

**ETUDES CALORIMETRIQUES EN MILIEU SOLVANT ORGANIQUE.
VI. ENTHALPIE DE FORMATION DU TETRAHYDRIDOALUMINATE
DE SODIUM, NaAlH₄, ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE
L'HYDRURE D'ALUMINIUM α DANS LE THF ***

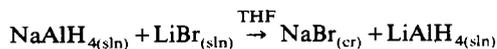
PIERRE CLAUDY, JEAN-MARIE LETOFFE, GEORGES CHAHINE et BERNARD BONNETOT

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. sous le No. 116, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cédex (France)

(Reçu le 22 février 1984)

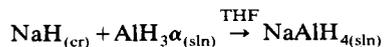
ABSTRACT

The heat of formation of sodium aluminium hydride, NaAlH₄, has been determined by calorimetric measurement of the heat of the exchange reaction



This measurement leads to a value of $\Delta H_{f298,15}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{cr})} = -117 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

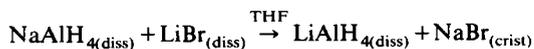
This standard heat of formation of NaAlH₄ has been confirmed by measuring the heat of reaction measurement of



The heat of dissolution of solid α -AlH₃ in THF needed for the calculation of this reaction has been measured.

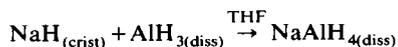
RESUME

L'enthalpie standard de formation de l'hydrure double de sodium et d'aluminium, NaAlH₄, a été déterminée par la mesure calorimétrique de la chaleur de la réaction d'échange



L'enthalpie de formation de NaAlH₄ est $\Delta H_{f298,15}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})} = -117 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Cette valeur a été confirmée par la mesure de la chaleur de la réaction de formation de NaAlH₄ en solution dans le THF selon



La chaleur de dissolution de AlH₃ α dans le THF, nécessaire pour cette détermination, a été mesurée.

* Ce travail fait partie de la thèse de G. Chahine, 1982.

INTRODUCTION

L'étude des propriétés physico-chimiques des hydrures des métaux légers en vue du stockage réversible de l'hydrogène nécessite la connaissance rigoureuse des grandeurs thermodynamiques, ΔH_f^0 , S_{298}^0 et C_p des composés éventuellement utilisables. Ce sont en effet les lois de la thermodynamique qui régissent tout équilibre chimique, condition d'un stockage réversible.

La détermination de l'entropie des hydrures doubles de sodium et d'aluminium NaAlH_4 et Na_3AlH_6 a déjà fait l'objet d'un précédent travail [1]. Cependant, pour l'enthalpie de formation de ces produits, une incertitude importante demeure encore concernant leur enthalpie standard de formation.

La première mesure de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 a été effectuée par hydrolyse acide [2] et a conduit à la valeur de $\Delta H_{f298,15}^0 = -113 \text{ kJ}$.

Des déterminations plus récentes ont eu lieu par mesure de la chaleur de décomposition de NaAlH_4 . Cependant, les calculs effectués dans ce cas conduisent à des valeurs assez différentes $\Delta H_{f298,15}^0 = -146 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3].

Il est à noter que les valeurs de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 obtenues par mesure des chaleurs de réaction avec l'acide chlorhydrique ou la soude peuvent être entachées d'une marge d'erreur assez importante, les chaleurs mises en jeu par de telles réactions étant très importantes. D'autre part, les calculs effectués à partir de l'enthalpie de décomposition de l'hydruire NaAlH_4 ou à partir des pressions d'équilibre de dissociation de celui-ci [4] supposent que l'état final de la réaction est un mélange de Na_3AlH_6 et d'aluminium dans les conditions de la décomposition, ce qui n'a jamais été montré. La dissolution de Na_3AlH_6 dans NaAlH_4 fondu a été même mise en évidence [5].

En fait, pour obtenir cette valeur, deux réactions simples peuvent être envisagées [6,7]: l'échange entre l'hydruire NaAlH_4 et le bromure de lithium dans le tétrahydrofurane d'une part et la formation de NaAlH_4 dissous à partir d'une solution de AlH_3 dans le THF et d'une suspension d'hydruire de sodium NaH d'autre part.

