

Étude en solution de la formation de la natroalunite par thermohydrolyse

Abdelkader Benyattou, Fernand Chassagneux, Jean-Pierre Deloume*

Laboratoire de chimie minérale, URA 116, Lyon I, Université Claude-Bernard,
43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(reçu le 28 novembre 1994, accepté le 8 septembre 1995)

Summary – Study of the formation of natroalunite by thermohydrolysis. Prolonged boiling (72 h) of a solution of aluminium sulfate in the presence of either NaNO_3 or Na_2SO_4 leads to the formation and precipitation of natroalunite. The pH of the solution during this process was monitored. The pH decreased as the temperature increased, was stable while the solution was boiling, and increased when the solution was cooled. The solid was formed while the solution was boiling and the increase in pH upon cooling was found to depend on the quantity of precipitated solid. The yield, in terms of aluminium ions, was found to depend on the composition of the solution. It was zero if no sodium ions were present, a few percent in a Pyrex reactor, and increased substantially when sodium ions were present in solution. Lithium ions do not give rise to solid phase, although other results obtained with lithium compare well with the sodium results. The composition of the solution was investigated using ^{27}Al NMR, which indicated that the concentration of the complex $[\text{AlSO}_4]$ increases with temperature. These results and the crystal structure of the compounds suggest a mechanism in which the anion $[(\text{AlOH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_2]^-$ is formed first and, if the alkali cation is large enough, the anion can dehydrate and precipitates.

natroalunite synthesis / aluminium sulfato complexes / thermohydrolysis / pH evolution / ^{27}Al NMR

Introduction

La préparation des solides divisés ayant des caractéristiques morphologiques bien définies est une partie importante de la chimie des matériaux. La thermohydrolyse, hydrolyse d'un cation métallique par ébullition, est une technique intéressante; ne nécessitant aucun ajout de réactif, elle correspond à une préparation en milieu homogène. Cette méthode assure une bonne reproductibilité et limite la dispersion des propriétés texturales des solides obtenus.

Matijević [1, 2] a préparé par cette technique des oxyhydroxydes métalliques constitués de particules, sphériques, ellipsoïdales ou en forme de baguettes, de tailles monodisperses. Il a également montré que les anions très chargés tels que SO_4^{2-} , PO_4^{3-} complexent les cations Al^{3+} . Cette complexation a été confirmée par Akitt [3, 4, 5] dans ses travaux de caractérisation en solution, par résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al ; des espèces formées entre Al^{3+} et SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} . Manifestement, la composition et la vitesse de formation des espèces dissoutes doit jouer un rôle dans le grossissement des particules et donc la composition initiale de la solution déterminera en partie les caractéristiques physico-chimiques des solides. La thermohydrolyse en évitant tout ajout de réactif permet un contrôle très efficace de la composition de la solution, la température

et le temps étant les paramètres de formation des précipités. Pour ce qui nous concerne, la complexation s'est révélée déterminante et le solide obtenu n'est pas un oxyhydroxyde mais un hydroxysulfate d'aluminium. Ce sel introduit un cation alcalin qui peut poser problème lors de la décomposition thermique ultérieure.

Ce travail qui se base sur les variations de pH et des résultats de RMN de ^{27}Al en solution aqueuse, ainsi que sur les rendements en phase solide en fonction de la composition initiale des solutions, se propose d'étudier les conditions de formation par thermohydrolyse de l'alunite $\text{Na}[\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$, dont la structure a été résolue par Wang *et coll* [6] (fig 1). Cette structure en couches permet de mieux comprendre le mécanisme de formation des précipités.

