

des *l*-Menthols, der Diaceton-D-galactose <1,5> und des Cholesterins, nach dem zweiten Typus die Tosylester der Diaceton-D-glucose <1,4>,  $\beta$ -Diaceton-D-fructose <2,6> und des Phenols. Aus *l*-Menthol-tosylester entstand *p*-Menthan, aus 6-Toluolsulfo-diaceton-D-galactose D-Fucose und aus Cholesterin-tosylat Cholesten und *i*-Cholesten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

### 188. Réaction du carbone avec les nitrures de calcium, de baryum et de magnésium, et ses relations avec l'équilibre cyanure-cyanamide

par A. Perret et J. Riethmann.

(18 V 49)

Dans une communication parue dans ce recueil<sup>1)</sup>, nous avons montré expérimentalement combien le magnésium diffère des éléments alcalino-terreux proprement dits, dans son affinité pour le carbone. Nos résultats ont trouvé une confirmation dans la publication d'un intéressant travail de *F. Irmann* et *W. D. Treadwell*<sup>2)</sup>.

En outre, la métastabilité du carbure de magnésium dans tout le domaine des températures admettant l'expérimentation dans des appareils d'acier, a trouvé dans le travail très récent de *F. Irmann*<sup>3)</sup> une justification thermodynamique importante. Ce travail présente en particulier l'intérêt de fournir des valeurs pour la chaleur de formation des carbures  $MgC_2$  et  $Mg_2C_3$ . Malgré l'erreur les affectant, celles-ci mettent en évidence le caractère endothermique de ces composés et rendent compte ainsi de la tendance à la décomposition en carbone et magnésium, dans le domaine des températures à considérer comme relativement basses, pour ces systèmes chimiques où le carbone est un des constituants efficaces.

Par voie de conséquence, cette métastabilité du carbure de magnésium fait pressentir que les combinaisons de ce métal avec les éléments carbone et azote présenteront des conditions de formation et un domaine d'existence, en fonction de la température, très différents de ceux du calcium.

Nous nous proposons ici de faire part de résultats obtenus dans l'étude de l'évolution des systèmes formés par les nitrures de calcium, de baryum, de magnésium et le carbone, sous forme de graphite de Ceylan.

---

<sup>1)</sup> Helv. **30**, 218 (1947).

<sup>2)</sup> Helv. **30**, 775 (1947).

<sup>3)</sup> Helv. **31**, 1584 (1948).

A. *Nitrure de calcium et carbone.*

Cette réaction a attiré l'attention des chercheurs presque dès les débuts de l'industrie de la cyanamide.

En particulier elle a été évoquée comme susceptible de jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de l'azotation du carbure de calcium<sup>1</sup>). Il semble bien aujourd'hui que la fixation d'azote en soit tout à fait indépendante.

Par les travaux de *Bodea*<sup>2</sup>) et de *Kadlec-Fleck*<sup>3</sup>), on dispose d'une connaissance assez complète des conditions de formation de la cyanamide à partir du nitrure et du carbone, sous forme, soit de noir d'acétylène, soit de graphite *Acheson*. Une lacune subsiste cependant. Il ne semble pas qu'il ait été tenté de soumettre à un refroidissement brusque les systèmes en réaction ayant atteint l'état stationnaire, à une température donnée. Ceci permet d'entrevoir la raison pour laquelle la formation de cyanure n'a jamais dépassé l'état de traces dans les bilans de matière de ces auteurs, bien que le domaine de température exploré ait atteint 1100° C.

Nous avons montré<sup>4</sup>) il y a quelques années que le système nitrure de lithium et graphite chauffé à 1100° et refroidi brusquement, par trempe à l'eau, fournit le cyanure comme composant azoté principal. Par refroidissement lent, par contre, c'est la cyanamide qui prédomine.

L'analogie de comportement chimique avec le calcium, tout particulièrement dans l'aptitude du lithium à former un nitrure et un carbure, font attendre, dans le cas du système nitrure de calcium et graphite, une évolution qualitativement semblable dans les mêmes conditions thermiques.

La différence essentielle entre notre technique expérimentale et celle de nos prédécesseurs a consisté dans l'emploi de creusets formés de cylindres d'acier<sup>5</sup>), dans lesquels le mélange de réactifs est comprimé par une vis dont l'extrémité extérieure est fondue par soudure autogène, après serrage. Ainsi le chauffage à 1200° C peut être poursuivi pendant plusieurs heures sans risque d'altérer le contenu par contact avec l'air. En outre le refroidissement peut être

<sup>1</sup>) *Krase et Yce*, Am. Soc. **46**, 1358 (1924).

<sup>2</sup>) Diss. Tech. Hochschule Berlin 1927.

<sup>3</sup>) C. r. **188**, 561 (1929).