La mesure des chaleurs de ces deux réactions peut conduire par un calcul simple à une valeur plus précise de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 solide puisque l'enthalpie de dissolution de NaAlH_4 est connue [8]. Il est à noter que la seconde réaction envisagée nécessite la détermination de l'enthalpie de dissolution de l'hydruire d'aluminium dans le tétrahydrofurane.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillages utilisés

La mesure de la chaleur de réaction des deux réactions envisagées pour la mesure de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 a été effectuée à l'aide de

deux types de calorimètres différents construits au laboratoire et adaptés au type de problème étudié.

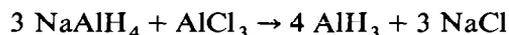
Ainsi la réaction $\text{NaAlH}_{4(\text{diss})} + \text{LiBr}_{(\text{diss})} \rightarrow \text{LiAlH}_{4(\text{diss})} + \text{NaBr}_{(\text{crist})}$ est une réaction entre deux espèces chimiques en solution; cette réaction est rapide et la mesure de la chaleur de réaction a été effectuée à l'aide d'un calorimètre isopéribolique déjà décrit [9].

L'autre réaction entre NaH solide et AlH_3 dissous étant plus lente, la mesure de sa chaleur de réaction a été effectuée à l'aide d'un calorimètre à flux [10].

Produits

Les produits utilisés ainsi que le mode de purification des produits et solvants ont déjà été décrits de même que les techniques opératoires [11–13].

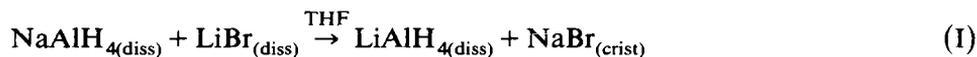
Les solutions d'hydrure d'aluminium sont préparées soit à partir d'hydrure d'aluminium $\text{AlH}_3\alpha$ désolvaté obtenu par la méthode de Brower et coll. [14], soit à partir d'alanate de sodium et d'aluminium et de chlorure d'aluminium selon la réaction de Schlesinger [15]:



l'hydrure d'aluminium est alors obtenu en solution dans le THF.

REACTION D'ÉCHANGE ENTRE NaAlH_4 ET LE BROMURE DE LITHIUM LiBr. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION DE NaAlH_4

La réaction d'échange entre NaAlH_4 et LiBr s'écrit



Cette réaction peut permettre d'obtenir l'enthalpie standard de formation de NaAlH_4 puisque les fonctions thermodynamiques de LiBr et LiAlH_4 solides et dissous dans le THF sont connues [11–13] ainsi que la chaleur de dissolution de NaAlH_4 dans le THF [8].

Mise en évidence

L'adjonction d'une solution de bromure de lithium dans le THF à une solution de NaAlH_4 dans le même solvant provoque instantanément l'apparition d'un précipité blanc qui, isolé, s'avère être du bromure de sodium. La réaction est quantitative et très rapide. L'analyse du filtrat lorsque la stoechiométrie est atteinte montre l'absence de sodium et la seule présence de LiAlH_4 .

Mesure de la chaleur de réaction

Mode opératoire

Afin de prévenir toute possibilité d'erreur induite par la présence de trace d'eau, nous avons fait réagir dans la cellule du calorimètre isopéribolique un faible volume de solution concentrée de NaAlH_4 dans le THF, placé dans une ampoule fragile, avec une solution diluée de LiAlH_4 et de bromure LiBr dans le même solvant. La présence de l'hydrure LiAlH_4 dans la solution de LiBr permet d'assurer la complète absence de trace d'eau dans la solution de bromure de lithium; cependant une correction sera à apporter à la mesure effectuée afin de tenir compte de LiAlH_4 déjà existant.

Résultats

Les résultats des mesures effectuées ont été regroupés dans le Tableau 1. L'enthalpie de réaction $\Delta H_{r(1)}$ a été calculée d'après l'expression $\Delta H_{r(1)} = Q_r/\alpha$ où α est le nombre de moles de NaAlH_4 .