Partie expérimentale

Mode opératoire

Les solutions ont été préparées par dissolution de sel d'aluminium (nitrate ou sulfate) et de sulfate de sodium et/ou sulfate de lithium dans de l'eau permutée pour des rapports $r = \text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+} = 1,5; 2; 4; 8$, les solutions ainsi obtenues sont traitées à reflux à 100°C , pendant 72 heures. Cette durée est un compromis qui permet d'obtenir des masses de produit significatives dans les cas peu favorables à la préci-

* Correspondance et tirés à part

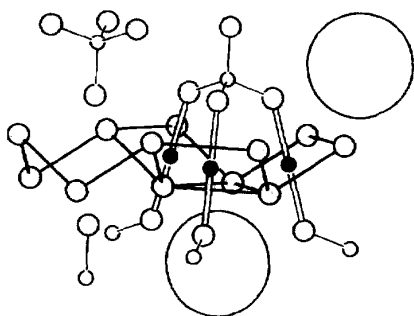


Fig 1. Structure de l'alunite. • Aluminium.

pitation; dans ces conditions les rendements obtenus varient de 5 à 70%.

Le pH des solutions est mesuré à froid, avant et après expérience (pHi, pHf), à l'aide d'un pHmètre Tacussel ISIS 4000, d'un couple d'électrodes verre/calomel, après étalonnage par deux solutions tampon standard [7] (pH = 2,00 et pH = 4,00).

Les variations de pH au cours de l'hydrolyse à 100°C ont été suivies à l'aide d'un pHmètre Tacussel TT Processeur II. La stabilité des électrodes pendant la durée des expériences est satisfaisante. L'étalonnage du couple est plus difficile à réaliser et les valeurs de pH n'ont que peu de rapport avec la réalité même si nous avons tenté des corrections de température.

Après traitement le solide est séparé de la solution, soit par centrifugation, soit par filtration selon la quantité de produit, puis il est lavé avec un volume d'eau permutée égal à deux fois le volume de la solution mère, et enfin séché à l'étuve à 100°C pendant 48 heures. Les phases solides obtenues présentent toutes un diagramme de diffraction des rayons X en accord avec la fiche JCPDS n° 45-1467 de la natroalunite.

Résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker AM300 à 78,20 MHz (centre RMN, UCB Lyon I). Les échantillons ont été placés dans des tubes de 5 mm de diamètre eux-mêmes mis dans des tubes de 8 mm de diamètre contenant la référence. Nous avons choisi de travailler avec l'ion tétraédrique $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ comme référence plutôt qu'avec l'ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, car l'ion aluminate n'est jamais présent dans nos solutions et ne perturbe pas la mesure d'intensité des raies. Toutefois pour faciliter les comparaisons, les déplacements chimiques sont comptés à partir du pic de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Résultats

Avant de commencer l'étude des solutions de sels d'aluminium, et de façon à pouvoir attribuer les variations de pH aux espèces qui en sont responsables, nous avons effectué des mesures sur des solutions dans lesquelles les variations de pH ne sont dues qu'à la variation de température.

La figure 2 montre la variation du pH avec l'augmentation de température pour des solutions ne contenant pas d'ions Al^{3+} .

Dans les deux cas on observe une variation de pH positive, le pH se stabilise puis reste stable tant que l'ébullition se maintient.

La variation du pH est particulièrement faible pour la solution de nitrate de sodium où aucun équilibre acido-basique notable n'existe. Elle est, en revanche, un peu plus grande pour la solution de sulfate de sodium où elle peut rendre compte du déplacement vers la gauche de l'équilibre :

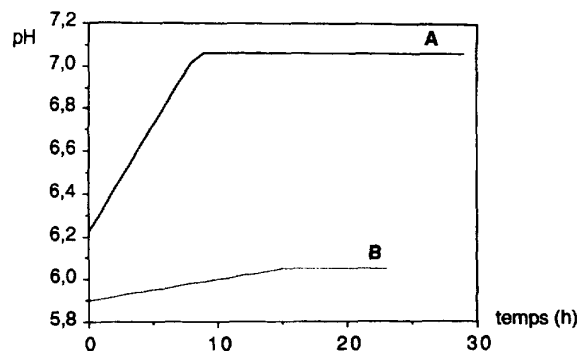
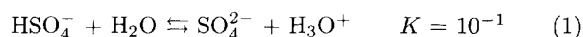
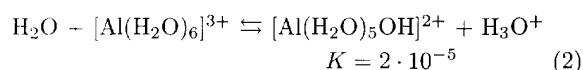


Fig 2. Evolution du pH en fonction du temps de traitement pour les solutions : A : Na_2SO_4 (0,1 mol/L); B : NaNO_3 (0,3 mol/L).

