

## DETERMINATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES HYDRURES SIMPLES ET COMPLEXES DE L'ALUMINIUM. IV. ENTHALPIE DE FORMATION DE $\text{LiAlH}_4$ ET $\text{Li}_3\text{AlH}_6$

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

*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  $\text{LiAlH}_4$  and  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  have been measured by means of a scanning Calvet microcalorimeter

$$\text{LiAlH}_4 \Delta H_f = -25,6 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$\text{Li}_3\text{AlH}_6 \Delta H_f = -74,3 \pm 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

The thermal dissociation of  $\text{LiAlH}_4$  has been examined and heat of transition at  $155^\circ\text{C}$  has been determined

$$\Delta H_{\text{Transition}} = 3,49 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

### RÉSUMÉ

Les enthalpies de formation de  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  ont été déterminées au moyen d'un microcalorimètre Calvet:

$$\text{LiAlH}_4 \Delta H_f = -25,6 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1};$$

$$\text{Li}_3\text{AlH}_6 \Delta H_f = -74,3 \pm 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

La décomposition thermique de  $\text{LiAlH}_4$  a été étudiée et l'enthalpie de la transition cristalline observée à  $155^\circ\text{C}$  mesurée

$$\Delta H_{\text{Transition}} = 3,49 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

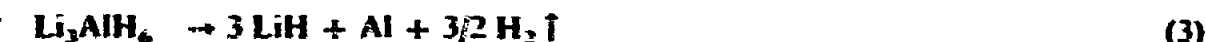
### INTRODUCTION

L'alanate de lithium  $\text{LiAlH}_4$  et l'hexahydroaluminate trilithique  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  sont des produits actuellement bien connus et assez largement utilisés. Les constantes thermodynamiques de ces produits, surtout l'enthalpie de formation, ne sont qu'assez approximatives puisque pour  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$   $-24 < \Delta H_f < -30 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>1</sup> et pour  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$   $-80 < \Delta H_f < -129 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>2</sup>. Les chaleurs spécifiques ont été données dans une publication précédente<sup>3</sup>.

Dans le but d'essayer de préciser les propriétés thermodynamiques de ces produits afin d'en prévoir les conditions optimales de synthèse, nous avons décidé

de mesurer les enthalpies de décomposition à l'aide d'un microcalorimètre Calvet utilisé en montée linéaire de la température.

La décomposition thermique de  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  a été étudiée par de nombreux auteurs. Elle se fait en plusieurs étapes



La somme des 3 premières équations peut s'écrire



La connaissance de  $\Delta H_T^0 \quad (1)$  permettra de remonter à  $\Delta H_f$  de  $\text{LiAlH}_4$  puisque  $\Delta H_f$  ( $\text{LiH}$ ) est connu.

De même pour  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  d'après l'équation<sup>2</sup>



il vient

$$\Delta H_f(\text{Li}_3\text{AlH}_6) = 3 \Delta H_f(\text{LiH}) - \Delta H_T^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Notons que la seule étude quantitative de ces réactions est celle de Block et Gray<sup>5</sup> qui ont effectué ces expériences à l'aide de l'appareil DSCI Perkin-Elmer.

## 1. MATERIEL; PRODUITS

### 1.1 Matériel

Le matériel a été décrit dans une publication précédente ainsi que les méthodes de calcul<sup>4</sup>. Rappelons que les produits sont dans une nacelle contenant un dispositif d'étalonnage électrique.

La mesure de l'effet thermique est effectuée à l'aide d'un microcalorimètre Calvet haute température programmé. Les données, obtenues sous forme numérique, sont exploitées à l'aide d'un ordinateur TEXAS SR 60.

### 1.2 Produits

1.2.1.  $\text{LiAlH}_4$ . Nous utilisons le produit commercial purifié par dissolution dans l'éther, filtration et élimination du solvant sous pression réduite ( $10^{-2}$  Torr) à  $70^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Les analyses chimiques (dosage H, Li, Al) et physiques (diagramme de poudre, TG) ne permettent pas de détecter d'impuretés minérales. La pureté pondérale est au moins 99,5%.