Calcul de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 solide

Expression de l'enthalpie $\Delta H_{f298,15}^0$ de $\text{NaAlH}_{4(\text{crist})}$

Dans la réaction (I) l'enthalpie est la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs

$$\Delta H_{r(1)} = \Sigma \Delta H_{f(\text{prod.})} - \Sigma \Delta H_{f(\text{réactifs})}$$

$$\text{avec } \Delta H_{f(\text{produits})} = \Delta H_f^0 \text{NaBr}_{(\text{crist})} + \Delta H_f^0 \text{LiAlH}_{4(\text{diss})}$$

$$\Delta H_{f(\text{réactifs})} = \Delta H_f^0 \text{NaAlH}_{4(\text{diss})} + \Delta H_f^0 \text{LiBr}_{(\text{diss})}$$

L'enthalpie de formation d'un solide dissous s'écrit

$$\Delta H_f^0 \text{LiBr}_{(\text{diss})} = \Delta H_f^0 \text{LiBr}_{(\text{crist})} + \Delta H_{(\text{diss})}^0 \text{LiBr}$$

TABLEAU 1

Chaleur de la réaction d'échange entre NaAlH_4 et LiBr

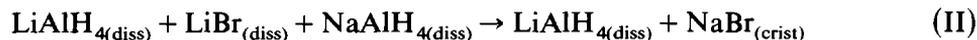
Cellule		Ampoule		Q_r (J)	$\Delta H_{r(1)}$ (kJ)
Volume (cm^3)	Concentration (mol l^{-1})	Volume (cm^3)	Concentration (mol l^{-1})		
90	$\text{LiAlH}_4 = 0,38$ $\text{LiBr} = 0,34$	0,4	$\text{NaAlH}_4 = 0,675$	-0,502	-1,86
90,4	$\text{LiAlH}_4 = 0,384$ $\text{LiBr} = 0,333$	0,62	$\text{NaAlH}_4 = 0,675$	-0,753	-1,80
83,4	$\text{LiAlH}_4 = 0,375$ $\text{LiBr} = 0,366$	0,5	$\text{NaAlH}_4 = 0,798$	-0,778	-1,95

l'enthalpie de dissolution du bromure de lithium étant alors déterminée dans les conditions expérimentales de la mesure de ΔH_2 . L'expression de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 sera

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 \text{NaAlH}_{4(\text{cris})} &= \Delta H_f^0 \text{NaBr}_{(\text{cris})} + \Delta H_f^0 \text{LiAlH}_{4(\text{cris})} \\ &+ \Delta H_{(\text{diss})} \text{LiAlH}_4 - \Delta H_{(\text{diss})} \text{NaAlH}_4 - \Delta H_f^0 \text{LiBr}_{(\text{cris})} \\ &- \Delta H_{(\text{diss})}^0 \text{LiBr} + \Delta H_x \end{aligned} \quad (\text{A})$$

Un terme correctif ΔH_x doit être introduit dans l'expression (A) afin de tenir compte de la présence du mélange LiAlH_4 , LiBr comme réactif, ce mélange modifiant les valeurs enthalpiques de LiAlH_4 dissous formé dans la réaction.

La dissociation de LiAlH_4 dans le THF est partielle et l'effet d'ion commun avec LiBr déplace l'équilibre de dissociation. Il faut donc considérer la réaction globale



en tenant compte de tous les effets thermiques.

La constante de dissociation k est ici de 0,11 et l'enthalpie d'ionisation $\Delta H_i = 12,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ [16].

L'application de la loi de Hess à l'équation (II) permet, en utilisant les enthalpies de variation de concentration [16], d'obtenir la contribution correspondante.

