

## ETUDES CALORIMETRIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE. V. ENTHALPIES DE DISSOLUTION DE L'ALANATE DE SODIUM, NaAlH<sub>4</sub>, DANS LE TETRAHYDROFURANNE

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

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

(Reçu le 6 novembre 1978)

### ABSTRACT

The enthalpies of dissolution of sodium tetrahydridoaluminate NaAlH<sub>4</sub> in THF have been determined for different concentrations. The enthalpies of dissolution and dilution are exothermic from 1 to  $7 \cdot 10^{-3}$  M. The enthalpy of dissolution at infinite dilution has been calculated:  $\Delta H_{\text{diss}}^{\infty} = -6.38 \text{ kcal mole}^{-1}$ .

### RESUME

Les enthalpies de dissolution de l'alanate de sodium NaAlH<sub>4</sub> dans le THF ont été déterminées pour différentes concentrations. Les enthalpies de dissolution et de dilution ont été trouvées exothermiques dans le domaine de concentration 1 à  $7 \cdot 10^{-3}$  M. L'enthalpie de dissolution à dilution infinie a été calculée:  $\Delta H_{\text{diss}}^{\infty} = -6,38 \text{ kcal mole}^{-1}$ .

### INTRODUCTION

Au cours de nos précédents travaux [1–4] l'étude de la dissolution de l'alanate de lithium LiAlH<sub>4</sub> dans le THF a été effectuée et a permis de formuler certaines hypothèses quant à la nature des espèces présentes en solution.

L'existence d'un équilibre de dissociation selon  $\text{LiAlH}_4 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{AlH}_4^-$  a été montrée avec une constante de dissociation  $K = 0,11$ .

Les travaux de Clasen [5] sur la préparation de AlH<sub>3</sub> indiquent la possibilité d'obtenir cet hydrure en solution par électrolyse d'une solution d'un hydrure complexe tel que NaAlH<sub>4</sub>, en utilisant une cathode à mercure.

Dans le cadre de la recherche d'un cycle de stockage de l'hydrogène, l'étude de la dissolution de NaAlH<sub>4</sub> dans le THF a été entreprise.

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### *Appareillage — techniques opératoires*

Le dispositif calorimétrique et les techniques opératoires ont été décrits précédemment [1,2].

## Produits

Le tétrahydrofurane utilisé est de type commercial (Merck). Les traces d'eau sont éliminées par passage sur des tamis moléculaires (4 Å) préalablement deshydratés à 300°C sous pression réduite ( $10^{-2}$  torr) pendant 24 h.  $\text{NaAlH}_4$  (Ventron Metal Hydrides Division) est purifié par dissolution dans le THF. Après agitation durant quelques heures puis filtration, la solution est évaporée et l'alanate récupéré puis séché sous pression réduite ( $10^{-2}$  torr) à 90°C pendant 12 h.

## Analyse

Les produits solides sont analysés de la façon suivante. Le sodium est déterminé par spectrophotométrie de flamme (Eppendorf). L'hydrogène est mesuré par alcoolyse du produit au méthanol puis mesure du volume gazeux dégagé au moyen d'une pompe Toepler. Ury [6]. L'identification est effectuée par diffraction X (méthode des poudres) au moyen d'un générateur Philips PW 1120, le produit étant placé en boîte à gants dans un tube de Lindemann ( $\phi$  0,5 mm) qui est ensuite scellé.

Les échantillons de solution sont prélevés en boîte à gants à l'aide de microseringues de 500  $\mu\text{l}$  à 1  $\text{cm}^3$ . La mesure de l'hydrogène dégagé et le dosage du sodium s'effectuent ensuite comme sur le solides.

## RESULTATS

### *Enthalpies de dissolution de $\text{NaAlH}_4$ dans le THF*

*Détermination par dissolution.* Les enthalpies de dissolution en fonction de la concentration sont obtenues par bris d'ampoules de l'alanate de sodium dans 90  $\text{cm}^3$  de solution d'alanate à différentes concentrations. Une solution d'alanate a été utilisée à la place du solvant pur pour éliminer les effets thermiques parasites dus à d'éventuelles traces d'eau résiduelles présentes dans le THF.

Les ampoules contiennent de 4 à 6 mg d'alanate. Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 1.

*Détermination par dilution.* Les dissolutions au-delà d'une concentration de 0,4 M ayant une cinétique lente, il a été impossible de dépouiller les résultats expérimentaux obtenus. Nous avons opéré en brisant des ampoules contenant 0,5  $\text{cm}^3$  de solutions de concentration  $C_2$  élevée en  $\text{NaAlH}_4$  dans 90  $\text{cm}^3$  de solutions plus diluées en  $\text{NaAlH}_4$  de concentration  $C_1$ .