1.2.2.  $Li_3AlH_6$ . Il s'agit d'un produit préparé par nos soins. Nous utilisons la méthode de Chini et al.<sup>6</sup>: réaction de LiH sur  $LiAlH_4$  dans le toluène à chaud en présence de triéthylaluminium. Le produit soumis aux mêmes analyses que précédemment, ne montre pas non plus d'impuretés et sa pureté pondérale est au moins 99%.

## 2. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DE $LiAlH_4$

### 2.1. Influence de la vitesse de chauffe

Plusieurs expériences ont été effectuées à diverses vitesses de montée en température: 50, 40 et 20 °C h<sup>-1</sup>. Les diagrammes sont reportés Fig. 1. Il est évident que

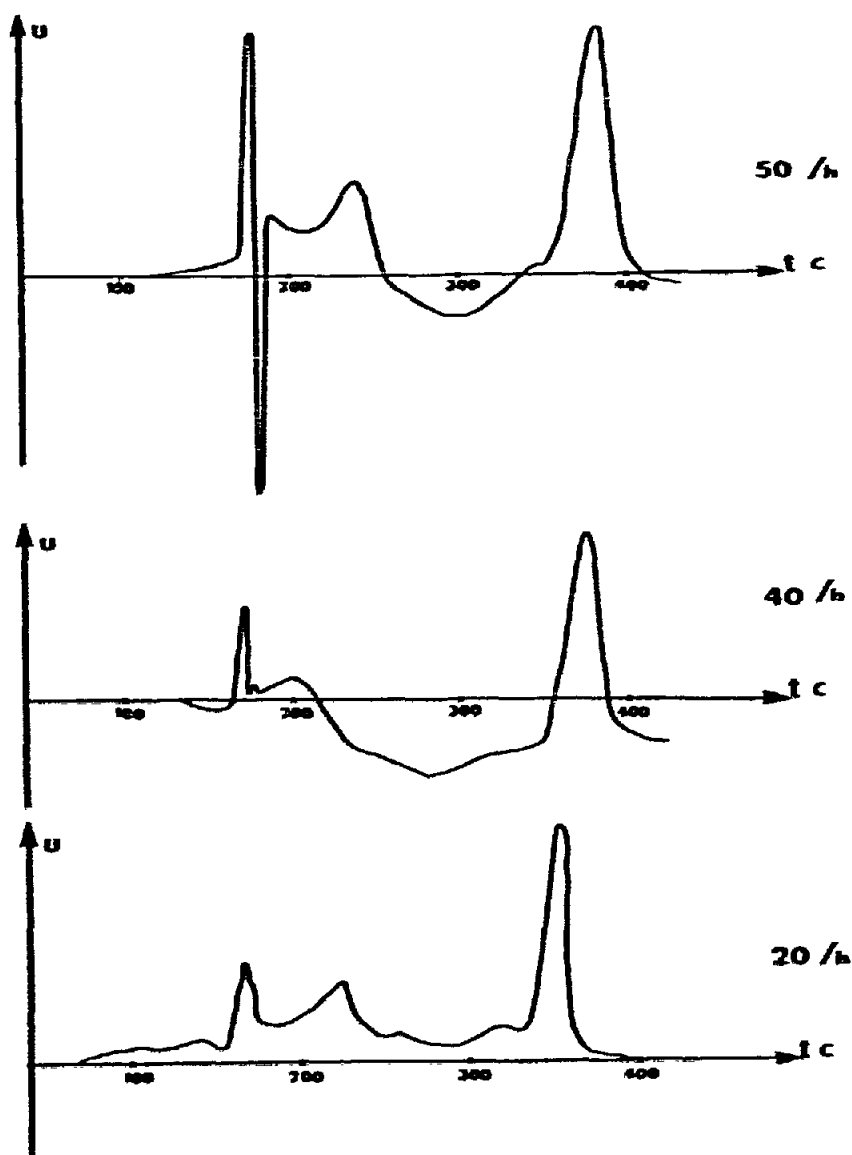


Fig. 1. Thermogrammes de  $LiAlH_4$  à différentes vitesses de chauffe.

