

ETUDE CALORIMETRIQUE ET ANALYTIQUE DE L'ADSORPTION DU CYANOGENE SUR LA SILICE

J.C. PETIT et H. JAMES

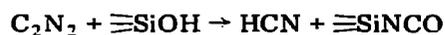
*C.N.R.S. — Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes
Températures, 1C avenue de la Recherche Scientifique, 45045 Orléans Cedex (France)*

(Reçu le 23 avril 1979)

ABSTRACT

The adsorption of C_2N_2 on well outgassed specimens of SiO_2 at temperatures from 35 to 913°C has been studied by heat flow calorimetry, volumetry, and mass spectrometry.

Small amounts of cyanogen are adsorbed at low temperature: reversibly by hydrogen bonding with the silanol groups, and irreversibly on strained siloxane bridges or Lewis acid sites. Above 200°C cyanogen reacts, with silanol groups, leading to the formation of HCN (partly reversibly adsorbed on non-reacted silanol groups) and silyl isocyanate: $\equiv SiNCO$. The process is complete at 418°C and the measured enthalpy for the reaction



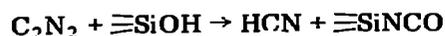
is $\Delta H = -12.2 \pm 0.3 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Above 500°C, HCN and C_2N_2 react with ordinary siloxane bridges. At higher temperature, the pyrolysis of $\equiv SiNCO$ produces CO_2 with CO and N_2 (in smaller quantities), showing that a large proportion of N-atoms are bonded on the surface.

RESUME

L'adsorption du cyanogène sur la silice a été étudiée entre 35 et 913°C par microcalorimétrie, volumétrie et spectrométrie de masse. Le cyanogène est adsorbé en petites quantités à basse température, réversiblement par formation d'une liaison hydrogène avec les groupes silanols, et irréversiblement par réaction avec les ponts siloxanes déformés par le traitement à haute température de la silice ou avec les sites acides de Lewis.

Au-dessus de 200°C le cyanogène réagit avec les groupes silanols en conduisant à la formation de HCN (partiellement adsorbé réversiblement sur les groupes silanols subsistants) et de $\equiv SiNCO$ (groupes isocyanates superficiels). La réaction est totale à 418°C et l'enthalpie mesurée pour la réaction



est $\Delta H = -12,2 \pm 0,3 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Au dessus de 500°C, C_2N_2 et HCN réagissent avec les ponts siloxanes ordinaires. A plus haute température, la pyrolyse de $\equiv SiNCO$ produit principalement CO_2 ainsi que de faibles quantités de CO et N_2 montrant que la majeure partie de l'azote reste liée à la surface de la silice.

INTRODUCTION

La combustion du cyanogène en phase gazeuse s'effectue selon un mécanisme en chaîne radicalaire mais présente une importante composante hétérogène [1]. Des travaux récents incitent à penser que l'amorçage des chaînes est l'étape déterminante de ce mécanisme [2], étape qui est précédée de l'adsorption dissociative du combustible à la surface de l'enceinte réactionnelle. Dans le but d'argumenter ce point de vue au plan de la thermodynamique, nous avons, en préliminaire à l'étude de la génération hétérogène des radicaux libres, examiné l'adsorption du cyanogène sur la silice entre 35 et 913°C au moyen des techniques calorimétrique et volumétrique dans le domaine des basses pressions $P < 2$ torr (1 torr = 133,33 Nm⁻²).

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le dispositif utilisé est représenté Fig. 1; il comprend:

(1) un microcalorimètre à flux haute température (type Calvet) construit au laboratoire, fonctionnant en position horizontale et utilisant des thermocouples en Platine II [3]. Sa sensibilité en fonction de la température a été comparé (Fig. 2) à celle des appareils commerciaux utilisant les couples Pt/Pt-Rh 10% et ayant des cellules de mêmes dimensions (≈ 15 cm³). Le gain de sensibilité obtenu (facteur 4) est dans le rapport des pouvoirs thermoélectriques des deux types de couples considérés.

(2) Un appareil de volumétrie du type Wooten et Brown [4] permettant de maintenir un vide statique de 2×10^{-6} torr (vannes à mercure V_1, V_2); les pressions sont mesurées à l'aide d'une jauge de McLeod; un piège en U (P_3) refroidi à la carboglace protège l'échantillon des vapeurs de mercure (nous avons vérifié que la présence d'un piège refroidi à -78°C n'introduit pas de perturbation dans la mesure des pressions comprises entre 5×10^{-2} et 6×10^{-1} torr par condensation ou effusion thermique [5]). Par refroidissement à

