

77. Recherches sur l'équilibre cyanure-cyanamide, dans le cas du lithium

par A. Perret et J. Riethmann.

(5 III 43)

La chimie minérale présente un certain nombre de lacunes dans la connaissance des conditions d'équilibre régissant l'existence et la coexistence des combinaisons métalliques contenant les éléments carbone et azote.

Il nous a paru spécialement intéressant de contribuer à le combler dans le cas de l'élément lithium, dont l'aptitude réactionnelle est si semblable à celle des alcalino-terreux.

Nous avons cherché à établir ces conditions d'équilibre en renonçant, pour des raisons pratiques, à partir d'un système comprenant les trois composants sous forme d'éléments. Il est plus facile de réaliser la synthèse du composé ternaire, en partant des composés facilement maniables qui sont d'une part, le nitrure et d'autre part, le cyanure de lithium.

La voie qui consiste à soumettre le carbure à l'action de l'azote, a fait également l'objet de quelques recherches de notre part.

Historiquement, l'azotation du carbure de lithium a été étudiée tout d'abord par les Américains *Tucker* et *Moody*¹⁾. Le résultat essentiel de leurs recherches fut de montrer qu'on obtient ici un mélange de cyanamide et de cyanure dans lequel à 925° C, il y a prédominance de la cyanamide.

D'autre part un peu plus récemment *Staebler*²⁾ obtint en réduisant du carbonate de lithium par le charbon sous une forte pression d'azote, exclusivement du cyanure. Il est à noter qu'ici la température fut notablement plus élevée, sans que d'ailleurs le mémoire cité ne la précise.

D'autre part la *Nitrogen Company*³⁾ mentionne dans un brevet, la formation de cyanamide comme produit intermédiaire dans la synthèse du cyanure de lithium lors de l'action de l'azote et de vapeurs d'hydrocarbures sur le métal.

Il n'apparaît pas qu'à l'époque où ces travaux furent faits, ces auteurs aient eu l'intention de fixer les conditions d'équilibre stable pour la forme cyanamide et la forme cyanure.

Il y a quelques années⁴⁾, l'un de nous avait, en collaboration avec *R. Perrot*, constaté que l'on obtenait de la cyanamide par transformation spontanée du cyanure de lithium. Le domaine de température où l'on pouvait l'observer était assez rapproché de la température ordinaire puisque déjà vers 370° par action du cyanogène sur le métal, il apparaissait un mélange de ces deux formes de composé azoté.

Par contre vers 250°, cette même réaction ne fournissait que du cyanure tandis que la vapeur d'acide cyanhydrique donnait exclusivement le même composé par action sur le métal vers 500°.

1) Am. Soc. 33, 1478 (1911).

3) D.R.P. 261 508 (1910).

2) B. 49, 2292 (1916).

4) C. r. 194, 95 (1932).

D'autres réactions étudiées à la même occasion tendaient à montrer une formation de cyanamide augmentant avec la température.

Le rappel de ces quelques observations a pour but de montrer que le rôle du facteur température, dans l'établissement d'un état d'équilibre entre les formes cyanure et cyanamide, chez l'élément lithium, n'apparaît pas de façon immédiate.

Pour le mettre en évidence, nous avons pensé qu'il serait plus simple d'opérer sur un système chimique constitué par une des composantes de l'équilibre, prise à l'état pur, plutôt que d'étudier un mélange comme ce fut le cas dans le groupe des recherches que nous venons de citer.

Pour cela, nous avons préparé¹⁾ du cyanure de lithium pur et anhydre. — Nous l'avons maintenu à diverses températures pendant des durées prolongées variant de 5 à 24 heures.

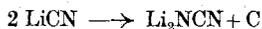
Le cyanure était contenu dans une nacelle d'argent fin et chauffé dans le vide sous une pression voisine de un mm. de mercure.

De nombreux essais nous ont montré que dans tout le domaine des températures, où précédemment nous avons observé une transformation probable du cyanure en cyanamide, le cyanure pur restait rigoureusement exempt de cyanamide.

Ce résultat inattendu nous engagea à rechercher systématiquement le rôle des produits d'accompagnement du cyanure dans les mélanges résultant de la synthèse à partir du métal et du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique.

C'est ainsi que nous avons trouvé que la cause essentielle de la différence de comportement du cyanure pur par rapport à ces mélanges consistait en une action catalysante exercée par la nacelle de fer ayant contenu le lithium métallique.

