

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Préparation des perchlorates d'aluminium, de gallium et d'indium anhydres en solution méthanolique*

Summary

The aluminium, gallium, indium anhydrous perchlorates are prepared in methanolic solution by double decomposition of their halides, AlCl_3 , GaCl_3 , InI_3 , respectively, by silver perchlorate. The reaction is surveyed by potentiometric method with a silver electrode.

I. Introduction

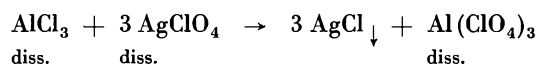
Au cours de récents travaux¹, nous avons été amenés à nous intéresser aux propriétés acido-basiques des cations Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} dans le méthanol anhydre. Les sels utilisés étaient des perchlorates, l'ion ClO_4^- présentant en effet l'avantage d'être peu complexant.

La préparation des solutions a posé le problème de l'élimination de l'eau. En effet, comme de nombreux autres perchlorates solides, ceux des métaux IIIb cristallisent avec plusieurs molécules d'eau et divers hydrates sont signalés^{2,3}. Les quelques travaux cités par la littérature concernant le comportement thermique des perchlorates d'aluminium^{3,4}, de gallium et d'indium⁴ montrent que leur déshydratation s'effectue de façon complexe et l'obtention des composés anhydres de cette manière est problématique. C'est pourquoi nous avons adopté une méthode indirecte permettant la préparation des perchlorates anhydres à l'état dissous.

II. Double décomposition des halogénures

1° Principe de la préparation

ACERETE et USONLACAL³ ont préparé du perchlorate d'aluminium dans du méthanol et du benzène en utilisant la réaction



Nous avons essayé d'étendre ce procédé également à la préparation des perchlorates de gallium et d'indium. Pour se placer dans les conditions d'une préparation stœchiométrique (sans excès d'ions Cl^- ou Ag^+) la réaction était suivie potentiométriquement, à l'aide d'une électrode d'argent.

2° Préparation des solutions de perchlorate

La figure 1 donne l'allure des courbes de titrage des solutions d'halogénures par le perchlorate d'argent pour les trois cations Al^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} . On constate que l'inflexion pour le taux $x = \frac{[\text{Ag}] \text{ ajouté}}{[\text{M}] \text{ total}} = 3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou In) est nette pour les courbes *a* et *b* relatives aux chlorures d'aluminium et de gallium, mais qu'elle n'apparaît pas sur la courbe *c* de titrage du chlorure d'indium. Cette difficulté est levée si, au lieu du chlorure, on part de l'iodure d'indium. On observe alors (courbe *d*) un saut de potentiel important pour $x = 3$, le complexe InI^{2+} étant beaucoup moins stable que le complexe InCl^{2+} .

3° Analyses complémentaires

Après décantation et filtration en boîte à gants à l'abri de l'air humide, la solution finale était soumise aux examens suivants :

* Reçu le 29 août 1973.

¹ P. BIANCO, J. HALADJIAN, R. PILARD et L. ASSO, mémoire en cours.

² P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, VI, Masson, Paris 1961.

³ J. C. SCHUMACHER, *Perchlorates*, Reinhold Publishing Corporation, 1960, p. 46-50.

⁴ F. PETRU et F. KUTEK, *Z. Chem.* 4 (1964) 33.

- vérification de l'absence d'ions Cl^- ou I^- et Ag^+ ,
- vérification de la teneur en eau de la solution (en moyenne 0,02%),
- dosage du métal ($\sim 0,2\text{M}$),
- vérification de l'absence de toute impureté acido-basique susceptible de modifier les équilibres de solvolysse des perchlorates $\text{M}(\text{ClO}_4)_3$ dissous.

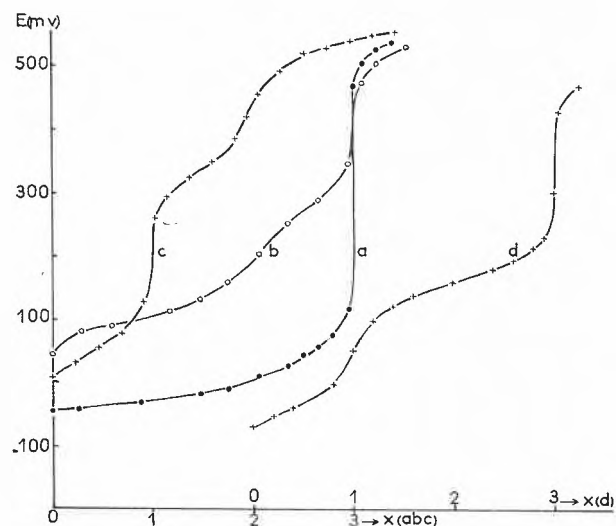


Figure 1. Courbes de titrage potentiométrique, $E = f(x)$, à l'électrode d'argent, d'halogénures d'aluminium, de gallium et d'indium par le perchlorate d'argent, en solution méthanolique anhydre ($x = \frac{[\text{Ag}]_{\text{ajouté}}}{[\text{M}]_{\text{total}}}$ avec $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$). $a = \text{AlCl}_3$, $b = \text{GaCl}_3$, $c = \text{InCl}_3$, $d = \text{InI}_3$

4° Possibilités d'extension de la méthode

Le procédé de préparation décrit précédemment s'est révélé efficace en milieu méthanolique; il doit pouvoir être étendu à la préparation d'autres perchlorates métalliques anhydres dans divers milieux, le perchlorate d'argent étant soluble dans de nombreux solvants.

III. Partie expérimentale

- Les halogénures métalliques étaient préparés par synthèse directe.
- Le perchlorate d'argent était obtenu par action d'acide perchlorique sur de l'oxyde d'argent, suivie d'une déshydratation.
- Le méthanol était déshydraté d'après le procédé préconisé par CONWAY *et al.*⁵ Après une double distillation, on recueillait un solvant contenant 0,002% d'eau.

L'ensemble des manipulations était effectué à l'abri de l'air humide.

L'aluminium et le gallium étaient dosés par acidimétrie en présence d'ions oxalate⁶ et l'indium par complexométrie avec l'EDTA, par titrage potentiométrique avec une électrode de mercure⁷.

J. HALADJIAN et P. BIANCO

Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Complexes
Université de Provence, Place Victor-Hugo
13331 Marseille Cedex 3

⁵ B. E. CONWAY, J. BOCKRIS et H. LINTON, *J. Physic. Chem.* 24 (1956) 834.

⁶ S. LACROIX, *Ann. Chim.* 4 (1949) 5.

⁷ H. A. FLASCHKA, *EDTA Titrations*, Pergamon Press, 1959.