Soit  $Q$  l'effet thermique dû à la dilution.  $Q$  est la résultante de deux effets: un effet de concentration des  $n_1$  moles ( $n_1$  étant le nombre de moles de  $\text{NaAlH}_4$  dans la cellule avant cassage de l'ampoule) de la concentration initiale  $C_1$  à la concentration finale  $C_f$  soit:  $n_1(\Delta H_{\text{diss}}^{C_f} - \Delta H_{\text{diss}}^{C_1})$ ;

un effet de dilution des  $n_2$  moles ( $n_2$  étant le nombre de moles de  $\text{NaAlH}_4$  dans l'ampoule) de la concentration  $C_2$  de l'ampoule à la concentration finale

TABLEAU 1

Enthalpie de dissolution de  $\text{NaAlH}_4$  à différentes concentrations

$C^a$ (mole $l^{-1}$ )	$\Delta H_{\text{diss}}^C$ (kcal mole $^{-1}$ )	$\Delta H_{\text{diss}}^C$ lissée (kcal mole $^{-1}$ )
0,426	-4,841	-4,819
0,294	-5,022	-5,040
0,247	-5,107	-5,135
0,149	-5,329	-5,374
0,148	-5,432	-5,377
0,102	-5,507	-5,525
$6,9 \times 10^{-2}$	-5,704	-5,658
$4,1 \times 10^{-2}$	-5,806	-5,803
$7,6 \times 10^{-3}$	-6,071	-6,088

<sup>a</sup>  $C$  = concentration initiale dans la cellule. $C_f$ . Soit

$$n_2(\Delta H_{\text{diss}}^{C_f} - \Delta H_{\text{diss}}^{C_2})$$

d'où

$$Q = n_1(\Delta H_{C_f} - \Delta H_{C_1}) + n_2(\Delta H_{C_f} - \Delta H_{C_2})$$

Soit

$$\Delta H_{C_2} = \frac{(n_1 + n_2)\Delta H_{C_f} - n_1\Delta H_{C_1} + Q_1}{n_2}$$

$\Delta H_{C_1}$  et  $\Delta H_{C_f}$  sont déterminés à partir de la courbe lissée obtenue par dissolution. En effet un lissage effectué par la méthode des moindres carrés sur les points expérimentaux obtenus par dissolution conduit à une loi de la forme

$$\Delta H_{\text{diss}}^C = AC^{1/2} + BC + D$$

avec  $A = 2,628$ ,  $B = -0,514$ ,  $D = -6,314$ . Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau 2.

*Détermination de la loi globale de dissolution.* En considérant l'ensemble des points expérimentaux obtenus par dissolution et par dilution et en lissant ces

TABLEAU 2

Enthalpie de dilution de  $\text{NaAlH}_4$ 

$V^a$ (ml)	$C_1$ (mole $l^{-1}$ )	$C_2$ (mole $l^{-1}$ )	$\Delta H_{C_2}$ (kcal mole $^{-1}$ )
0,5	$7,8 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-1}$	-4,644
0,5	$7,9 \times 10^{-2}$	$7,8 \times 10^{-1}$	-4,558
0,4	$9,1 \times 10^{-2}$	1,01	-4,475

<sup>a</sup>  $V$  = volume de la solution dans l'ampoule.

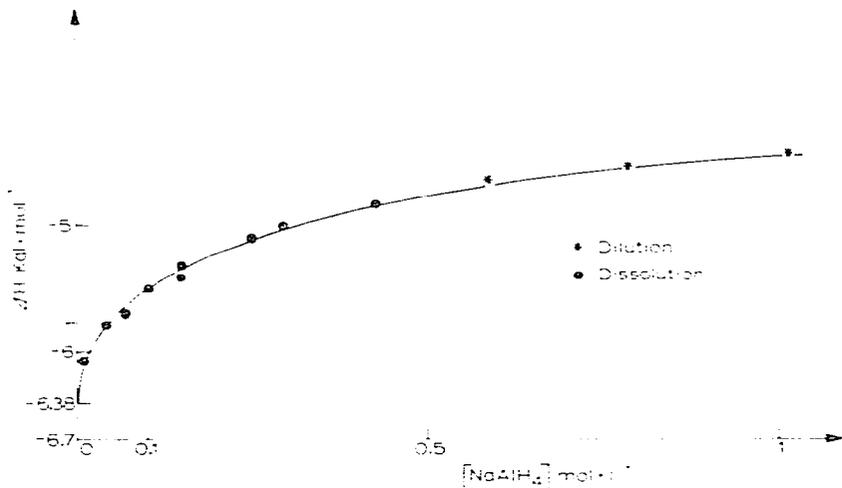


Fig. 1. Enthalpie de dissolution de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF.

points par la méthode des moindres carrés, la loi de variation de l'enthalpie de dissolution de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF a été trouvée et représentée Fig. 1.

$$\Delta H_{\text{diss}}^C = AC^1/2 + BC + D$$

avec  $A = 3,125$ ,  $B = -1,193$ ,  $D = -6,385$ . D'où finalement la valeur de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie  $\Delta H_{\infty}^0 = -6,385 \text{ kcal mole}^{-1}$ .