Il suffit dès lors d'ajouter du fer en poudre au cyanure de lithium et de le chauffer au-dessus de son point de fusion dans une nacelle d'argent pour faire apparaître la cyanamide par décomposition spontanée du cyanure conformément à:



Au voisinage de 500°, il est aisé de faire disparaître totalement le cyanure.

Comme nous avons affaire à un cas de catalyse hétérogène, la vitesse de transformation reste relativement faible puisqu'il faut que par diffusion chaque molécule de cyanure entre en contact avec le catalyseur.

Cette remarque explique comment il se faisait que dans l'évolution des mélanges de synthèse de ce cyanure, il n'y eût pas de régularité dans la formation de cyanamide en fonction de la température.

¹⁾ Helv. 15, 1165 (1932).

L'hétérogénéité du mélange s'opposait à la diffusion du cyanure vers les surfaces du catalyseur formé par la nacelle de fer elle-même.

Comme première conséquence, il résulte de ces constatations que le fer réduit pourra servir de révélateur permettant de déterminer le domaine de stabilité du cyanure et de la cyanamide en fonction de la température.

En effet, dans tout le domaine où en présence de ce catalyseur, le cyanure se transforme en cyanamide, il sera évident qu'il s'y trouvera sous une forme instable. En son absence, il ne s'y maintiendra qu'en constituant un système trempé.

Il est bien entendu que l'utilisation de ce révélateur sous-entend que, lorsqu'il sera employé aux températures élevées, il faut faire suivre le chauffage isothermique d'un refroidissement rapide si l'on veut saisir par l'analyse la composition atteinte lors de l'équilibre.

Il suffit d'ailleurs que la chute de température soit rapide jusque vers 300°, car au-dessous de cette valeur, la vitesse de transformation du cyanure devient négligeable.

Dans nos conditions expérimentales, cette méthode nous a montré qu'il faut considérer le cyanure de lithium comme étant un composé, hors de son domaine de stabilité thermodynamique, dans tout l'intervalle s'étendant de 600° vers les basses températures.

Nous avons été amenés à utiliser cette méthode dans l'étude du comportement du cyanure de lithium provenant de la double décomposition d'un sel halogéné du lithium avec le cyanure de sodium à l'état fondu.

Pour donner une base objective à son emploi dans ces conditions spéciales, nous nous sommes assurés que le cyanure de sodium, comme d'ailleurs ceux de tous les métaux alcalins, à l'exception de celui de lithium, ne donne pas de cyanamide par contact avec le fer réduit.

Il a été aisé dans ces conditions de retrouver, grâce à l'apparition de cyanamide dans ces mélanges, l'instabilité du cyanure de lithium jusque vers 600°.

Le problème principal qui se pose maintenant est celui de la détermination des conditions d'existence du cyanure à l'état stable.

L'ensemble des observations précédentes montre qu'elles ne pourront se trouver que vers les températures supérieures à 600°.

Au point de vue expérimental, l'emploi du tensio-eudiomètre, si commode pour l'étude de la transformation du cyanure en cyanamide, est inutilisable dans ce cas, car il ne se prête pas à des refroidissements suffisamment rapides.

Nous avons choisi le mode opératoire suivant :

L'échantillon de cyanure, mélangé de fer réduit, est placé dans une bombe d'acier et comprimé par une vis de fermeture pénétrant profondément dans le corps de la bombe. L'étanchéité est finalement assurée par soudure autogène.

La bombe est alors maintenue à la température voulue et peut être refroidie très rapidement par plongée dans l'eau froide.

Dans ce cas, la durée de refroidissement pour passer de 1000° à 300°, ne dépasse guère 30—40 secondes.

Il est donc certain que l'analyse du contenu de la bombe révélera d'une façon assez fidèle la composition effectivement présente à la température de chauffage.

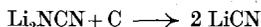
Partant du cyanure de lithium pur, additionné de poudre de fer et soumettant le mélange à des températures croissantes, nous passons nécessairement dans le domaine où se révèle l'instabilité du cyanure.

Il est évident que la vitesse de transformation en cyanamide s'accroît avec la température et par conséquent avant le chauffage isothermique de la bombe à 1000°, il y aura transformation intégrale en cyanamide. Le cyanure dosé après trempe correspondra donc à du cyanure reformé à partir de la cyanamide sous l'action de la température.

