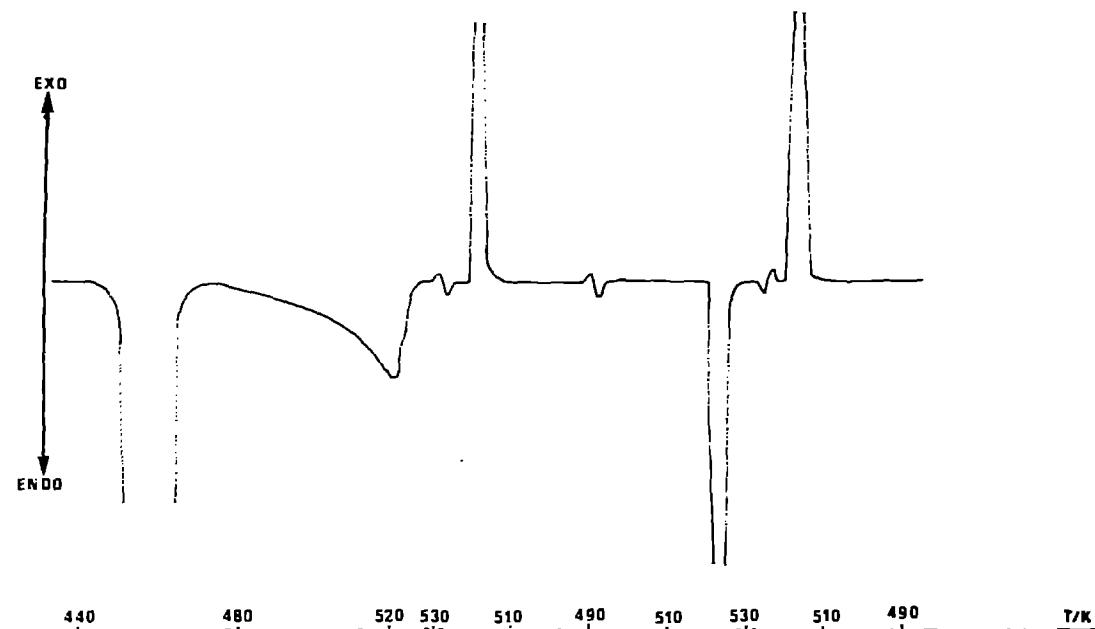


Fig. 6. Etude de la réversibilité de la transition de Na_3AlH_6 formé par thermolyse in situ de NaAlH_4 . Masse de NaAlH_4 6,72 mg; vitesse de chauffe $\pm 5 \text{ K min}^{-1}$.

Enfin nous avons effectué un mélange intime de NaAlH_4 et Na_3AlH_6 dans le rapport molaire 1. Dans l'hypothèse où l'effet observé correspondrait à une dissolution de Na_3AlH_6 dès fusion de NaAlH_4 devrait influencer sur le pic no. 2.

En effectuant une montée de température (Fig. 5) sur ce mélange, seule une dérive lente endothermique est observée jusqu'à apparition des effets 3 et 4. Il semble donc bien que la dissolution de Na_3AlH_6 dans NaAlH_4 liquide soit responsable de l'effet thermique no. 2.

(c) Le pic no. 3 débute de façon très reproductible à 525 K et est réversible (Fig. 6). Il ne peut donc s'agir d'une décomposition. L'absence de recalescence au refroidissement semble exclure la possibilité d'une fusion. Une transition cristalline de Na_3AlH_6 est envisageable. L'étude par diffraction X ne peut être effectuée car ce phénomène se situe au voisinage de la décomposition comme cela a été déjà observé pour LiAlH_4 [18]. Au cours des cycles chauffage—refroidissement (température finale atteinte: 530 K), l'enthalpie de cette transition augmente, ce qui confirme bien que la totalité de NaAlH_4 n'est pas décomposée au cours de 1er chauffage et que la masse de Na_3AlH_6 formé augmente au cours des cycles.

Cependant au bout de 3 cycles, Na_3AlH_6 commence à se décomposer et l'exploitation quantitative n'est plus possible. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Soit finalement en considérant les valeurs les plus élevées: $\Delta H_{\text{transition}} = 3600 \text{ J mole}^{-1}$ pour $T = 525 \text{ K}$. Le faible incrément d'entropie $\Delta S_{\text{trans}} = 6,85 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ confirme bien l'hypothèse d'une transition cristalline.

TABLEAU 3
Enthalpie de transition de NaAlH_4

Masse de NaAlH_4 (mg)	ΔH_{trans} (J mole^{-1})
5,85	3215
	3340
7,84	3510
	3620
6,93	3370
6,72	2630
	3105
	4065

Il est à remarquer que l'effet no. 2 s'étale plus ou moins (de 490 à 510—535 K). Il arrive donc que le pic no. 3 se trouve intégré dans l'effet no. 2 (Fig. 7).