la vitesse de programmation influe beaucoup sur la forme de la courbe obtenu puisqu'à  $50^{\circ}\text{C h}^{-1}$ , la première étape de décomposition est clairement résolue en deux stades répondant aux équations (1) et (2). Il n'est toutefois pas possible de recalculer les effets thermiques dues à (1) et (2) séparément. De plus la réaction (3) a déjà débuté. Lorsque la vitesse de chauffe diminue, les réactions (1) et (2) deviennent confondues, sans améliorer pour autant la séparation de l'effet dû à la réaction (3).

Nous utilisons donc pour le calcul de l'effet thermique, les expériences à  $20^{\circ}\text{C h}^{-1}$  et nous mesurons la quantité de chaleur  $\Delta H_T^0$  correspondant à la somme des trois réactions (1), (2) et (3).

## 2.2. Résultats

Le thermogramme est reporté Fig. 2 et les valeurs expérimentales sont données dans le Tableau I.

A partir de l'allure du thermogramme (Fig. 2), nous avons essayé de recalculer la somme des réactions (1) et (2). Pour cela, la partie montante du pic correspondant à l'effet thermique de la réaction (3) est lissé selon une équation du deuxième degré et assimilé à la ligne de base. La valeur obtenue est  $\Delta H_T^0 = 3,36 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

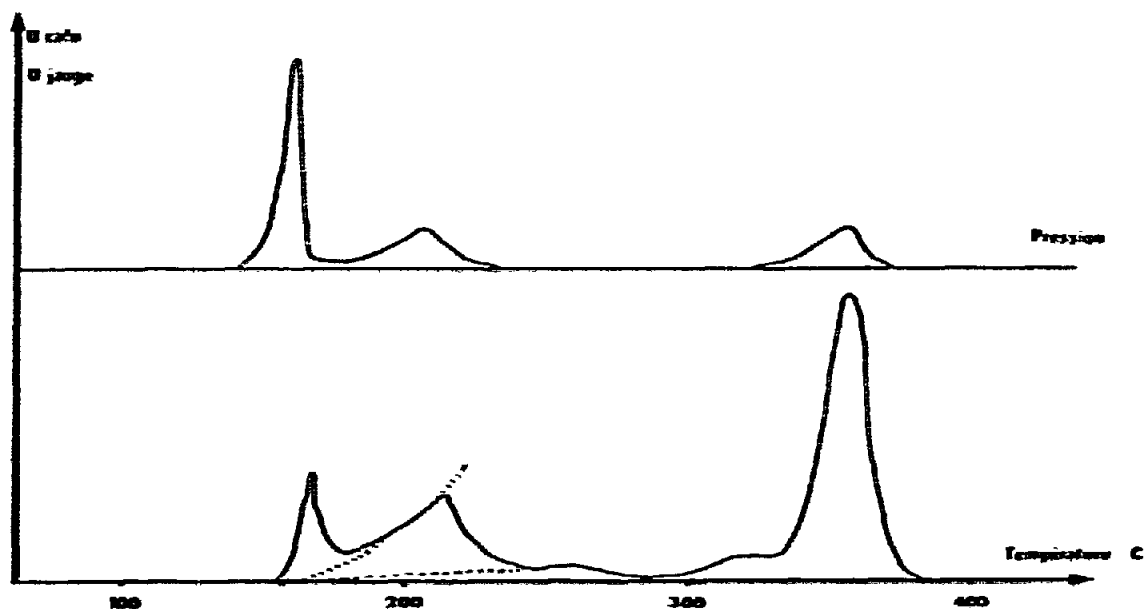


Fig. 2. Thermogramme de  $\text{LiAlH}_4$ .