Influence de la composition des solutions

• Solutions contenant les ions nitrate

Il a été montré [1, 5] que les ions nitrate ne complexent pas les ions Al^{3+} , il ne se forme que des complexes hydroxydés selon l'équilibre acido-basique connu [8] :



Le suivi de l'évolution montre une brusque diminution de pH à la montée de température, une stabilisation pendant toute la durée de l'ébullition, un retour à la valeur initiale, à peu de choses près, après refroidissement (fig 3). Ces phénomènes sont totalement différents de ceux observés avec les solutions sans aluminium, la variation s'opère en sens inverse.

On peut considérer qu'elle traduit le comportement de l'ion Al^{3+} lorsque la température varie. La valeur mesurée de pHi 2,93 (tableau I), est en bon accord avec la valeur calculée pour une concentration en ion Al^{3+} de 0,1 mol/L avec la constante de l'équation 2. Dans cette expérience il n'y a aucun précipité. Le pH final a peu évolué, il est de 2,22. La variation de concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L d'ion H_3O^+ est négligeable par rapport à la concentration des ions Al^{3+} , elle correspond à un léger déplacement de l'équilibre (2).

• Solution contenant les ions sulfate et un alcalin

Pour l'étude de ces solutions, nous définissons r comme le rapport $[\text{SO}_4^{2-}]_0/[\text{Al}^{3+}]_0$. Dans un premier temps nous avons examiné des solutions ne renfermant que des ions sulfate (sulfate d'aluminium seul). Dans ce cas, il se forme un précipité en faible quantité. L'analyse chimique ayant montré que les solides contenaient du sodium,

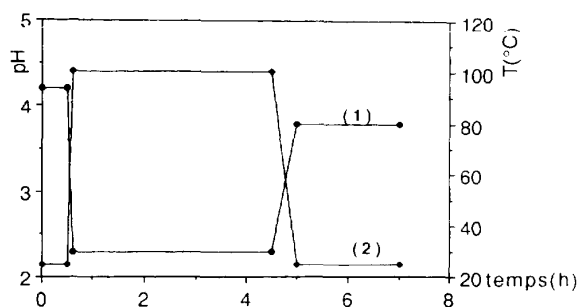


Fig 3. Variations du pH avec le temps pour une solution de nitrate d'aluminium (0,1 mol/L). (1) pH, (2) température.

Tableau I. Rôle de la nature du réacteur dans la précipitation $r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_0}{[\text{Al}^{3+}]_0}$.

Al^{3+} mol/L	SO_4^{2-} mol/L	r	pH_i	pH_f	Rdt (%)	Récepteur
0,2	0,3	1,5	3,43	3,40	0	matière organique
			3,40	1,84	7	verre
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,1 mol/L		2,93	2,22	0	verre

Rdt : rendement.

qui ne pouvait provenir que du verre du réacteur utilisé (verre pyrex), nous avons utilisé un récipient en matière organique (perfluoroalcoxy), il n'y a alors plus de précipité dans ce type de récipient (tableau I). La mesure de pH_i et pH_f montre qu'il n'y a pas non plus de variation de pH (il faut noter que le pH des solutions est plus basique que dans les solutions de nitrate d'aluminium, à cause de l'équilibre acido-basique des ions sulfate).

Des solutions de sulfate d'aluminium seul ($r = 1,5$) à diverses concentrations ont été traitées dans un réacteur en verre (techniquement il n'est pas possible de travailler en permanence dans un réacteur en matière organique). Elles donnent toutes des rendements faibles de l'ordre de 7% (à cause des ions sodium arrachés au verre). Dès que des ions sodium sont ajoutés, le précipité est abondant, et la quantité augmente avec l'augmentation du rapport r (tableau II).