(d) Le pic no. 4 débute à 540 K à la 1ère montée de température. Il correspond à la décomposition de Na_3AlH_6 suivant



Si la température finale atteinte à la lère montée est d'environ 550 K, au cours des cycles suivants, la température de début de décomposition s'abaisse jusqu'à 510 K.

D'autre part, l'utilisation d'une vitesse de chauffe plus rapide de 5 à 10

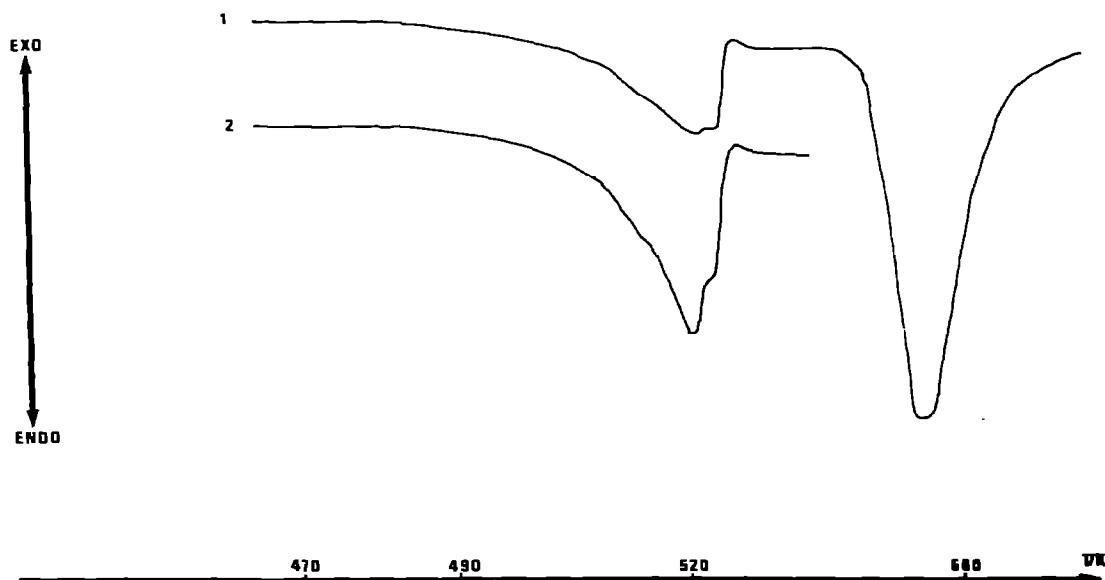


Fig. 7. Courbe ACD de NaAlH_4 . Vitesse de chauffe 2 K min^{-1} ; masse d'échantillon (1) 2,93 mg, (2) 6,85 mg.