En opérant à 1000° C pour une durée de chauffage isothermique variant de 1 h. à 6 h., nous avons obtenu après trempe des teneurs en cyanamide ayant varié de 5 à 8%.

Il est donc clair, qu'à l'incertitude près, résultant du fait que la trempe n'est pas instantanée, le cyanure constitue la forme stable à haute température, puisque dans ces conditions tout se passe comme si on l'avait synthétisé à partir de la cyanamide et du carbone.

Donc du côté des températures élevées, la réaction se fait dans le sens :



Entre la température de 600° et 1000° C se trouve la zone d'équilibre réversible. Nous avons mesuré par la méthode ci-dessus la composition correspondant à quelques valeurs intermédiaires de la température. La reproductibilité des résultats était défectueuse bien qu'elle fournit des valeurs qualitativement conformes au fait essentiel que la teneur en cyanure croît avec la température de chauffage isothermique.

Nous pensons qu'en réduisant l'inertie thermique des bombes employées, il serait possible d'apporter une amélioration notable.

Nous nous sommes provisoirement bornés à la délimitation du domaine de réversibilité de la transformation du cyanure en cyanamide. Disposant par cette technique d'une connaissance assez exacte des domaines de stabilité des deux formes de ces composés ternaires, il est opportun de vérifier si l'action du carbone sur le nitrure ou l'action de l'azote sur le carbure les fournit dans les domaines de température où l'évolution thermique du cyanure les fait prévoir.

Les données bibliographiques sont trop peu précises pour contribuer à cette vérification.

La *Nitrogen Company*, dans son brevet¹⁾ fait état de la formation de la cyanamide comme terme intermédiaire dans la synthèse totale du cyanure à partir du métal, de l'azote, et d'hydrocarbures.

Par contre *Guntz*²⁾ semble n'avoir trouvé que du cyanure dans les produits de réaction du nitrure de lithium fondu dans une nacelle de charbon.

Nous avons préparé du carbure de lithium par le procédé suivant : nous avons chauffé vers 1000° un mélange stoechiométrique de lithium métallique avec du graphite pulvérisé dans une bombe d'acier soudée à l'autogène. Par ce procédé, on obtient facilement des échantillons de carbure contenant 70 % de Li_2C_2 .

Nous les avons soumis à un courant de gaz ammoniac sec en les chauffant isothermiquement à différentes températures, en évitant la présence de fer.

L'analyse des produits formés nous a donné les résultats suivants : Le début de l'azotation s'observe vers la température de 400°. Il se forme alors uniquement de la cyanamide. A 450°, il y a déjà au bout de 4 h., 11,6 % Li_2NCN .

Dans ce domaine de température, il n'est pas certain que la réaction génératrice de cyanamide soit l'azotation du carbure, car l'ammoniac est encore très peu dissocié. Il est possible que la cyanamide résulte d'une action du carbone sur l'amide du lithium qui peut se former par action de l'ammoniac sur le métal dispersé dans le carbure.

Cependant cette incertitude est sans importance, car le seul fait nous intéressant ici est que la cyanamide formée soit exempte de cyanure.

A 600°, nous avons obtenu un taux de transformation d'environ 50 % en cyanamide. Le cyanure est encore absent.

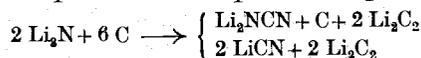
A 700° par contre nous avons dosé 18 % de cyanure accompagné de 45 % de cyanamide.

Ces résultats obtenus en l'absence de catalyseur, tendent à montrer que la cyanamide peut être effectivement une forme de synthèse directe de combinaison ternaire entre lithium, carbone et azote.

La préparation particulièrement facile du nitrure de lithium nous a engagé à étudier systématiquement l'action du graphite sur ce composé en fonction de la température.

La formation d'un composé ternaire entre les éléments lithium, carbone et azote amènera une libération partielle du métal présent dans le nitrure.

Dans la zone intéressante des valeurs de la température, il se produit une réaction pouvant se représenter par :



¹⁾ loc. cit.

²⁾ C. r. 123, 1273 (1896).

Il faut évidemment compter avec la formation du carbure, car il est bien connu que le lithium possède la propriété de se combiner au carbone au rouge déjà.

Cette étude a été faite dans un tensio-eudiomètre du type classique. Il permet d'opérer à l'abri de l'air et de mesurer les éventuels dégagements gazeux, accompagnant la réaction.