<sup>4</sup>) Helv. **26**, 740 (1943).

<sup>5</sup>) Il s'agit ici de la technique même qui fut utilisée dans nos communications antérieures (loc. cit.). Nous avons souligné ses avantages, mais elle a aussi quelques inconvénients. Le poids d'un creuset atteint environ 350 g pour 2–3 g de substance. Ce rapport de masse est défavorable à un refroidissement très rapide, mais est nécessaire pour la résistance à l'oxydation. — La zone de température efficace est comprise entre 1200 et 800°. Elle est franchie en une durée de 10 sec. environ. Vers les hautes températures, il est nécessaire de chemiser l'intérieur de ces creusets d'un cylindre de nickel.

rapide par plongée du creuset dans une grande masse d'eau, sous vive agitation.

Si la vitesse de changement de composition du système n'est pas très grande à température décroissante, l'analyse, après refroidissement, donnera une image assez exacte de l'état atteint à l'instant précédant la trempe.

Voici quelques résultats obtenus avec les mélanges formés d'une mol. g  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ <sup>1)</sup> et 6 at. g de carbone (graphite).

Temp. ° C	Durée de chauffage	Etat	CaNCN %	Ca(CN) <sub>2</sub> %	Taux de transformation, en %
1180°	3 h.	trempe	68	6,5	74,5
1180°	5 h.	recuit	73	0	73
1060°	5 h.	trempe	58	6,7	64,7
1060°	5 h.	recuit	60	0	60
850°	8 h.	trempe	53	0	53
850°	8 h.	recuit	54	0	54

L'effet de la trempe montre bien que la cyanuration tend à s'accomplir dans le domaine des températures élevées. Si les teneurs en cyanure restent faibles, c'est la conséquence de la labilité exceptionnellement grande du cyanure de calcium au voisinage de 1000° C. Malgré le refroidissement s'effectuant en une dizaine de secondes, une partie importante rétrograde déjà à l'état de cyanamide<sup>2)</sup>.

Dans l'ensemble, on retrouve qualitativement la similitude escomptée dans l'évolution du système  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  et graphite avec celle de  $\text{Li}_3\text{N}$  et graphite. Les taux de transformation sont inférieurs à ceux de *Kadlec-Fleck*<sup>3)</sup> qui forment une série de valeurs croissant régulièrement avec l'augmentation de la température et plafonnant, à 1100°, vers 91%.

La différence présentée par nos résultats s'interprète facilement par la faible réactivité du graphite naturel. En outre, par l'effet de la compression à laquelle la substance est soumise dans nos conditions, une partie appréciable est altérée par nitruration et cémentation du creuset.

<sup>1)</sup> Le nitrure utilisé a été préparé par nous-mêmes avec du calcium *Kahlbaum* et avec du calcium mis, à titre gracieux, à notre disposition par la *Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie d'Ugine*. Sa teneur en  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  s'élevait à 95%.

<sup>2)</sup> *Petersen et Franck* (Z. anorg. Ch. **237**, 13 (1938)) ont montré, par l'étude de l'équilibre cyanure-cyanamide, à partir de cyanure de calcium ou de cyanamide additionnée de noir d'acétylène, que les valeurs d'équilibre, en systèmes trempés de faible inertie thermique, sont beaucoup plus élevées que les nôtres. (A 1170° C, il y a 62% de cyanure de calcium.) Nos résultats démontrent que la présence de carbure de calcium n'empêche nullement l'équilibre cyanure-cyanamide de tendre à s'établir.

<sup>3)</sup> Loc. cit.

*Bodea*<sup>1)</sup> a proposé une image du mécanisme de cette évolution du nitrure de calcium sous l'action du carbone. Il a recours, pour le justifier, aux valeurs publiées des chaleurs de formation des composants du système. Il les a complétées en mesurant la chaleur d'azotation du calcium, en synthétisant le nitrure dans un calorimètre travaillant vers 400° et sous 20 kg/cm<sup>2</sup> d'azote. Il considère la transformation globale comme résultant de deux réactions consécutives: la première étant une réaction fortement endothermique, génératrice du carbure et d'azote, et la seconde consistant dans l'azotation exothermique du carbure.

A température ordinaire, le bilan thermochimique global qui est faiblement endothermique montre bien qu'à la température de réaction, il y a beaucoup de chances pour que l'évolution du système se produise dans le sens observé.