TABLEAU I

$M \text{ LiAlH}_4$ (mg)	$\Delta H_T^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
39,6	4,41
37	4,44
93,5	4,27

### 2.3. Correction des mesures

La valeur de l'enthalpie mesurée est celle de la réaction à la température où elle a lieu. Nous prenons comme précédemment la température moyenne de l'effet thermique soit  $T_m = 215^\circ\text{C}$ . Il vient donc

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{488}^0 - \int_{298}^{488} \Delta C_p dT$$

Les valeurs des  $C_p$  pour Al, LiH,  $\text{H}_2$  sont issues des tables<sup>7-8</sup> tandis que pour  $\text{LiAlH}_4$ , nous avons pris la valeur mesurée précédemment à 298 K en lui appliquant la même loi de variation avec la température que celle donnée dans les Janaf<sup>8</sup>. Soit

$$C_p \text{ LiAlH}_4 = 16,23 + 17,1 \cdot 10^{-3} T$$

Nous en tirons  $\Delta H_{298}^0 = 3,95 \text{ kcal}$ . L'erreur commise est estimée à 5% de  $\Delta H_{298}^0$  soit  $\pm 0,2 \text{ kcal}$  et en conséquence  $\Delta H_f \text{ LiAlH}_4 = -25,6 \pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

### 2.4. Vérification de l'étalonnage

Au cours d'une expérience la validité de la courbe d'étalonnage a été vérifiée. Pour cela, la sonde platine avec le montage 4 fils décrit précédemment<sup>3</sup> étant en place dans la nacelle, en l'absence d'effet thermique dû au produit, deux étalonnages ont été effectués (Tableau 2).

TABLEAU 2

	T (°C)	W(S)		Écart (%)
		Expérimental	Recalculé	
État 1	86	8,341	8,297	-0,5
État 2	283	12,727	13,002	2

La marge d'erreur choisie sur  $\Delta H_f^0$  est probablement pessimiste, mais paraît raisonnable sur  $\Delta H_{298}^0$  car nous n'avons que peu de moyens pour évaluer l'erreur absolue sur le terme

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT$$

## 3. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DE $\text{Li}_3\text{AlH}_6$

L'influence de la vitesse de chauffe sur la réaction (3) n'est pas importante comme le montre la Fig. 3. Nous avons donc effectué les expériences à  $20^\circ\text{C h}^{-1}$ .

### 3.1. Résultats

Ils figurent dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

$M \text{ Li}_3\text{AlH}_6$ (mg)	$\Delta H$ (kcal)
85,9	7,100
74,2	7,114
73,1	7,260

$\Delta H_{505}^0 = 7,1 \text{ kcal (Bibl. 2)}$ .

La reproductibilité des mesures est meilleure que pour  $\text{LiAlH}_4$ . La température moyenne de la réaction est  $232^\circ\text{C}$

### 3.2. Correction des mesures

Comme précédemment, les capacités calorifiques sont issues de la littérature<sup>7</sup> et la valeur pour  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  est prise constante et égale à  $31,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , d'où

$$\Delta H_r \text{ Li}_3\text{AlH}_6 = 3 \Delta H_r(\text{LiH}) - \Delta H_{505}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\text{et } \Delta H_r \text{ Li}_3\text{AlH}_6 = -74,3 \pm 0,3 \text{ kcal}$$

L'erreur est estimée comme étant de 2% sur  $\Delta H_{505}^0$  et 5% sur le terme

$$\int_{298}^{505} \Delta C_p dT \text{ soit } \pm 0,3 \text{ kcal}$$

## 4. ETUDE DE LA TRANSITION REVERSIBLE DE $\text{LiAlH}_4$

Il s'agit de vérifier la validité de l'équation (1) et de déterminer l'enthalpie de cette réaction. D'après Block et Gray<sup>5</sup> il s'agit d'une transition réversible à  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  mais Mac Carty et al.<sup>9</sup> signalent une décroissance très rapide de l'effet thermique observé.