## DISCUSSION

Les résultats obtenus précédemment appellent plusieurs remarques.

L'enthalpie de dissolution est exothermique comme pour celle de  $\text{LiAlH}_4$ . Cependant l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de  $\text{NaAlH}_4$  est beaucoup plus faible que celle correspondant à  $\text{LiAlH}_4$ . En effet pour  $\text{NaAlH}_4$  elle est de  $-6,38 \text{ kcal mole}^{-1}$  et pour  $\text{LiAlH}_4$  de  $-11,3 \text{ kcal mole}^{-1}$  [4], ce qui suggère une interaction soluté—solvant moins importante dans le cas de  $\text{NaAlH}_4$ .

A la différence de celle de  $\text{LiAlH}_4$ , l'enthalpie de dilution est un phénomène exothermique: il n'y aurait donc pas apparition de nouvelles espèces chimiques mais seulement variation du nombre de molécules entourant le soluté.

Il semble donc bien que dans le tétrahydrofurane l'alanate de sodium puisse être soit totalement ionisé, soit à l'état moléculaire (dans la limite de sensibilité de la méthode utilisée). Afin de préciser ceci nous avons entrepris d'effectuer l'électrolyse des solutions de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF.

### *Electrolyse des solutions de $\text{NaAlH}_4$ dans le THF*

Deux électrodes circulaires en fer ARMCO de diamètre 25 mm, distantes de 10 mm, reliées à l'extérieur de la solution par des conducteurs isolés, sont alimentées par une source de courant continu pouvant fournir une tension maximale de 30 V. Nous avons fait varier la tension E et mesuré l'intensité

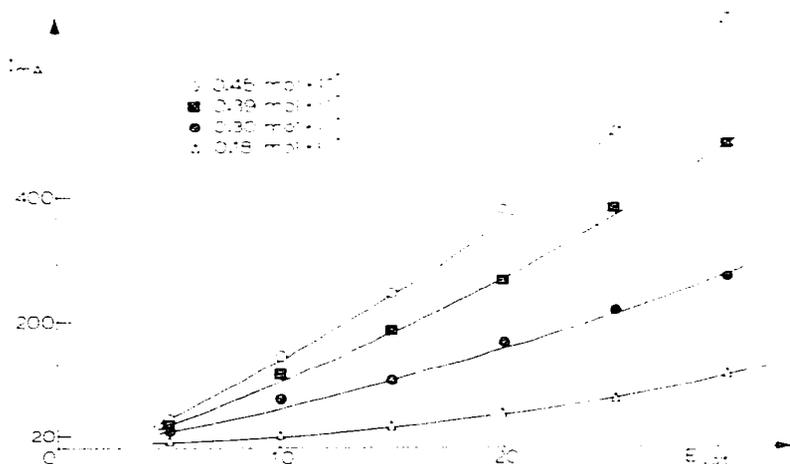


Fig. 2. Courbes intensité—potentiel de l'électrolyse de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF.

correspondante pour quatre concentrations distinctes de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF. Les courbes obtenues sont représentées (Fig. 2).

La tension minimale à appliquer pour qu'il y ait passage d'un courant mesurable ( $>10 \mu\text{A}$ ) est comprise entre 2,5 et 3 V. Un dégagement gazeux se produit à la cathode tandis qu'un dépôt se forme sur l'anode. Il s'agit vraisemblablement d'hydrogène et de sodium.

## CONCLUSION

L'étude de la dissolution de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF a permis de préciser les points suivants:

l'enthalpie de dissolution exothermique est caractéristique d'interaction solvant—soluté;

l'enthalpie de dissolution à dilution infinie a été déterminée  $\Delta H_{\text{diss}}^{\infty} = -6,38 \text{ kcal mole}^{-1}$ ;

l'enthalpie de dilution exothermique exclut l'hypothèse de l'existence d'un équilibre en solution;

enfin l'électrolyse des solutions de  $\text{NaAlH}_4$  dans le THF permet de conclure à l'ionisation totale de  $\text{NaAlH}_4$  dans le tétrahydrofurane.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 315.
- 2 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 145.
- 3 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 357.
- 4 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 24 (1978) 139.
- 5 H. Clasen, *Brevet Allemand* 1, 141, 623 (1962).
- 6 J. Etienne, Thèse, Lyon, 1976.