Le tableau suivant résume les valeurs utilisées:

<i>Système</i>	$\Delta H$ cal/mol.	<i>Auteurs</i>
$3 \text{ Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$ . . . . .	- 116000 ± 2000	<i>Neumann, Kröger et Haebler</i> <sup>2)</sup>
$\text{Ca} + 2 \text{ C} \rightarrow \text{CaC}_2$ . . . . .		
$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6 \text{ C} \rightarrow 3 \text{ CaC}_2 + \text{N}_2$ . .	- 14100	<i>Ruff et Josephy</i> <sup>4)</sup>
$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaNCN}$ . . . . .	+ 60900	<i>Bodea</i> <sup>3)</sup>
$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 5 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ CaC}_2 + \text{CaNCN}$	- 72000	<i>Franck et Hochwald</i> <sup>5)</sup>
$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 5 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ CaC}_2 + \text{CaNCN}$	- 11200	avec $\Delta H_{\text{Ca}_3\text{N}_2}$ de <i>Bodea</i>
$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 5 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ CaC}_2 + \text{CaNCN}$	+ 2000 env.	avec $\Delta H_{\text{Ca}_3\text{N}_2}$ de <i>Neumann</i>

Si on examine les raisons expérimentales invoquées par l'auteur pour justifier la scission de la réaction globale en deux composantes, on s'aperçoit que ces raisons prêtent à des objections importantes.

La preuve du dégagement d'azote au cours du chauffage du nitrure avec le carbone, en courant d'azote, consiste dans l'observation, vers 750° et pendant une courte durée seulement, d'une dénivellation du débitmètre de sortie, plus grande que celle du mesureur de débit d'entrée.

Elle est considérée comme confirmée par l'observation d'un dégagement d'azote limité donnant une pression de quelques dizaines de mm de mercure, vers 750°, lorsqu'on opère sous vide. Ce phénomène est d'ailleurs transitoire et dans les deux cas, quand la température monte au-dessus de 750°, la pression d'azote régresse au prorata de la durée de réaction.

Or, pour détecter une libération d'azote par une réaction se passant en courant d'azote, il faut que la pression d'azote du système en évolution qui est siège d'une dissociation réversible dépasse la pression extérieure.

<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **204**, 81 (1932).

<sup>3)</sup> Loc. cit.

<sup>4)</sup> Z. anorg. Ch. **153**, 25 (1926).

<sup>5)</sup> Z. El. Ch. **31**, 586 (1925).

Il est peu probable que la réalité corresponde à cette condition, puisque dans le vide la pression d'azote n'atteint que quelques mm de mercure. Il s'agit donc ici de tout autre chose que d'une réaction réversible à laquelle participerait le nitrure de calcium.

Nous pensons que ce dégagement d'azote résulte simplement d'une réaction irréversible du nitrure avec la porcelaine de la nacelle.

Quant à l'absorption ultérieure de l'azote libéré, elle est le fait de la réaction normale d'azotation du carbure formé à ces températures et de celle du calcium métallique présent dans le nitrure.

Les conditions dans lesquelles nos propres expériences ont été réalisées ont montré que la réaction s'effectue tout aussi bien dans un milieu homogène, où l'azote n'a pas la possibilité de former une phase gazeuse.

En première approximation, on peut considérer que l'énergie libre de la réaction, à sa température d'accomplissement, est peu différente de la chaleur de réaction. Seule la chaleur de formation du nitrure de calcium est inconnue vers 1000° C.

Par contre, on dispose de valeurs approchées des tensions de de tous les composants vers 1000°. Elles sont réunies dans le tableau suivant:

<i>Système</i>	<i>Tension de dissoc.</i>	<i>Auteurs</i>
$\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow 3 \text{Ca} + \text{N}_2$ . .	$1,5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg à 1011° C	<i>Kraus et Hurd</i> <sup>1)</sup>
$\text{CaNCN} + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{N}_2$	12 mm Hg à 1000° C	<i>Franck et Heimann</i> <sup>2)</sup>
$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{Ca} + 2 \text{C}$ . . .	26 mm Hg à 1000° C (interpolé)	<i>Treadwell, Mauderli et Moser</i> <sup>3)</sup>
Ca métal. . . . .	14 mm Hg à 1003° C	<i>Hartmann et Schneider</i> <sup>4)</sup>

Les grandes difficultés rencontrées dans la mesure des tensions de dissociation des métaux alcalino-terreux vers 1000° C sont le fait d'une part de l'attaque de tous les réfractaires par la vapeur du métal, et d'autre part de l'extrême sensibilité du nitrure à l'oxygène. Elles expliquent facilement les divergences considérables existant entre les valeurs de *Kraus et Hurd* et celles de *Leu* (thèse Lausanne 1925). Les auteurs américains sont certainement près de la réalité. Leurs valeurs donnent, introduites dans l'isochore de *van't Hoff*, un ordre de grandeur acceptable à la chaleur de réaction.

Quant à la pression partielle de Ca sur  $\text{CaC}_2$ , la valeur ci-dessus est très vraisemblablement affectée d'une erreur par excès. La vraie valeur devrait être inférieure à la tension du métal pur.

