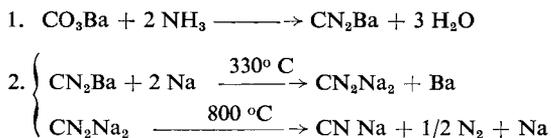


Une nouvelle synthèse des cyanures alcalins marqués au carbone -14 par pyrolyse de la cyanamide de baryum en présence de sodium et d'oxyde de titane

Reçu le 26 février 1968

Au cours de la 2^e Conférence Internationale sur la Préparation des Molécules Marquées ⁽¹⁾, nous avons mentionné une nouvelle méthode de synthèse des cyanures alcalins, basée sur la pyrolyse de la cyanamide en présence de sodium métallique. On fait réagir tout d'abord le sodium sur CN₂Ba à 330-350° C pendant 20 minutes, puis on porte la température à 800° C pendant 10 minutes.

La suite de réactions impliquée dans cette synthèse est la suivante :



Cette méthode était le résultat de l'examen détaillé de la synthèse de McCarter ⁽²⁾, qui fait réagir de l'ammoniac gazeux sur le carbonate de potassium en présence de zinc et de fer, pendant 3 h à 650° C :



et de celle de Jeanes ⁽³⁾, qui consiste à chauffer du carbonate de baryum, du sodium, du zinc et du fer sous courant d'NH₃, à la même température et pendant le même temps.



Ces recherches montraient notamment que l'intermédiaire commun à ces deux synthèses était la cyanamide de K ou de Ba, formée par action de l'ammoniac sur le carbonate, et que celle-ci était ensuite pyrolysée en cyanure, à condition qu'il s'agisse des cyanamides alcalines. Le rôle du sodium dans la synthèse de Jeanes était de transformer CN₂Ba en CN₂Na₂ plus facilement thermodégradable.

Cependant les quantités qu'il était possible de synthétiser par cette méthode, de même que celles qu'on pouvait traiter avec celles de McCarter et de Jeanes, ne pouvaient jamais dépasser 1 millimole sous peine de voir les rendements décroître considérablement ⁽⁴⁾.

Les raisons de cet empêchement ont été recherchées, et on a pu prouver qu'il se formait une combinaison du sodium métal, d'une part avec les oxydes métalliques contenus à la surface de la nacelle de porcelaine vernie où se passe la réaction, d'autre part avec la cyanamide

de baryum. Les variations de composition de la glaçure utilisée pour la porcelaine suivant les fabricants donnaient des résultats différents suivant les laboratoires. Dans la majorité des cas, la quantité d'oxyde présente dans le vernis suffit à assurer la réaction lorsqu'on opère sur une millimole, mais devient insuffisante pour des quantités supérieures.

Plusieurs oxydes ont été étudiés, et il a été montré que le plus efficace était l'oxyde de titane. On a également établi qu'il fallait un rapport constant entre la quantité d'oxyde de titane et celle de cyanamide de baryum (légèrement supérieur à 1), et aussi un rapport constant entre la quantité de sodium et celle de CN_2Ba , lui aussi voisin de 1. On n'aurait pas à faire à un échange de cations proprement dit, mais à une combinaison 1 TiO_2 ; 1 Na; 1 CN_2Ba .

Il est même possible de faire réagir indépendamment l'oxyde de titane sur le sodium dans le rapport prescrit, de mélanger ensuite la poudre noire obtenue avec la cyanamide de baryum, puis de pyrolyser le tout, d'abord 20 minutes à 330-350° C, puis 10 minutes à 800° C pour obtenir les mêmes résultats, la dilution par le CO_2 atmosphérique étant cependant moins importante dans ce cas.

Dès lors, rien ne s'oppose plus à ce que l'on opère sur des quantités aussi grandes qu'on le désire. Les essais que nous avons effectués ont porté sur des quantités allant de 1 à 20 mM de cyanamide de Ba. Le détail de ces recherches sera publié ultérieurement (*).

Nous donnons ci-dessous le mode opératoire pour une synthèse radioactive portant sur 3 mM de $\text{CN}_2\text{Ba-}^{14}\text{C}$, préparée suivant la technique de Zbarsky (6).

Dans un four tubulaire horizontal muni d'un tube en silice opaque, on place une nacelle en porcelaine contenant un mélange intime de $\overset{*}{\text{CN}}_2\text{Ba}$ (dosant environ 96 % de cyanamide pure), soit 587,2 mg, 3,31 mM de produit pur; (activité spécifique : 26,6 $\mu\text{Ci}/\text{mM}$; activité totale 88,0 μCi), et d'oxyde de titane (3,89 mM; 310,9 mg), soit un rapport $\text{TiO}_2/\text{CN}_2\text{Ba} = 1,17$. On recouvre le mélange d'environ 200 mg de sodium pulvérulent encore imprégné d'un solvant volatil. En amont est placé une boule de fer ou de monel d'environ 5 g, qui a pour but d'enlever les dernières traces d'oxygène de l'azote qui va balayer le tube pendant toute la durée de l'opération.