Les valeurs (pH_i , pH_f) mesurées à l'ambiante sont constantes quand la quantité de Na_2SO_4 ajoutée augmente (cela est également vrai si l'ion sulfate ajouté vient d'un sulfate d'ammonium). Les valeurs de pH_f sont bien plus basses que précédemment, et la quantité de protons libérés est encore plus importante que ne le laisse supposer la variation de pH car le tampon sulfate en masque une partie. Pour apprécier l'effet de chacun de ces deux ions (Na^+ et SO_4^{2-}), deux séries de solutions de sulfate d'aluminium ont été examinées. Dans la première série la concentration des ions sulfate est modifiée par ajout de Li_2SO_4 (tableau III). Les rendements très faibles sont égaux à celui obtenu en faisant bouillir la solution de sulfate d'aluminium seul dans le récipient en verre. Cependant, en utilisant le récipient en matière organique dans lequel la précipitation et la variation de pH sont nulles pour le sulfate d'aluminium

Tableau II. Rôle des ions sulfate en présence d'ions sodium sur la précipitation dans un réacteur en verre. $[\text{Al}^{3+}]_0 = 0,2 \text{ mol/L}$.

SO_4^{2-} mol/L	r	pH_i	pH_f	Rdt (%)
0,4	2	3,34	1,48	64
0,8	4	3,38	1,48	71
1,6	8	3,37	1,43	80
0,8 (NH_4^+)	4	3,48	1,49	66

seul, il y a, en présence de sulfate de lithium, un faible précipité et une variation de pH importante (de 3,5 à 2,6). La présence du lithium n'est donc pas un facteur de précipitation d'alunite, mais joue un rôle dans la libération des protons.

Tableau III. Rôle des ions sulfate en l'absence d'ions sodium sur la précipitation $[\text{Al}^{3+}]_0 = 0,2 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,3 \text{ mol/L}$.

Li_2SO_4 mol/L	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$	Récepteur	pH_i	pH_f	Rdt (%)
0,1	2	verre	3,50	2,31	6
		matière organique	3,50	2,59	3
0,5	4	verre	3,54	2,44	6,5
		matière organique	3,54	2,44	6,5
1,3	8	verre	3,57	2,50	8,6

Dans la deuxième série, c'est la concentration des ions sodium qui est modifiée par ajout de NaNO_3 . Les rendements deviennent importants dès que les ions sodium sont présents. Les ions sulfate étant moins concentrés que dans la série précédente, l'évolution du pH final devient sensible et cette diminution, liée à la quantité du précipité, limite peut être le rendement (tableau IV).

Tableau IV. Rôle des ions sodium sur la précipitation pour une concentration fixe en ions sulfate $[\text{Al}^{3+}]_0 = 0,1 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,15 \text{ mol/L}$.

NaNO_3 mol/L	$\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$	pH_i	pH_f	Rdt (%)
0,1	1	3,50	1,54	34
0,5	5	3,40	1,25	44
1	10	3,45	1,08	50

Si maintenant les solutions contiennent un mélange de sulfate de lithium et de sodium, les rendements sont importants. Le tableau V montre que pour une concentration en aluminium de 0,2 mol/L et pour un rapport r constant et égal à 2 ($\text{Li}^+ + \text{Na}^+ = 0,2 \text{ mol/L}$), le rendement est d'autant plus important qu'il y a plus de sodium, 6% ($\text{Na}^+ = 0 \text{ mol/L}$) 40% ($\text{Na}^+ = 0,1 \text{ mol/L}$) et 64% ($\text{Na}^+ = 0,2 \text{ mol/L}$). Pour une autre concentration en sodium le rendement passe de 57% ($\text{Li}^+ = 2,4 \text{ mol/L}$) à 80% ($\text{Li}^+ = 0 \text{ mol/L}$). L'augmentation de la concentration des ions sulfate, à teneur en sodium constante (et donc en présence de lithium), augmente le rendement dans des proportions moindres de 49 à 57%. C'est le sodium qui est l'élément important de la précipitation.

Tableau V. Effet de l'ajout de Na_2SO_4 et Li_2SO_4 sur le rendement. $[\text{Al}^{3+}] = 0,2 \text{ mol/L}$. Le rapport $r = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_0}{[\text{Al}^{3+}]_0}$ est égal à $2,5 (\text{Li}^+ + \text{Na}^+) + 1,5$.