Malgré le remarquable effort accompli par les auteurs précités, on peut penser que les valeurs thermiques qu'ils ont utilisées (chaleurs spécifiques et surtout conventions relatives à la chaleur spécifique du carbure) sont encore insuffisantes pour fournir des valeurs précises pour la tension de dissociation du carbure.

<sup>1)</sup> Am. Soc. **45**, 2559 (1923).

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **33**, 469 (1927).

<sup>3)</sup> Helv. **27**, 105 (1944).

<sup>4)</sup> Z. anorg. Ch. **180**, 279 (1929).

Les tensions de dissociation des deux composés azotés donnent cependant une image de l'affinité de l'azote pour le calcium et le système calcium-carbone au voisinage de 1000° C. Leurs valeurs montrent que dans le système calcium-carbone-azote, si les deux composés possibles formaient des phases distinctes, l'équilibre devrait se produire avec formation sélective de nitrure. En réalité, le nitrure de calcium ne se forme jamais, dans ces conditions, d'une façon appréciable.

L'expérience montre qu'il se transforme à un taux très élevé, puisque *Kadlec-Fleck* l'a trouvé à 1100° C atteindre 91 % dans le sens de la formation de la cyanamide et du carbure.

Il est donc très probable que l'évolution est déterminée par la formation d'une phase mixte<sup>1)</sup>, par dissolution réciproque, où la présence de carbone est essentielle. La tension du nitrure se trouve augmentée et celle de la cyanamide peut y être abaissée.

Cette hypothèse rend compte du très intéressant résultat expérimental cité par *Bodea* (loc. cit.) où par chauffage du nitrure en présence de carbone vers 800° C et pompage continu des gaz de réaction, le nitrure de calcium est transformé pour sa plus grande partie en carbure. Malgré l'absence d'indication de la valeur de la pression établie, on peut prévoir que 10<sup>-2</sup> mm de Hg suffisent, alors que la tension de dissociation du nitrure n'atteint pas 10<sup>-4</sup> mm de Hg!

Ces mêmes raisons conduisent à penser qu'en phase condensée le nitrure sera présent jusqu'aux températures élevées, mais en teneur décroissante.

La vérification expérimentale est difficile à faire, parce qu'il n'existe pas de matériau suffisamment inerte, vis-à-vis des composants du système à ces températures. Mais la limitation du taux de transformation en est la conséquence probable.

L'obtention, par *Franck et Heimann*<sup>2)</sup> du carbure de calcium blanc, par chauffage sous vide du mélange de cyanamide pure avec du carbone vers 1100°, ne serait également qu'une conséquence naturelle de la représentation proposée.

Pour résumer, nous pensons que dans l'affinité du calcium pour l'azote, le carbone joue le rôle d'élément déplaçant l'azote de ses combinaisons nitrure et cyanamide. Ceci comme conséquence d'une part, de la solubilité réciproque de ces derniers en sa présence avec formation de cristaux mixtes ou de combinaisons moléculaires, et d'autre part, de la faible tension de dissociation du carbure.

<sup>1)</sup> Nous pensons qu'il se réalise dans ce système des combinaisons moléculaires entre les composants, où les propriétés thermodynamiques de ces derniers subissent des modifications semblables à celles qui ont été étudiées par *Schenck* et ses collaborateurs (*Z. angew. Ch.* **49**, 649 (1936).

<sup>2)</sup> *Z. angew. Ch.* **44**, 372 (1931).

## B. Nitrure de baryum et carbone.

Dès le début de l'intérêt suscité par la chimie des combinaisons de l'azote avec les éléments métalliques, le baryum a attiré l'attention par le fait que son oxyde absorbe ce gaz, lorsqu'on le porte à haute température en présence de carbone. C'est ainsi que *Marguerite* et *Sourdeval*<sup>1)</sup> réalisèrent une synthèse totale du cyanure de baryum.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des conditions dont dépend l'accomplissement de cette réaction, intimement liée à l'équilibre cyanure-cyanamide. On en trouve la liste dans l'étude qu'*Askenazy* et *Grude*<sup>2)</sup> ont consacrée à l'action de l'azote sur le mélange de carbonate de baryum et de charbon de bois.

L'évolution du nitrure de baryum chauffé en présence de carbone semble n'avoir fait l'objet d'aucune publication. Cette étude présente, de notre point de vue, un grand intérêt. En particulier, la similitude de comportement du baryum et du calcium dans leur affinité pour le carbone et pour l'azote fait espérer qu'elle se retrouvera dans l'évolution du système nitrure de baryum et carbone.

Les chaleurs de formation de tous les composants sont connues à la température ordinaire. Malgré les divergences affectant celle du carbure, la chaleur de réaction globale, tout en étant moins certaine que celle du système nitrure de calcium et carbone, fait bien attendre une réaction dans le même sens vers 1000° C.