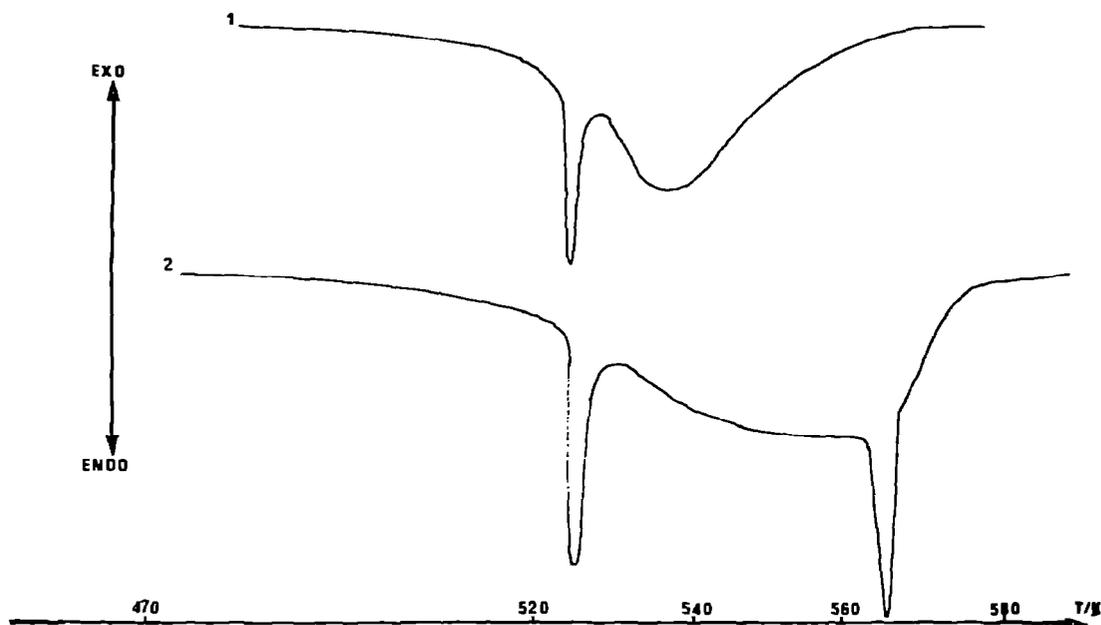


Fig. 8. Courbe ACD de Na_3AlH_6 obtenu in situ par thermolyse de NaAlH_4 . (1) Masse d'échantillon 6,85 mg; vitesse de chauffe 2 K min^{-1} . (2) Masse d'échantillon 7,5 mg; vitesse de chauffe 5 K min^{-1} .

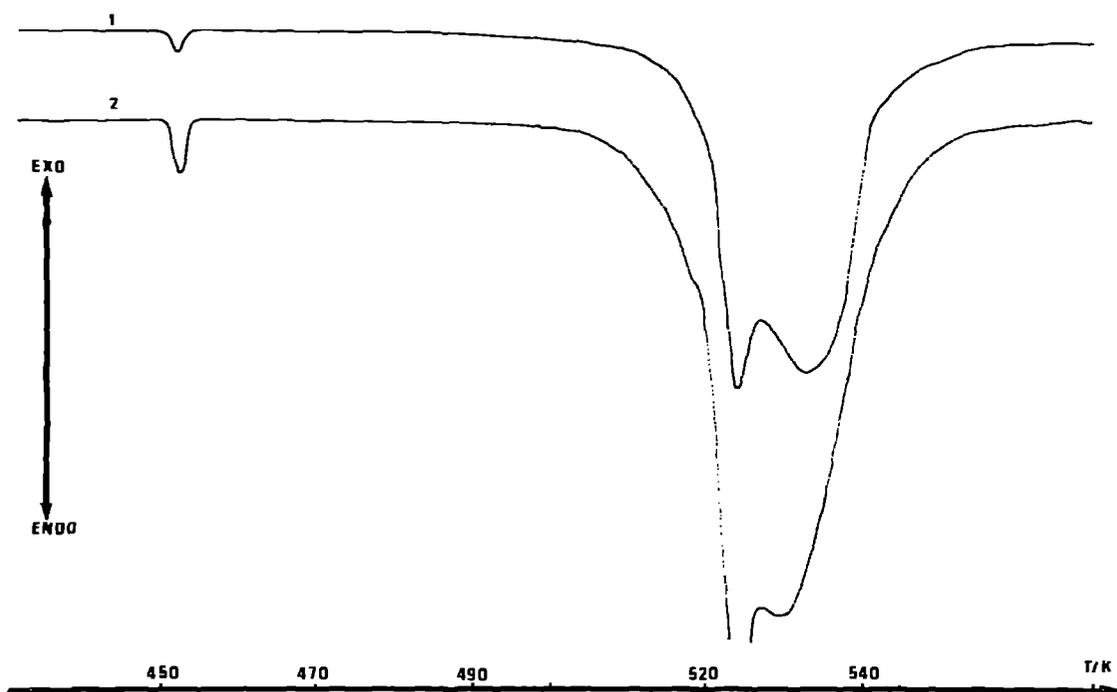


Fig. 9. Courbe ACD de Na_3AlH_6 . Vitesse de chauffe 2 K min^{-1} ; masse de produit (1) 5,90 mg, (2) 10,66 mg.

TABLEAU 4
Enthalpie de décomposition de Na_3AlH_6

Masse Na_3AlH_6 (mg)	ΔH (J mole ⁻¹)	
	Intégrateur	Calculateur
5,9	44 235	
10,55	26 800	45 530
14,13	45 115	
5,88	44 400	45 530
6,80	43 630	44 610

K min⁻¹ permet de mettre en évidence un effet supplémentaire à 568 K (Fig. 8). En effet, la décomposition dans ce cas n'est pas encore terminée. Il pourrait s'agir de la fusion de Na_3AlH_6 mais aucune vérification n'est possible ici.

L'étude quantitative de la décomposition de Na_3AlH_6 est faite par ailleurs.

Comportement thermique de Na_3AlH_6

Le thermogramme obtenu est représenté Fig. 9. La décomposition débute vers 495 K soit à une température plus basse que celle observé pour la décomposition de Na_3AlH_6 formé par thermolyse de NaAlH_4 . Deux pics endothermiques apparaissent mais seul l'effet global est mesurable.

Le 1er pic correspond à la transition observée lors de l'étude précédente sur NaAlH_4 à 525 K.