$\text{Li}^+ \text{ mol/L}$	$\text{Na}^+ \text{ (mol/L)}$	0 (%)	0,1 (%)	0,2 (%)	2,6 (%)
0	—			64	80
0,1	—		40		
0,2	—	6			
0,8	—			49	
2,4	—			57	

Caractérisation des espèces formées en solution par résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al

Le spectre de résonance de ^{27}Al pour Al^{3+} en solution aqueuse est bien connu grâce, entre autres, aux travaux de Akitt [3]. Il est surtout dû à la résonance de l'ion octaédrique $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, et à celle de l'ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ comme l'a montré cet auteur.

• *Conditions d'expérience*

Les solutions ont été préparées à partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2SO_4 pour, une part, obtenir des rapports $r < 1,5$ (qui est celui rencontré dans $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et d'autre part recréer des conditions proches de celles dans lesquelles nous travaillons. L'ajout d'acide nitrique s'impose pour obtenir une gamme de pH voisine de celle observée en fin d'expérience (tableau VI).

Les spectres enregistrés en fonction de la composition des solutions ne montrent pas d'évolution du nombre d'espèces présentes. Le pic le plus intense est celui de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, le deuxième pic à $-3,3 \text{ ppm}$ est le pic de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$. Le petit pic à $+0,3 \text{ ppm}$, a déjà été signalé par Akitt [5] qui l'attribue à $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Il est difficilement exploitable (fig 4).

A partir des surfaces calculées sous les pics, nous avons pu déterminer le pourcentage d'aluminium complexé (tableau VI). Pour une concentration en aluminium fixe ($0,1 \text{ mol/L}$), la variation du pourcentage d'aluminium complexé en fonction du rapport r est illustrée sur la figure 5. Ce pourcentage croît avec r et paraît tendre vers une limite pour des valeurs de r encore supérieures à celles étudiées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Akitt [9], qui observe la même évolution dans la formation du complexe. Dans la mesure où nous avons étudié des rapports plus grands, nous constatons que la limite supérieure ($\approx 20\%$) est un peu plus élevée que celle donnée par Akitt ($\approx 10\%$ pour un rapport 3,3). Il semble que 20% d' Al^{3+} complexé soit la limite extrême; c'est d'autant plus vrai que le pH des solutions dans lesquelles r est le plus faible est aussi le pH le plus bas ce qui défavorise la complexation. Si les pH étaient identiques la courbure serait sans doute moindre et la limite plus basse.

La solution R7 (tableau VI) qui correspond à un rapport $r = 2$, a été étudiée entre l'ambiante et 52°C (limite imposée techniquement). La figure 6 montre la très nette évolution du pourcentage d'aluminium complexé en fonction de la température, il est multiplié par un facteur de trois environ. Akitt [9] a observé des variations comparables pour des solutions de sulfate d'aluminium

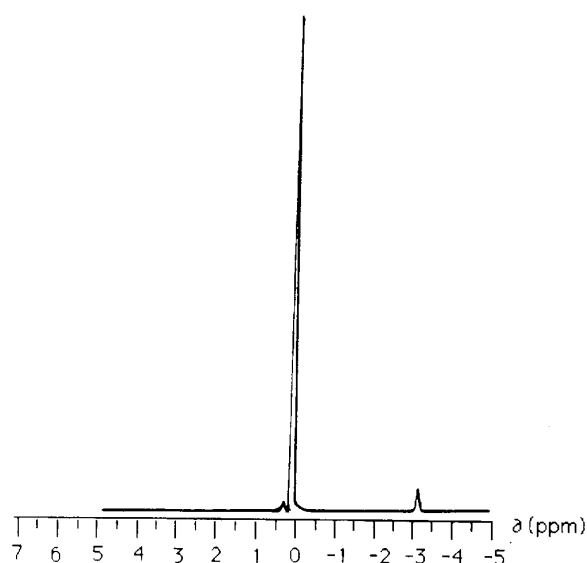


Fig 4. Spectre RMN de ^{27}Al de la solution R4 (tableau VI) (l'origine des déplacements chimiques est prise sur le pic de $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pour être en accord avec les mesures de Akitt).