Le tableau ci-dessous résume les données thermochimiques :

<i>Système</i>	$\Delta H$ Cal/mol.	<i>Auteurs</i>
$3 \text{ Ba} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{N}_2$ . . . . .	- 93900	<i>Guntz</i> et <i>Benoît</i> <sup>3)</sup>
$\text{Ba} + 2 \text{ C} \rightarrow \text{BaC}_2$ . . . . .	{ - 20400	a) <i>Evan</i> et <i>Napier</i> <sup>4)</sup>
	{ - 5000	b) <i>Irmann</i> <sup>5)</sup>
$\text{Ba} + \text{C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{BaCN}_2$ . . . . .	- 65500 $\pm$ 1000	<i>Franck</i> et <i>Bauk</i> <sup>6)</sup>
$\text{Ba} + 2 \text{ C} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{CN})_2$ . . . . .	- 49000	calculé avec la valeur
$\text{Ba}_3\text{N}_2 + 5 \text{ C} \rightarrow 2 \text{ BaC}_2 + \text{BaNCN}$	{ + 4900	a) pour $\Delta H_{\text{BaC}_2}$
	{ + 34900 <sup>7)</sup>	b) pour $\Delta H_{\text{BaC}_4}$

Voici quelques résultats caractéristiques obtenus par chauffage du mélange de nitrure de baryum<sup>8)</sup> et de graphite (1 mol. g + 6 at. g C) en creusets d'acier complètement clos.

1) C. r. **50**, 1100 (1860).

4) J. Soc. Chem. Ind. **22**, 472 (1913).

2) Z. El. Ch. **28**, 130 (1922).

5) Helv. **31**, 1602 (1948).

3) Ann. chim. **20**, 1 (1923).

6) Z. El. Ch. **40**, 699 (1934).

7) La facilité d'accomplissement de la réaction et les propriétés chimiques du carbure de baryum nous donnent l'impression que sa chaleur de formation devrait être plus exothermique que la valeur b.

8) Le nitrure utilisé a été préparé en suivant le mode opératoire de *Dajert* et *Miklaus* (M. **34**, 1706 (1913)). Le métal utilisé consistait en baryum électrolytique mis à notre disposition, à titre gracieux, par la *Société Péchiney*.

Temp. ° C	Durée	Etat	Nb. de mol. Ba(CN) <sub>2</sub>	Nb. de mol. BaNCN	Taux de transform.
800—830°	26 h.	trempe	5,3	1,0	54%
800—830°	26 h.	recuit	4,3	1,0	64%
1060° <sup>1)</sup>	5 h.	trempe	23,5	1,0	66,5%
1120° <sup>1)</sup>	4 h.	trempe	33,0	1,0	76%

L'évolution de ce système se distingue de celle du système nitrure de calcium et graphite, par la prédominance de la formation du cyanure, déjà aux basses températures. Dans ce domaine le recuit ne modifie pas la composition d'une façon notable. Au delà de 1000°, par contre, il provoque une forte diminution de la teneur en cyanure. D'autre part, la croissance rapide de la teneur en cyanure avec la température, met en évidence une analogie très frappante avec le comportement du nitrure de lithium avec le graphite<sup>2)</sup>.

L'équilibre cyanure-cyanamide dans le cas du baryum a été étudié déjà à partir du cyanure pur par *Evan* et *Napier*<sup>3)</sup>. Plus récemment, *Franck* et *Neubner*<sup>4)</sup> ont repris ce problème et l'ont complété en l'étudiant également dans le sens cyanamide de baryum pur et carbone.

La répartition de coexistence des deux formes, à l'équilibre, entre 500° et 1000° n'est connue avec précision que jusque vers 900°. Au delà, les analyses fournissent des valeurs irrégulières n'accusant pas un accroissement continu de la teneur en cyanure. Ceci est le résultat d'un défaut inhérent à la technique expérimentale adoptée qui ne permet pas d'éviter d'une façon rigoureuse l'oxydation du produit de réaction.

Le chauffage en creuset clos donne le moyen de démontrer que la formation de cyanure dans le système cyanure-cyanamide de baryum va bien en croissant avec la température, conformément à l'endothermicité de la cyanuration de la cyanamide de baryum.

Quant à la présence de carbure dans le produit de réaction formé dans nos conditions expérimentales, nous ne pensons pas qu'elle soit spécifiquement efficace dans l'établissement de l'équilibre cyanure-cyanamide.

Par contre, le rôle du carbone et celui de la stabilité du carbure formé est le même que dans le système nitrure de calcium et graphite, pour assurer l'évolution dans le sens observé.

<sup>1)</sup> Dans les essais effectués à 1060° et plus les creusets ont été chemisés de nickel.

<sup>2)</sup> *Helv.* **26**, 746 (1943).