On purge pendant 10 à 15 minutes pour enlever les traces de solvant, au besoin en tiédissant le four. La température du four est portée à 330-350° C pendant 20 minutes, puis enfin à 800° C pendant 10 minutes. La partie du tube contenant la nacelle est rapidement enlevée de la zone chaude du four et l'ensemble est laissé à refroidir sous courant d'azote.

La nacelle est alors placée dans un extracteur relié à une rampe à vide par l'intermédiaire de 2 pièges refroidis, l'un par un mélange acétone- CO_2 solide et l'autre par l'azote liquide. Le contenu de la nacelle est attaqué par de l'acide sulfurique 3 N et la solution acide est bouillie pendant environ 10 minutes. L'acide cyanhydrique encore humide est transféré sous vide dans la rampe, séché sur P_2O_5 et sa tension de vapeur mesurée à - 80° pour déceler la présence éventuelle de CO_2 . S'il est présent, on peut l'enlever en ouvrant rapidement le récipient refroidi à - 80° C sur le reste de la rampe à vide. La purification est efficace, comme le montre l'analyse infra-rouge du HCN gazeux, et les pertes sont minimales.

Dans l'expérience citée, on a recueilli 3,41 mM d'acide cyanhydrique- ^{14}C (soit un rendement chimique de 103 %), à côté de 0,041 mM de gaz carbonique souillé d'un peu de HCN.

Si l'on désire le cyanure alcalin, on peut le condenser dans la potasse ou la soude suivant les techniques connues, en prenant les précautions habituelles.

Il est également possible d'extraire de la nacelle son contenu par l'ammoniac liquide pour avoir directement le cyanure de Na ⁽⁷⁾. Lors des essais à blanc, on a prouvé que le solide après évaporation de NH₃ ne contient pas de cyanamide au test avec le nitroprussiate de Na et le ferricyanure de K ⁽⁸⁾. La cyanamide de baryum non décomposée n'est pas extraite, de même que les autres sels.

La radioactivité de HCN a été mesurée en phase gazeuse par prélèvement d'un aliquot connu, dilution avec du CO₂ inerte, et transfert d'une partie du mélange dans la chambre d'ionisation d'un électromètre à condensateur vibrant.

L'activité spécifique de l'acide cyanhydrique-¹⁴C obtenue dans l'essai cité est de 23,1 μCi/mM, ce qui montre qu'il y a eu une dilution isotopique, sans doute par le CO₂ de l'air, de l'ordre de 13 %. L'activité globale retrouvée est de 78,7 μCi, ce qui représente un rendement radiochimique de 90 % par rapport à la cyanamide de baryum-¹⁴C. Le reste de l'activité est réparti entre le CO₂ d'étéage : 1,5 %, les eaux d'attaque acides : 6,5 % (ce sont les produits d'hydrolyse de la cyanamide de baryum non décomposée) et le solide : 0,5 %.

D'autres expériences, portant sur 1 à 20 mM, ont donné des rendements radiochimiques s'étageant entre 88 et 93 %, les dilutions variant entre 3 et 12 %.

Cette méthode est donc reproductible et susceptible d'être appliquée à des quantités assez importantes, au-delà même des 20 mM que nous avons couramment préparées.

Le fait qu'elle s'accomplisse en deux étapes indépendantes permet de préparer et de stocker (en milieu parfaitement sec et exempt de CO₂) une quantité considérable de cyanamide de baryum-¹⁴C, et de ne prélever ensuite pour la pyrolyse en cyanure que la quantité strictement nécessaire pour l'opération envisagée, éliminant ainsi les problèmes de conservation des cyanures alcalins.

P. VERCIER

Compagnie Française de Raffinage
Centre de Recherches
76-Gonfreville l'Orcher, France

BIBLIOGRAPHIE

1. VERCIER, P. — 2^e Conf. Int. Prép. Mol. Marq., Bruxelles, 1966, sous presse.
2. MCCARTER, J. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73** : 483 (1951).
3. JEANES, K. J. — *Science*, **118** : 717 (1953).
4. PICHAT, L., BARET, C. et AUDINOT, M. — *Bull. Soc. Chim. France*, 151 (1956).
5. VERCIER, P. — *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse.
6. ZBARSKY, S. H. et FISCHER, I. — *Can. J. Research*, **27B** : 81 (1949).
7. ANDREEVA, O. I. et KOSTIKOVA, G. I. — Proceedings of the I.A.E.A. Conference on the Uses of Radioisotopes, Copenhagen 1960, Vol. 3, p. 111 (Vienne, 1962).
8. STAHL, E. — *Thin Layer Chromatography*, Springer Verlag, Berlin, p. 497, No. 113 (1965).