La variation d'association de LiAlH_4 fournira la seconde partie de la correction d'enthalpie liée à cette réaction. Dans les conditions de concentrations utilisées, la valeur de ΔH_x a été déterminée [17]

$$\Delta H_x = -0,94 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Calcul de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 solide

Dans l'expression de l'enthalpie de la réaction (I) les valeurs obtenues lors des précédents travaux ont été reportées; soit, si C représente la concentration en mole par litre du produit considéré

$$\text{LiBr} \quad \Delta H_{(\text{diss})} = -1,213 \ln C - 0,514C - 29,87 \quad [11]$$

$$\text{LiAlH}_4 \quad \Delta H_{(\text{diss})} = -1,05 \ln C - 2,09 \times 10^{-2}C - 51,185 \quad [12]$$

$$\text{NaAlH}_4 \quad \Delta H_{(\text{diss})} = 13,075C^{1/2} - 4,99C - 26,715 \quad [16]$$

Les enthalpies standard de formation utilisées sont

$$\Delta H_{f298,15}^0 \text{NaBr}_{(\text{cris})} = -361,4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [18]$$

$$\Delta H_{f298,15}^0 \text{LiBr}_{(\text{cris})} = -350,9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [19]$$

$$\Delta H_{f298,15}^0 \text{LiAlH}_{4(\text{cris})} = -107,1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [20]$$

L'ensemble de ces valeurs ont fourni les résultats regroupés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Enthalpie de formation de NaAlH_4 cristallisé

$\Delta H_{f(1)}$ (kJ)	-1,86	-1,8	-1,95
$\Delta H_{f_{298,15}}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})}$	-116,8	-116,8	-117,01

Soit la valeur $\Delta H_{f_{298,15}}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})} = -117 \text{ kJ mol}^{-1}$. La marge d'incertitude liée à cette valeur est assez difficile à évaluer. Toutefois la mesure effectuée porte sur 2 kJ environ et la correction ΔH_x est de l'ordre de 1 kJ mol^{-1} . Nous pensons raisonnablement qu'une incertitude de $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ est une valeur très convenable pour cette mesure.

La valeur de ΔH_f^0 sera

$$\Delta H_{f_{298,15}}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})} = -117 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

VERIFICATION DE LA VALEUR OBTENUE. REACTION DE SYNTHÈSE DE $\text{NaAlH}_{4(\text{diss})}$. ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE $\text{AlH}_3\alpha$ DANS LE THF

La réaction conduisant à la mesure de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 en solution s'écrit



L'enthalpie de formation de l'hydrure d'aluminium est connue mais l'enthalpie de dissolution nécessaire à l'exploitation des résultats de cette réaction n'a pas été déterminée.

Enthalpie de dissolution de l'hydrure d'aluminium $\text{AlH}_3\alpha$ dans le THF

Plusieurs auteurs ont déterminé l'enthalpie de formation de l'hydrure d'aluminium α . Sinke et coll. [21] puis Magnelis et coll. [22] ont proposé $\Delta H_{f_{298,15}}^0 = -11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; cependant les déterminations effectuées au laboratoire [23] ont conduit à une valeur sensiblement inférieure

$$\Delta H_{f_{298,15}}^0 \text{AlH}_{3\alpha(\text{crist})} = -8,49 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pour la suite des calculs, c'est cette valeur qui a été conservée. Deux raisons ont guidé notre choix, tout d'abord les mesures effectuées par Sinke l'ont été alors que le polymorphisme de AlH_3 n'avait pas encore été signalé [14] et d'autre part la structure même de $\text{AlH}_3\alpha$ n'a été signalée que postérieurement aux mesures enthalpiques. De ce fait, la seule présence d' $\text{AlH}_3\alpha$ lors des mesures n'était pas certaine.

La mesure de l'enthalpie de dissolution de $\text{AlH}_3\alpha$ a été effectuée selon un mode opératoire classique.