<sup>3)</sup> *Loc. cit.*

<sup>4)</sup> *Loc. cit.*



## C. Nitrure de magnésium et carbone.

La chaleur de formation de ce composé<sup>1)</sup>, plus grande que celle des deux nitrures précédents, doit avoir pour conséquence qu'il présente une tension de dissociation plus faible que le nitrure de calcium.

Les recherches bibliographiques donnent, en apparence, tort à cette attente<sup>2)</sup>. Nous pensons qu'ici également, la mesure de la tension de dissociation présente des difficultés techniques considérables dues aux facteurs évoqués déjà en commentant celle du nitrure de calcium.

D'autre part, la métastabilité des carbures de magnésium, si facile à révéler aux températures élevées, donne le moyen de vérifier le bien fondé du rôle que nous envisageons être celui du carbure dans l'évolution thermique des systèmes nitrure et carbone. Dans le cas du nitrure de magnésium, il ne devra se produire, ni cyanure ni cyanamide.

Ceci est d'autant plus probable que nous avons signalé antérieurement<sup>3)</sup> que la cyanamide de magnésium, chauffée sous vide, en présence de carbone, se décompose déjà en ses éléments entre 700 et 800°, alors que celle de calcium se transforme, au-dessus de 1000°, en carbure dans des conditions semblables<sup>4)</sup>.

Nous avons appliqué la technique du chauffage des mélanges de nitrure de magnésium et graphite, en creuset d'acier complètement clos, de 800 à 1200° C. En aucun cas le dosage du produit de réaction n'a révélé des teneurs de cyanamide et de cyanure dépassant le seuil de sensibilité de leurs réactifs. Ce résultat est bien conforme à ce que les raisons rappelées plus haut faisaient attendre. Quant au bilan thermochimique, il se résume à la chaleur de dissociation du nitrure de magnésium et correspond à un  $\Delta H$  supérieur à + 100 000 cal/mol.

Des raisons purement pragmatiques pourraient faire penser que cette absence de composés contenant carbone et azote a son origine dans le fait que le nitrure de magnésium est, à 1200°, encore trop éloigné de son point de fusion. Bien que cette température de fusion ne soit pas connue, on peut se faire une idée de son ordre de grandeur en prenant comme termes de comparaison celle des autres nitrures alcalino-terreux.

<sup>1)</sup> Neumann, Kröger et Kunz préconisent la valeur  $\Delta H_{298^\circ \text{K}} = 115,900 \text{ Cal/mol}$ . Z. anorg. Ch. **207**, 141 (1932).

<sup>2)</sup> Elchardus dans une publication relativement récente: Publ. scient. et tech. du Ministère de l'air No. **70**, 19 (1935), donne une série de valeurs de tension de dissociation variant de 2,2 mm Hg à 664° C à 67 mm Hg à 1040° C. Malgré la croissance linéaire de  $\log p = f(T^{-1})$ , elles ne fournissent pas un ordre de grandeur acceptable pour la chaleur de réaction si on les intercale dans l'isochore de *van 't Hoff*. Il est peu probable qu'elles correspondent aux valeurs de la tension de dissociation de  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ . Par contre, un travail plus ancien de Fichter et Schoelly (Helv. **3**, 302 (1920)) fait état de la valeur de 55 mm Hg à 1500° C.

<sup>3)</sup> C. r. **202**, 420 (1936).

<sup>4)</sup> Frank et Heimann, loc. cit.

En voici les valeurs:

	<i>F.</i>	<i>Auteurs</i>
Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	2200 ± 100° C	<i>Fichter et Brunner</i> <sup>1)</sup>
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	?	
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	~ 1195° C	<i>Antropoff et Falk</i> <sup>2)</sup>
Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	~ 1000° C <sup>3)</sup>	

Par raison d'analogie, en particulier si on tient compte des observations qualitatives de *Fichter et Schoelly*<sup>4)</sup>, le point de fusion de Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> ne doit guère dépasser 1500° C.

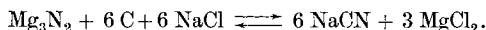
Or dans le cas des nitrures de calcium et de baryum la température de réaction commençante est inférieure d'environ 300 à 400° à celle du point de fusion. Ayant atteint 1200°, si l'accomplissement de la réaction dépendait de la dislocation du réseau, préalable à la fusion, nous aurions dû déceler, soit du cyanure, soit de la cyanamide.

Pour compléter cette étude des manifestations de l'affinité dans le système nitrure de magnésium et carbone, il importait de chercher à créer une phase mixte par des additions ne participant pas à la réaction, mais susceptibles de stabiliser les produits de l'éventuelle évolution thermique en formant des cristaux mixtes par exemple.