Le 2ème pic est dû à la décomposition de Na_3AlH_6 . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

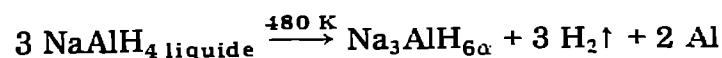
D'où finalement: $\Delta H = 45050 \pm 1250$ J mole⁻¹.

La température moyenne de décomposition a été prise égale à 530 K. Compte tenu de la valeur de l'enthalpie de transition calculée précédemment, nous obtenons $\Delta H_{330}^0 = 41450$ J mole⁻¹. L'effet thermique observé vers 450 K est dû à la fusion de traces de NaAlH_4 présentes dans l'échantillon.

CONCLUSION

Par analyse thermogravimétrique sous vide dynamique, l'étude de NaAlH_4 et Na_3AlH_6 est pauvre en renseignements sur les schémas de décomposition suivis, les différentes étapes n'étant pas nettement séparées.

En revanche en opérant par analyse calorimétrique différentielle à pression atmosphérique, le comportement thermique a pu être précisé. Pour NaAlH_4 (a) à 454 K le composé fond avec $\Delta H_{\text{fus}} = 23225 \pm 860$ J mole⁻¹ et $\Delta S_{\text{fus}} = 51,15$ mole⁻¹ K⁻¹, (b) la décomposition en Na_3AlH_6 débute de façon appréciable vers 480 K, l'enthalpie étant très faible



(c) à 525 K est observée une transition réversible de Na_3AlH_6 formé:



(d) puis Na_3AlH_6 se décompose selon le schéma:



A 568 K pour des vitesses de chauffe de l'ordre de 5 K min^{-1} est observé un effet endothermique. Il peut s'agir de la fusion de Na_3AlH_6 non décomposé dans les conditions de manipulation. Cependant aucune étude de la réversibilité n'a pu être effectuée. De même aucune caractérisation de phase par diffraction X n'est possible.

Pour Na_3AlH_6 préparé par union de NaAlH_4 et NaH dans le xylène, le schéma est plus simple: à 495 K débute la décomposition



A 525 K apparaît la tension déjà observée. La décomposition est terminée avant 560 K. En conséquence l'effet thermique observé à 568 K lors de l'étude effectuée sur NaAlH_4 ne peut être observé.

L'enthalpie de décomposition est $\Delta H_{530}^0 = 41450 \pm 1250 \text{ J mole}^{-1}$. Enfin l'effet endothermique observé pour NaAlH_4 entre la fusion et la transition de Na_3AlH_6 n'est pas dû à la décomposition de NaAlH_4 en Na_3AlH_6 mais plus probablement à une dissolution de Na_3AlH_6 formé dans NaAlH_4 liquide. D'ailleurs la présence initialement de Na_3AlH_6 dans NaAlH_4 dans un rapport équimoléculaire fait disparaître ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 T.N. Dymova, N.C. Eliseeva et M.S. Selivokhina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 148 (1963) 589.
- 2 V.A. Kuznetsov, N.D. Golubeva et K.N. Semenenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 205 (1972) 589.
- 3 E.C. Ashby et P. Kobetz, Inorg. Chem., 5 (1966) 1615.
- 4 V.V. Gavrilenko, G.A. Egorenko, L.M. Antipin et L.I. Zakharkin, Russ. J. Inorg. Chem., 12 (1967) 317.
- 5 T.N. Dymova et S.I. Bakum, Russ. J. Inorg. Chem., 12 (1969) 3190.
- 6 J.A. Dilts et E.C. Ashby, Inorg. Chem., 11 (1972) 1230.
- 7 V.A. Kuznetsov, N.D. Golubeva et K.N. Semenenko, Russ. J. Inorg. Chem., 19 (1974) 669.
- 8 M. Mamula et T. Hanslick, Collect. Czech. Chem. Commun., 32 (1967) 882.
- 9 J.M. Letoffe, Thèse, Lyon, 1975.
- 10 P. Chini, A. Baradel et C. Vacca, Chim. Ind. (Milan), 6 (1966) 48.
- 11 J. Etienne, Thèse, Lyon, 1976.
- 12 J.J. Choury, Thèse, Lyon, 1966.
- 13 Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, Ohio, 53rd edn., 1972-1973.
- 14 I. Barin et O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- 15 P. Claudy, B. Bonnetot, J.M. Letoffe et G. Turck, Thermochim. Acta, 27 (1978) 189.
- 16 M. Kollmannsberger, Thèse, Lyon, 1979.
- 17 J. Block et P.A. Gray, Inorg. Chem., 4 (1965) 304.
- 18 P. Claudy, B. Bonnetot, J.M. Letoffe et G. Turck, Thermochim. Acta, 27 (1978) 213.