TABLEAU 3

Chaleur de dissolution de $\text{AlH}_3\alpha$ dans le THF

Masse d' AlH_3 (mg)	Conc. initiale (mol l^{-1})	Conc. finale (mol l^{-1})	ΔH_{diss} (kJ mol^{-1})
2,81	$4,88 \times 10^{-3}$	$5,92 \times 10^{-3}$	-20,97
3,18	$1,22 \times 10^{-1}$	$1,18 \times 10^{-3}$	-20,5
3,32	$1,92 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-2}$	-21,8
3,34	$3,64 \times 10^{-2}$	$3,757 \times 10^{-2}$	-21,44
6,7	$1,22 \times 10^{-1}$	$1,224 \times 10^{-1}$	-21,8

Une ampoule d'hydrure d'aluminium est brisée dans la cellule d'un calorimètre isopéribolique. Cette cellule contient une solution diluée d'hydrure d'aluminium afin d'éviter toute trace d'eau provoquant un phénomène d'hydrolyse.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 3.

La fonction enthalpique peut s'écrire en fonction de C , concentration en hydrure AlH_3 dans le THF

$$\Delta H_{(\text{diss})} \text{AlH}_{3\alpha} = -2,267 \times 10^{-1} \ln C - 1,86C - 22,05$$

ce qui conduit à $\Delta H_{(\text{diss})}^{\infty} = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l'enthalpie de dissolution à dilution infinie.

Etude de la réaction de synthèse de NaAlH_4 dissous

La mesure de la chaleur de la réaction (III) permet une mesure de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 dissous et par la suite peut conduire à une valeur de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 solide confirmant celle trouvée dans le travail précédent.

Mise en évidence de la réaction

Une solution d'hydrure d'aluminium dans le THF est mise au contact d'une suspension d'hydrure de sodium finement broyé. Une agitation mécanique permanente est maintenue et après une heure environ la concentration en aluminium et sodium est identique dans la solution de THF. L'évaporation du solvant laisse de l'hydrure NaAlH_4 comme seul composé.

Mesure de la chaleur de réaction

Mode opératoire. Après plusieurs essais, le mode opératoire utilisé a été le suivant. Un excès d'hydrure de sodium finement broyé est enfermé dans une ampoule fragile placée dans la cellule calorimétrique. Celle-ci est alors remplie d'une solution fraîchement préparée d'hydrure d'aluminium. Ces opérations ont lieu en boîte sèche sous atmosphère d'argon purifié. Après

TABLEAU 4

Mesure de la chaleur de la réaction de formation de NaAlH_4 dissous

Ampoule		Cellule		Q_r (J)	ΔH_r (kJ)
Volume (cm^3)	Conc. (mol l^{-1})	Volume (cm^3)	Conc. (mol l^{-1})		
0,425	$\text{AlH}_3 = 0,4$	48	$\text{NaAlH}_4 = 0,46$	-7,72	-46,6
ampoule	de NaH 500 mg	48	$\text{AlH}_3 = 2 \times 10^{-2}$	-50,98	-53,1
ampoule	de NaH 500 mg	48	$\text{AlH}_3 = 1,44 \times 10^{-2}$	-38,17	-55,2

mise en équilibre thermique du calorimètre, l'ampoule est brisée au sein de la cellule et le flux de chaleur enregistré est intégré pendant toute la réaction.

Résultats. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 4.

La première mesure a été effectuée en plaçant l'hydrure d'aluminium dans l'ampoule fragile (technique abandonnée par la suite). La valeur de l'enthalpie ΔH_r est obtenu par $\Delta H_r = Q_r/n$ où n est le nombre de moles d'hydrure d'aluminium mis en jeu.

Calcul de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 cristallisé

Expression de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 . L'expression littérale de la chaleur de la réaction $\text{NaH}_{(\text{crist})} + \text{AlH}_{3(\text{diss})} \xrightarrow{\text{THF}} \text{NaAlH}_{4(\text{diss})}$ est

$$\Delta H_r = \Delta H_{f298,15}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})} + \Delta H_{(\text{diss})} \text{NaAlH}_4 + \Delta H_X - \Delta H_{f298}^0 \text{NaH}_{(\text{crist})} - \Delta H_{f298}^0 \text{AlH}_{3\alpha(\text{crist})} - \Delta H_{(\text{diss})} \text{AlH}_{3\alpha}$$

Calcul de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 cristallisé. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 5.

Résultats. La dispersion des mesures est assez importante mais l'accord est assez bon avec la valeur obtenue par la réaction d'échange; toutefois elles sont toutes légèrement inférieures en valeur absolue.