Nous avons tout d'abord recouru au chlorure de sodium. Le mélange de 4 mol. NaCl avec 1 mol. Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 6 at. g C, chauffé selon notre mode opératoire, a donné les résultats suivants:

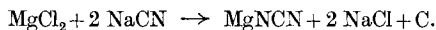
Temp.	Durée	Etat	Produit formé	Taux de participation de l'azote du nitrure
1100° C	6 h.	trempe	cyanure	20%
1100° C	6 h.	recuit	cyanamide	20,5%

L'addition de chlorure de sodium s'avère d'une efficacité remarquable. Cependant ce résultat n'est pas probant, quant au rôle joué par la formation d'une phase à solubilité réciproque. Le chlorure de sodium n'est pas inerte chimiquement et donne lieu à la réaction:



A haute température et surtout en système rigoureusement clos, l'affinité du sodium pour le carbone et l'azote se substitue à celle du magnésium.

La cyanamide dosée, après recuit, provient de la réaction:



Si on emploie du chlorure de magnésium anhydre, on évite cette difficulté. Les produits azotés, dosés après réaction ne pourront

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **93**, 89 (1915).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. **187**, 414 (1930).

<sup>3)</sup> *Pascal*, Traité de Chimie Minérale, tome VI, p. 1270.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

avoir d'autre cause de formation, que la manifestation de l'affinité du magnésium pour le carbone et l'azote.

Voici quelques valeurs obtenues avec le mélange 2 mol.  $MgCl_2$  + 1 mol.  $Mg_3N_2$  + 6 at. g C:

Temp.	Durée	Etat	Cyanamide %	Cyanure %	Taux de participation de l'azote du nitrure
1200°	3 h.	trempe	0	1,6	8%
1200°	3 h.	recuit	0,98	0	5,8%
1050°	5 h.	trempe	0	0,8	4,0%
950°	5 h.	trempe	traces	0,3	1,4%

Ces valeurs donnent une preuve de l'efficacité de la réalisation d'une phase à dissolution réciproque. De plus, elles démontrent que les relations de formation et d'existence des cyanure et cyanamide de magnésium sont les mêmes que chez les autres alcalino-terreux. Le cyanure n'a tendance à se former qu'à haute température et par refroidissement, il se transforme en cyanamide. En outre ces résultats montrent qu'en phase mixte condensée, la cyanamide de magnésium est stabilisée. Nous n'avons cependant pas pu faire la preuve de la formation du carbure, correspondant à la cyanuration si l'évolution s'était produite comme dans le système nitrure de calcium-graphite.

Il n'en reste pas moins que la grande difficulté à trouver les conditions de synthèse d'une combinaison contenant carbone et azote, à partir du nitrure de magnésium, est une dépendance très directe de la métastabilité de son carbure au voisinage de 1000° C<sup>1)</sup>.

L'azote du nitrure de magnésium se prête, par contre, très facilement à la cyanuration, si la réaction se fait par une voie exothermique.

Il suffit pour cela de chauffer ce nitrure avec du carbonate de sodium anhydre pour que, vers 900°, la moitié de l'azote se retrouve sous forme de cyanure de sodium.

Par addition de graphite<sup>2)</sup> et en opérant en creuset fermé par soudure autogène, les deux atomes d'azote prennent part à la cyanuration avec un rendement pouvant atteindre 85%.

L'absence de réaction entre nitrure de magnésium et graphite en phase condensée a également pour conséquence, vérifiée facilement par l'expérience, que le chauffage sous vide de ce même mélange ne s'accompagne d'aucun dégagement d'azote.

<sup>1)</sup> Nous ne pouvons pas exclure une participation du nickel, par l'intermédiaire de son carbure ou de son nitrure, dans la synthèse du cyanure dosé. Son extrême hydrolysabilité à l'humidité de l'air prouve qu'il s'agit bien de  $Mg(CN)_2$ .

<sup>2)</sup> Le DRP N° 176080 revendique déjà cette possibilité réactionnelle pour la synthèse de cyanures alcalins. Quant à la chaleur de réaction, elle atteint ici, à la température ordinaire,  $\Delta H = \sim 22$  cal. mol<sup>-1</sup>.

Si, par contre, on chauffe sous vide de la cyanamide de magnésium, préparée par voie indirecte, son azote se libère très facilement en même temps que carbone et magnésium reprennent l'état d'éléments. Ceci aussi bien en présence de carbone libre qu'en son absence. Cette évolution est très différente de celle de la cyanamide de calcium, chez qui la faible tension de dissociation du carbure est le facteur déterminant le dégagement d'azote.

Avec la cyanamide de magnésium, on est en droit d'attendre la formation du nitrure comme conséquence de l'instabilité du carbure. En fait il ne s'en forme pas.