### 4.1. Matériel

Nous avons fait appel à l'appareil Mettler TA 2000. Il s'agit d'un dispositif d'analyse calorimétrique différentielle<sup>11</sup> plutôt que d'ATD puisque le transfert thermique entre le four et l'échantillon est principalement assuré par une plaque de verre sur laquelle est déposé le réseau de thermocouples, sensibles donc à un flux de chaleur. Les nacelles en aluminium sont serties en boîte à gants pour assurer l'étanchéité.

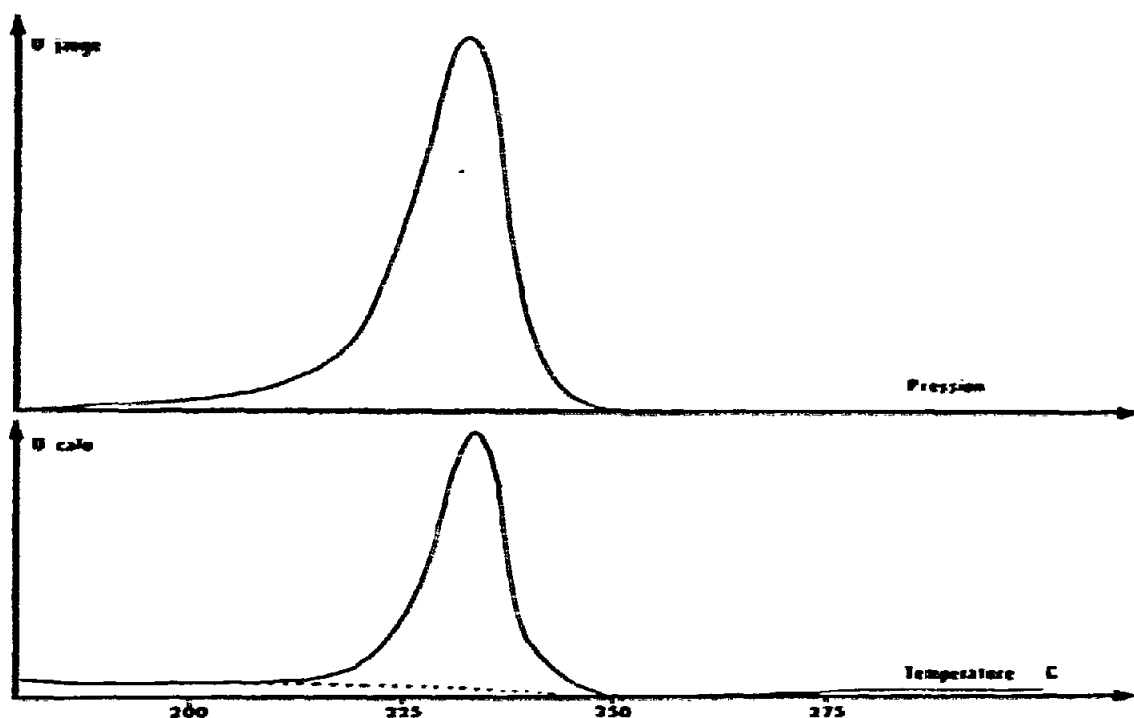


Fig. 3. Thermogramme de  $\text{LiAlH}_4$ .

Le signal calorimétrique est envoyé sur un intégrateur identique à celui décrit dans une publication antérieure<sup>3</sup>. L'étalonnage en température et en quantité de chaleur est fait avec des échantillons d'indium: ( $T_f = 156^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{fus}} = 0,80 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) dans les mêmes conditions que pour l'expérience.