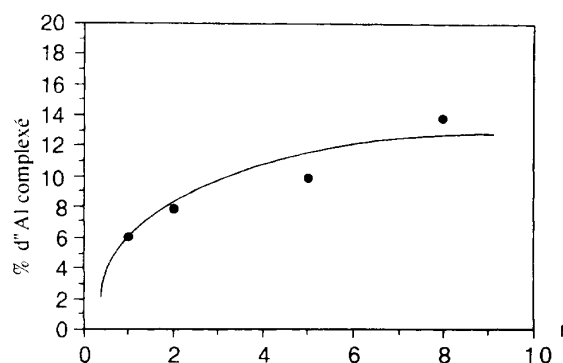


Fig 5. Pourcentage de $[\text{AlSO}_4]^+$ en fonction du rapport $r = \text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$, $[\text{Al}^{3+}] = 0,1 \text{ mol/L}$.

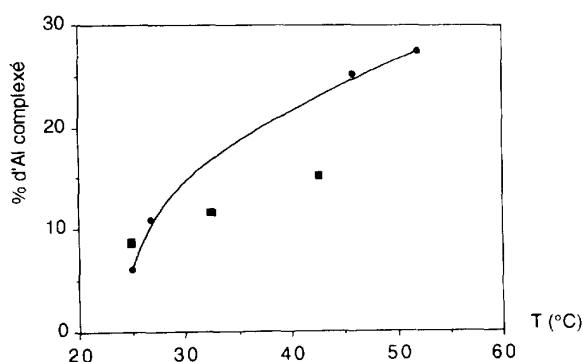
pur (fig 6). L'augmentation du rapport r provoque ici aussi une augmentation de la complexation. Ce résultat peut permettre de mieux comprendre les phénomènes observés, puisque pour former l'alunite il faut complexer 66% de l'aluminium sous forme de $[\text{AlSO}_4]^+$.

Discussion

L'étude des différentes solutions permet de connaître le rôle des constituants. La solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ mol/L}$ montre l'évolution des équilibres acido-basique de l'ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ lorsque la solution est chauffée. Toutefois si nous considérons l'intervalle de température 60°C – 100°C comme suffisamment faible pour négliger cette variation de température dans la valeur du pH, nous pouvons apprécier la proportion de

Tableau VI. Résultats de la RMN de ^{27}Al .

Essai	$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ mol/L	Na_2SO_4 mol/L	r	$[\text{HNO}_3]$ mol/L	pH	Intensité $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Intensité $[\text{AlSO}_4]^+$	% Al complexé	Na/Al
R1	0,1	0,1	1	0,5	1,33	45,7	3,0	6,0	2
R2		0,2	2		1,52	89,1	7,6	7,9	4
R3		0,5	5		1,82	82,6	9,2	10,0	10
R4		0,8	8		1,93	71,0	11,4	13,8	16
R5	0,25	0,1	0,4	0,5	1,15	52,8	0,9	1,7	0,8
R6		0,25	1		1,29	52,8	1,9	3,4	2
R7		0,5	2		1,52	98,4	8,5	7,9	4
R8		0,8	3,2		1,69	94,4	10,3	9,9	6,4
R9	0,5	0,1	0,2	0	2,24	110,7	2,0	1,7	0,4
R10		0,2	0,4		2,26	106,7	3,9	3,5	0,8
R11		0,5	1		2,30	196,0	16,9	7,9	2
R12		1	2		2,37	184,2	26,1	12,4	4
R13	1	0,1	0,1	0,5	0,84	98,0	4,2	4,2	0,2
R14		0,5	0,5		0,71	98,2	4,5	4,3	1
R15		0,8	0,8		0,52	91,3	7,5	7,6	1,6

Fig 6. Pourcentage de $[\text{AlSO}_4]^+$ en fonction de la température pour la solution R7. ■ Résultats de Akitt [9]. ● Nos résultats.