La technique utilisée peut être la cause de cet écart car la réaction employée entre un solide et un liquide est assez lente et la fin de réaction difficilement mesurable à l'aide du calorimètre à flux.

TABLEAU 5

Enthalpie de formation de NaAlH_4 cristallisé

Mesure	ΔH_r (kJ mol^{-1})	ΔH_X	$\Delta H_{f298}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})}$ (kJ mol^{-1})
1	-46,6	0,266	-112
2	-53,10		-114,3
3	-55,0		-116,1

CONCLUSION

La valeur de l'enthalpie de formation de NaAlH_4 obtenue est

$$\Delta H_{f298}^0 \text{NaAlH}_{4(\text{crist})} = -117 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Elle est sensiblement inférieure à celle fournie par Smith et Bass [2]. La réaction d'échange utilisée pour mesurer l'enthalpie de formation met en jeu des quantités de chaleur très faibles et ainsi permet une mesure plus précise.

D'autre part la seconde réaction utilisée confirme parfaitement les résultats obtenus.

Cependant cette valeur n'est pas compatible avec les enthalpies de formation calculées à partir des mesures des chaleurs de décomposition de NaAlH_4 ou à partir des courbes de pression d'équilibre de décomposition obtenues par Dymova et coll. [4]. Il semble que, pour ces deux mesures, la mauvaise définition de l'état final des réactions envisagées [5] ne permette pas d'effectuer de calcul thermodynamique sérieux pour obtenir l'enthalpie de formation de l'hydruire NaAlH_4 . L'enthalpie de dissolution d' $\text{AlH}_3\alpha$ dans le THF est exothermique tandis que l'enthalpie de dilution est endothermique. Ceci peut être expliqué par l'existence de plusieurs formes solvatées en solution et la possibilité d'existence d'équilibre entre plusieurs espèces moléculaires associées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Bonnetot, G. Chahine, P. Claudy, M. Diot et J.M. Letoffe, *J. Chem. Therm.*, 12 (1980) 249.
- 2 M.B. Smith et G.E. Bass, *J. Chem. Data*, 8 (1963) 342.
- 3 V.A. Kuznetsov, N.D. Globuleva et K.N. Semenenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 19 (1974) 669.
- 4 T.N. Dymova, Y.M. Dergachev, V.A. Sokolov et N.A. Grechanaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 224 (1975) 591.
- 5 P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine et J.M. Letoffe, *Thermochim. Acta*, 38 (1980) 75.
- 6 A.E. Finholt, *Brevet Britannique*, 760.774 (1956).
- 7 L. Marion, A.E. Finholt et H. Schlesinger, *Brevet U.S.*, 2.920.935 (1960).
- 8 P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine et J.M. Letoffe, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 93.
- 9 G. Turck, thèse Lyon, I.D.E. 78.006 (1978).
- 10 M. Kollmannsberger, thèse Lyon, I.D.E. 79.06 (1979).
- 11 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 315.
- 12 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 145.
- 13 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 357.
- 14 F.M. Brower, N.E. Matzek, P.F. Reigler, H.W. Rinn, C.B. Roberts, P.L. Schmidt, J.A. Snover et K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 9.
- 15 A.E. Finholt, A.C. Bond et H.I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1199.
- 16 P. Claudy, B. Bonnetot, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 24 (1978) 139.
- 17 G. Chahine, thèse Lyon, I.D.E. 82.04 (1982).

- 18 I. Barin et O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
- 19 JANAF, *Tables Thermodynamiques*, 2ème édn., NS RDS NBS, 37 (1971).
- 20 P. Claudy, B. Bonnetot, J.M. Letoffe et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 213.
- 21 G.C. Sinke, L.C. Walker, F.L. Oettling et D.R.D. Stull, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2759.
- 22 E.P. Kirpichev, Y.G. Rubstov et G.B. Magnelis, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45 (1969) 860.
- 23 P. Claudy, B. Bonnetot et J.M. Letoffe, *Thermochim. Acta*, 27 (1978) 205.