#### 4.2. Mode opératoire

Des masses variables (1 à 3 mg) d'alanate de lithium sont pesées exactement en boîte à gants à  $10^{-2}$  mg près (microbalance  $\gamma$  21 N Setaram) et mises en nacelles. L'expérience est conduite de la façon suivante: chauffe à  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $180^\circ\text{C}$ , refroidissement à  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $110^\circ\text{C}$  puis le cycle recommence.

#### 4.3. Résultats

Le thermogramme montre (Fig. 4) qu'il y a bien une transition qui commence à  $155^\circ\text{C}$  à la montée comme à la descente de température. Cependant, l'amplitude des pics décroît très rapidement puisqu'au 5ème cycle la surface du pic ne représente que 11% du premier (dans le cas où la masse de l'échantillon est 1,10 mg). Il y a donc décomposition simultanée de l'hydruide. Aussi, il est difficile de donner une valeur exacte de l'enthalpie de transition. Avec un échantillon de 2,2 mg, les valeurs suivantes ont été trouvées

nb cycle	1	2	3	4
$\Delta H (\text{kcal mol}^{-1})$	3,49	3,15	2,88	2,52

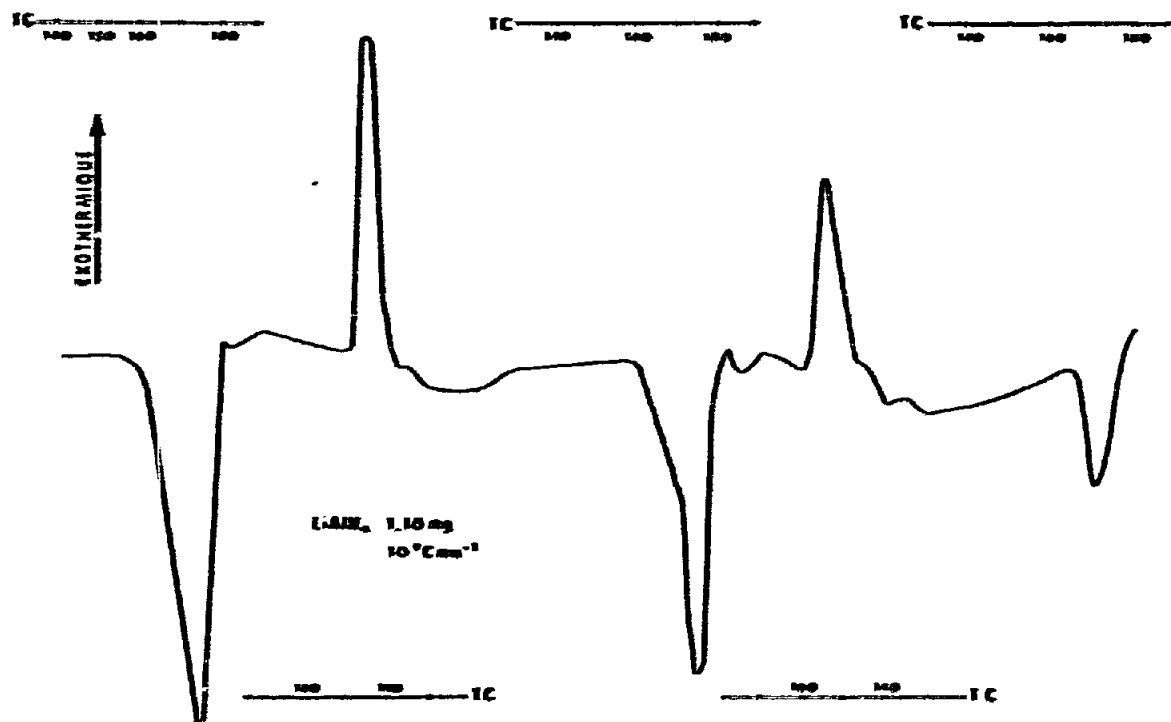


Fig. 4. Thermogramme de la transition de  $\text{LiAlH}_4$ .