protons libérés. A 60°C la valeur lue est 4, à 100°C la valeur lue est 2,3, la proportion est donc $10^{(4-2,3)} = 50$. A la température ambiante (tableau I) nous avons mesuré un pH égal à 2,93, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-3}$ mol/L. Si nous appliquons le facteur 50 nous trouvons $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L de H_3O^+ à l'ébullition soit 50% d'aluminium complexé selon l'équilibre (2), qui est l'équilibre prépondérant. Cet équilibre se déplace relativement vite avec l'évolution de la température et le retour à l'ambiante nous ramène à la valeur initiale du pH.

On peut penser que les mêmes phénomènes se produisent avec les solutions de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ puisque dans un récipient en matière organique il n'y a pas de variation de pH. Il faut simplement superposer au premier équilibre un second équilibre qui fait intervenir les ions sulfate comme l'a montré la RMN. Ces complexes sont labiles puisque les variations des pH mesurés à l'ambiante après refroidissement sont très faibles.

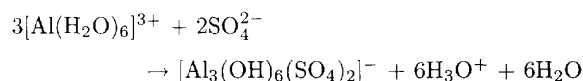
Les résultats changent lorsque de faibles quantités de précipité apparaissent, soit que la réaction ait eu lieu dans du verre, soit que Li_2SO_4 ait été ajouté à la solution de sulfate d'aluminium. Le pH final est nettement différent du pH initial (tableau I et tableau IV).

Ces résultats sont beaucoup plus utiles à la compréhension des phénomènes que ceux obtenus avec les solutions donnant lieu à un précipité abondant.

Cette variation peut-elle être attribuée à la seule apparition de précipité? Nous pouvons raisonner sur la solution à 0,1 mol/L de Li_2SO_4 (tableau III). Le pH 3,50 initial est bien expliqué par la mise en œuvre des deux équilibres (1) et (2).

A pH 3,50 la concentration totale en espèces sulfato étant de 0,25 mol/L, il y a au maximum, en négligeant les 8% de complexe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L d'ions HSO_4^- et $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L d'ions H_3O^+ .

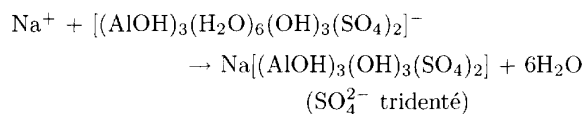
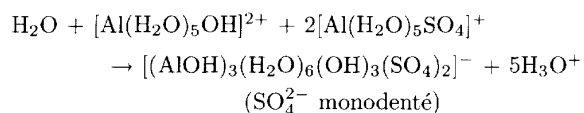
A la fin de l'expérience la quantité d'alunite précipitée n'a pas fait varier notablement la concentration totale des espèces sulfato ($r = 6\%$ correspondant à $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L d'ions SO_4^{2-} engagés dans le solide) donc à pH 2,31 ($\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) la concentration des ions HSO_4^- est devenue $8,3 \cdot 10^{-2}$ mol/L ($\Delta[\text{HSO}_4^-] = 7,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L), soit une augmentation des espèces protonées de $8,1 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Or, en considérant la réaction schématique :



la quantité d'alunite formée ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) correspond au maximum à l'apparition de $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'espèces protonées, soit bien moins que la quantité libérée. Force est donc d'admettre qu'il s'est formé d'autres complexes moins labiles que dans les cas précédents. L'objection visant à dire que nous ignorons quelle est la concentration totale des espèces sulfato en fin de chauffage ne tient pas. En effet le sulfate d'aluminium seul, dans le récipient en matière organique conduit à des complexes labiles, donc la concentration des espèces sulfato est la même avant qu'après. Si cette concentration change, c'est qu'il s'est encore une fois formé des complexes moins labiles.