Il s'agit vraisemblablement ici d'une manifestation de la dépendance de l'accomplissement d'une réaction thermodynamiquement probable de «facteurs cinétiques». Ceux-ci se manifestent déjà lors du chauffage du magnésium dans un courant d'azote pur et sec. Le métal peut être condensé sous forme pulvérulente, sans nitruration notable, si la température à laquelle il est porté est supérieure de quelques centaines de degrés à celle du point de fusion. Par contre, au voisinage immédiat de celui-ci, il est nitruré très régulièrement. La vitesse de réaction paraît dépendre d'une adsorption préalable de l'azote et être catalysée par les hétérogénéités du réseau dues à la présence d'impuretés.

Nous avons rencontré une anomalie semblable lors de la décomposition thermique de l'azothydrate de magnésium anhydre. Ce sel ( $\sim 1$  g) placé, sous  $10^{-2}$  mm de Hg, dans un ballon pyrex (1 litre) raccordé à une pompe à vide de grand débit est chauffé, de l'extérieur, en un point. Une réaction très vive se produit avec émission de lumière (reformation des molécules  $N_2$  à partir de  $N_3$ ) et formation d'un miroir de magnésium sans accompagnement de nitrure!

La structure ionique de la combinaison décomposée et la volatilité du métal se sont avérées défavorables à la synthèse du composé à liaisons covalentes qu'est le nitrure.

Quant à la décomposition de la cyanamide de magnésium, la nature saline de ce corps fait penser qu'à la température de réaction, la scission se fait également par migration d'électrons de l'azote au magnésium. Le fragment moléculaire carbone et azote se scinde ensuite spontanément en azote et carbone.

Chez la cyanamide de calcium, la réduction de l'ion calcium exigeant une énergie plus grande, la réaction ne peut s'accomplir que dans un domaine de température plus élevée où la synthèse du carbure, à partir de calcium et carbone, se produit déjà rapidement.

Une évolution tout à fait semblable à celle de  $MgNCN$  s'observe, à des températures inférieures, avec les cyanamides de zinc et de cadmium.

## RÉSUMÉ.

Le présent travail a fourni les résultats suivants:

1. L'évolution du nitrure de calcium sous l'action du graphite, au voisinage de  $1000^{\circ}\text{C}$ , conduit à la synthèse des cyanure et cyanamide de calcium, par une réaction équilibrée. La grande labilité du cyanure, observée déjà dans le système cyanamide et carbone, se retrouve dans nos conditions.

2. Les facteurs thermodynamiques dont dépend l'accomplissement de la réaction ont été discutés. Ils font envisager que celui-ci est en dépendance très directe de la formation d'une phase mixte, au sens donné à ce concept par *R. Schenck* et ses collaborateurs.

3. Dans le cas du nitrure de baryum, l'évolution est qualitativement semblable. Grâce à la stabilité du cyanure, il a été possible d'observer une croissance régulière de sa formation, aux dépens de la cyanamide, jusqu'à  $1200^{\circ}$ .

4. Le nitrure de magnésium, par contre, ne réagit pas avec le graphite jusqu'à  $1200^{\circ}$ . Ce fait est une conséquence de la métastabilité de son carbure. Si on crée une phase mixte, par addition de chlorure de magnésium anhydre, ce nitrure prend part, en présence de graphite, à la synthèse d'un cyanure labile, rétrogradant en cyanamide par refroidissement lent.

Université de Neuchâtel  
et Ecole de Chimie de Mulhouse.

## 189. Untersuchungen über Corynanthein

von *P. Karrer* und *P. Enslin*.

(20. V. 49.)

### Einleitung.

Im Jahre 1926 isolierten *Karrer* und *Salomon*<sup>1)</sup> zwei neue Alkaloide aus den Yohimbé-Rinde-Rückständen. Das eine, Corynanthein, war amorph, bildete aber ein krystallines Hydrochlorid.  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2(\text{OCH}_3)_2$ , HCl (Smp.  $205^{\circ}$  (unkorr.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +12,15^{\circ}$ ). Das andere, Pseudo-Yohimbin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$  (Smp.  $264\text{--}265^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +26,6^{\circ}$ ) war nur in sehr geringer Menge vorhanden. Pseudoyohimbinhydrochlorid ( $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$ , HCl) schmolz bei  $258^{\circ}$ .

In *Pseudocinchona africana* fanden *Fourneau*<sup>2)</sup> und *Raymond-Hamet*<sup>3)</sup> ein amorphes Alkaloid, dessen Hydrochlorid in Chloroform

<sup>1)</sup> *P. Karrer* und *H. Salomon*, *Helv.* **9**, 1059 (1926).

<sup>2)</sup> *E. Fourneau*, *C. r.* **148**, 1770 (1909).

<sup>3)</sup> *M. Raymond-Hamet*, *Bl. Sci. Pharm.* **40**, 523 (1933).