La substance fut placée dans une nacelle métallique portée ensuite dans un tube de porcelaine en « Pythagoras » dont toute la surface intérieure est protégée par un cylindre de fer.

Pour éviter les actions catalysantes dans l'évolution thermique des produits de réaction, nous avons, au début, utilisé des nacelles d'argent fin. Or l'expérience a montré qu'elles ne sont utilisables que jusqu'à la température de 600°. Un peu au-dessus de cette valeur, l'argent entre brusquement en réaction avec le nitrure qui est décomposé totalement en formant un alliage fusible Ag-Li¹).

Au-dessus de 600°, nous avons fait un certain nombre d'expériences en nacelles de cuivre et finalement, nous avons adopté des nacelles de nickel.

Bien que ce métal possède la propriété de catalyser l'équilibre cyanure-cyanamide, ce n'est qu'à un degré suffisamment faible qui n'apporte pas de perturbation sérieuse.

Le tableau suivant résume quelques résultats expérimentaux²).

Température	Nature nacelle	Durée en heures	% Cyana- mide	% Cyanure
440°	Argent	10	17,9	0
540°	„	10	34,0	0
600°	„	8	70	0
600°	Cuivre	8	70	0
660°	Nickel	10	75	traces
700°	„	8	80	14
1000°	„	10	60	30
1020°	„	12	50	40

¹) Le tensio-eudiomètre se prête particulièrement bien à l'observation de cette évolution qui ne paraît pas avoir été signalée avec l'argent. Par contre un comportement semblable du nitrure de lithium a été observé déjà dans le cas de l'antimoine par Duparc, Wenger et Urfer, Helv. 13, 656 (1930).

²) Les % de cyanamide et de cyanure sont calculés par rapport à l'azote présent dans le mélange initial de nitrure et de graphite. La formation de carbure de lithium est d'autant plus grande que la température a été plus élevée. Le lithium libéré par la formation de cyanamide ou de cyanure et non transformé en carbure reste occlus dans la masse saline.

Une partie cependant se dissout dans le nickel et cause ainsi une usure rapide des nacelles.

L'examen de ces chiffres fait ressortir les faits suivants :

1) La cyanamide peut se former directement à partir des éléments dans le domaine où elle constitue une forme thermodynamiquement stable.

2) Le cyanure est la forme stable à haute température. Les fortes teneurs en cyanamide qui l'accompagnent ici proviennent de la régression spontanée du cyanure au cours du refroidissement.

Pour terminer, nous avons appliqué également dans le cas du système nitrure de lithium-graphite, la technique de la trempe après chauffage du mélange dans les bombes d'acier. Voici les résultats.

Après chauffage de 4 h. à 1100° et refroidissement par plongée dans l'eau froide, l'analyse montre que la composition finale est ici de 11 mol. de cyanure pour une mol. de cyanamide. Par contre en laissant la bombe se refroidir dans le four, nous avons dosé une mol. de cyanamide pour deux mol. de cyanure.

La différence entre cette composition et celle qui fut obtenue lors du chauffage dans le tensio-eudiomètre provient du fait que les conditions de refroidissement n'ont pas été identiques.

Ces résultats confirment une fois de plus la règle disant que :

Parmi les composés ternaires contenant les éléments carbone, azote et lithium¹⁾, le cyanure est la forme stable à haute température. Il se transforme réversiblement en cyanamide par refroidissement. Sa vitesse de régression, comme c'est le cas chez les réactions exothermiques, dépend très fortement de la présence de catalyseurs.

La cyanamide est la forme stable aux températures inférieures à 600°.

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université.

¹⁾ Il peut sembler nécessaire de tenir compte ici de l'existence de la dicyanimide de lithium $\text{LiN}(\text{CN})_2$. Nous avons préparé ce composé. En le soumettant à l'action des températures pour lesquelles s'établit l'équilibre cyanure-cyanamide avec une vitesse mesurable, il est aisé de vérifier qu'il n'y a aucune chance pour que ce composé intervienne comme composant normal dans le champ des manifestations de l'affinité mutuelle de ces éléments. En effet un peu au-dessus de 500°, la dicyanimide de lithium donne lieu à un dégagement régulier d'azote moléculaire en se transformant en un mélange de cyanure et de cyanamide, où domine cette dernière.