Il est très difficile d'attribuer une structure à cette espèce intermédiaire. Toutefois l'examen de la structure cristalline de la natroalunite (fig 1) peut permettre de

comprendre le rôle du sodium et pourquoi les rendements sont grands dès qu'il est présent. Le point important pour la compréhension des phénomènes est la complexation de symétrie C_{3v} (tridenté) par un ion sulfate de trois ions aluminium partageant trois ions OH^- dans le plan équatorial de l'octaèdre de coordination (cycle Al_3O_3). Quelles que soient les raisons de la formation du cycle Al_3O_3 , il apparaît que si les plans équatoriaux des trois octaèdres mis en jeu restent coplanaires, ou même s'ils se referment un peu pour abaisser d'éventuelles tensions, la complexation C_{3v} par l'ion sulfate n'est pas possible. En effet les distances $\text{O}1_i\text{--O}1_j$ sont alors de l'ordre des distances $\text{Al}_i\text{--Al}_j$ du cycle soit 351 pm. Les distances O--O dans l'ion sulfate sont de 240 pm, ce qui interdit que les $\text{O}1$ appartiennent à un même ion SO_4^{2-} . Si la solution contient un ion alcalin, cet ion positif peut être attiré par la charge négative des trois OH^- du cycle Al_3O_3 contribuant, sinon à former ce cycle, du moins à le stabiliser. L'ion alcalin oblige également chaque ion sulfate situé du même côté que lui du plan équatorial (type O_2) à orienter deux oxygènes vers l'extérieur du cycle; ceux-ci prennent alors une position plus favorable pour la complexation C_{3v} sur d'autres cycles Al_3O_3 . Ces étapes peuvent être schématisées par :



La distance habituelle Li--O de 200 pm est trop faible pour que Li^+ puisse écarter les trois oxygènes $\text{O}2$ (fig 1).

Si l'alcalin est plus gros que Li^+ il va pouvoir écarter les oxygènes. Ce faisant, les trois positions $\text{O}1$ se rapprochent et deviennent des sites de complexation accessibles à un même ion sulfate opposé à cet ion alcalin. Cette complexation entraîne le départ des molécules d'eau de ces positions et induit probablement la polymérisation qui conduit lentement à l'apparition de la phase solide.

Conclusion

La thermohydrolyse de solutions de sulfate d'aluminium conduit à l'obtention de la natroalunite dès lors que le verre est utilisé pour les expériences. L'ajout de sulfate de lithium permet d'augmenter la concentration des ions sulfate et introduit un métal alcalin de petite taille. La complexation varie comme la concentration des ions sulfate : la variation de pH devient importante; elle change sur le plan cinétique, les complexes sont peu labiles : les valeurs finales du pH sont très inférieures aux valeurs initiales. Nous envisageons dans ce processus la formation de complexes polynucléaires cycliques solubles car fortement hydratés. L'introduction d'un métal alcalin plus gros que le lithium modifie les contraintes dans le cycle $(\text{Al}_3(\text{OH})_3)$ et permet à un ion sulfate d'occuper les trois positions apicales des trois octaèdres du cycle $(\text{Al}_3(\text{OH})_3)$. Cette complexation lente entraîne aussi la déshydratation du sel complexe qui précipite. Il est ainsi facile de modifier la composition initiale de la solution pour influencer la production d'alcalinoalunite.

Références

- 1 Brace R, Matijević E, *J Inorg Nucl Chem* (1973) 35, 3691-3705
- 2 Matijević E, Scheiner P, *J Colloid Interf Sci* (1978) 63, 3
- 3 Akitt JW, Greenwood NN, Khandelwal L, *J Chem Soc, Dalton Trans* (1972) 1226
- 4 Akitt JW, Elders JM, *J Chem Soc, Faraday Trans* (1985) 81, 1923-1930
- 5 Akitt JW, Elders JM, Fontaine LR, Kundu A, *J Chem Soc, Dalton Trans* (1989) 1889-1901
- 6 Wang R, Bradley WF, Steinfink H, *Acta Cryst* (1965) 18, 249
- 7 Bates RG, *Determination of pH*, Wiley, New York, 1973
- 8 Charlet P, Thèse doctorat, Université Lyon I, 1982
- 9 Akitt JW, Farnsworth JA, *J Chem Soc, Faraday Trans* (1985) 81, 193-205