La valeur la plus forte est celle qui correspond au minimum de décomposition. En conséquence, pour la réaction



c'est cette valeur qui sera prise.

Des essais à vitesse de chauffe plus faible ne permettent pas une séparation suffisante des deux effets (1) et (2) et les expériences ne permettent plus la détermination de l'enthalpie de transition.

##### 5. DISCUSSION DES RESULTATS: CONCLUSION

Les valeurs de l'enthalpie de formation de  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ , obtenues indépendamment l'une de l'autre, nous permettent d'effectuer plusieurs vérifications.

##### 5.1. Calcul de l'enthalpie de formation de $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ à partir de celle de $\text{LiAlH}_4$

Nous avons estimé à partir du thermogramme (2.2) l'enthalpie de la réaction



A  $T = 164^\circ\text{C}$  nous trouvons  $\Delta H_{337}^0 = 3,36 \text{ kcal}$ . Soit en tenant compte des  $C_p$   $\Delta H_{298}^0 = 3,81 \text{ kcal}$  avec

$$\Delta H_f \text{Li}_3\text{AlH}_6 = 3 \Delta H_f \text{LiAlH}_4 + 3,81, \text{ il vient: } \Delta H_f = -73 \text{ kcal mol}^{-1}$$



L'erreur sur le terme  $\Delta H_f^{\circ}$  peut-être évalué à 0,5 kcal et l'incertitude sur  $\Delta H_f$   $\text{Li}_3\text{AlH}_6$  est

$$(0,2 \times 3) \div 0,5 = 1,1 \text{ kcal d'où}$$

$$\Delta H_f \text{Li}_3\text{AlH}_6 = -73 \pm 1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

qui se compare favorablement avec la valeur (3.2)

$$\Delta H_f \text{Li}_3\text{AlH}_6 = -74,3 \pm 0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

## 5.2. Décomposition thermique de $\text{LiAlH}_4$

Ce produit se décompose dès la température ambiante<sup>10</sup> en  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ . La réaction est endothermique dans ces conditions. Au-delà de la température de la transition (155°C) la décomposition devient exothermique ce qui correspond bien aux diagrammes d'ATD et à nos propres résultats.

## 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 Moyens d'Essai. Nous remercions bien vivement cet organisme ainsi que le Centre de Recherches ELF ERAP de Solaize de l'aide qu'ils nous ont apportée.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Clasen, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 323. T. Mukaibo et H. Ryu, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69 (1966) 1963. M. B. Smith et G. E. Bass, *Chem. Eng. Data*, 8 (1963) 342. K. N. Semenko et U. I. Surov, *J. Inorg. Chem. (U.S.S.R.)*, 16 (1971) 1516. L. G. Fasolino, *Chem. Eng. Data*, 9 (1964) 1. *Rapport NASA*, 15 (1963) 746. W. D. Davis, L. S. Mason et G. Siegelman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2775-2781.
- 2 J. Mayet, S. Kovacevic et J. Tranchant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1973) 503-506. P. Claudy, *Thèse*, Lyon, 1968. V. I. Mikhoeva et S. M. Arkipov, *Z. Neorg. Khim.*, 11 (1966) 2006; 12 (1967) 2025.
- 3 P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 205.
- 4 P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 199.
- 5 J. Block et P. Gray, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 304-305.
- 6 P. Chini, A. Baradel et C. Vacca, *Chem. Ind. (London)*, 48 (1966) 576.
- 7 I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 8 J.A.N.A.F., *Thermochemical Tables*, 2nd edn., NS RDS-NBS 37, 1971.
- 9 M. MacCarty, J. N. Haycock et V. R. Pai Verneker, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4009-4014.
- 10 A. E. Finholt, H. Schlesinger et J. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1199.
- 11 La nomenclature en analyse thermique, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 325.