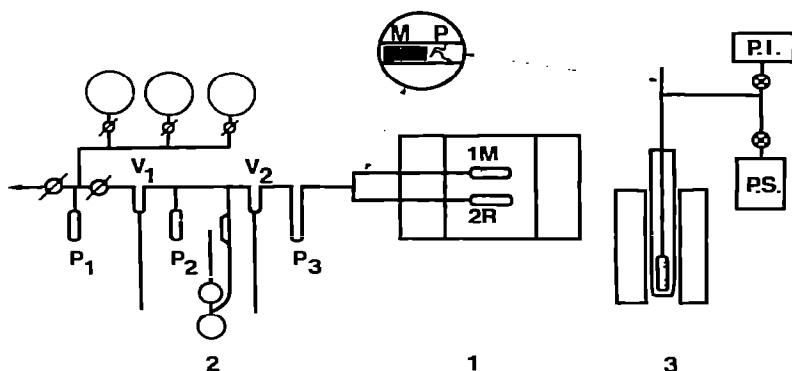


Fig. 1. Schéma de principe de l'appareillage: (1) microcalorimétrie différentiel à conduction (type Calvet); (2) appareil de volumétrie et d'introduction des gaz; (3) appareil annexe de dégazage des échantillons; P.I., pompe ionique; P.S., pompe à sorption; M, marteau; P, pointe de verre.

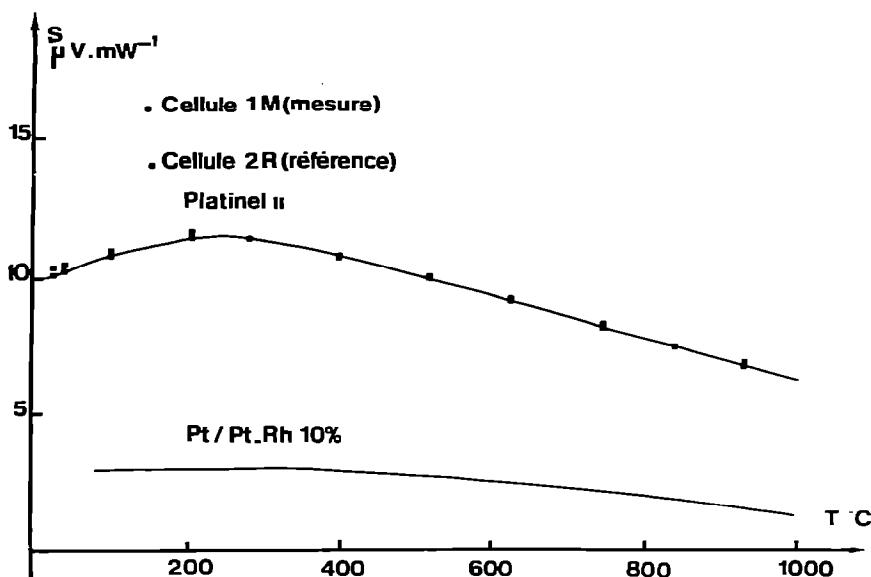


Fig. 2. Sensibilités comparées des thermopiles en Pt/Pt—Rh 10% et Platinel II exprimées en microwatt par millivolt en fonction de la température.

l'azote liquide les ampoules P_1 et P_2 autorisent la mesure des quantités désorbées (P_2) et le prélèvement des phases gazeuse et désorbée (P_1) dont l'analyse est effectuée par spectrométrie de masse (C.E.C. 21—620 A).

(3) Un four annexe et une installation de pompage ultra-vide assurant le dégazage des échantillons sous 10^{-7} torr. Les échantillons, constitués par une silice Degussa: Aerosil 300 ($320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sont traités dans l'air à 700°C puis dégazés pendant, soit 15 h à 940°C (échantillons A), soit 50 h à 320°C (échantillon B). Les premiers retiennent à leur surface $0,8 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ et les seconds $3,5 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ soient respectivement $1 \mu\text{mole m}^{-2}$ et $4,5 \mu\text{mole m}^{-2}$ en groupes silanols [6]. Après scellement, l'ampoule de silice contenant l'échantillon est transférée dans le calorimètre et raccordée à l'appareil de volumétrie; la rupture d'une pointe en verre P au moyen d'un marteau M (Fig. 1) permet la mise en contact du cyanogène et de la silice.

Le cyanogène utilisé est un produit Matheson CP (99% en C_2N_2) qui a été purifié par une succession de pompages et de distillations partielles réalisées à températures convenables. L'acide cyanhydrique, qui a été utilisé pour effectuer certaines vérifications, a été préparé par action de H_2SO_4 sur KCN puis desséché sur P_2O_5 . La pureté de C_2N_2 et HCN a été vérifiée périodiquement par spectrométrie de masse.

TRAVAUX ANTERIEURS ET CONSIDERATIONS SUR LE PROBLEME

Ruttenberg et Low [7] puis Morrow et Cody [8] ont étudié par spectroscopie IR d'absorption les espèces superficielles qui résultent respectivement des interactions $\text{C}_2\text{N}_2/\text{SiO}_2$ et C_2N_2 , HCN, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{SiO}_2$ entre l'ambiante et 800°C . Ils ont montré pour C_2N_2 et HCN:

(1) qu'en dessous de 500°C aucune espèce chimisorbée ne contient d'hydrogène; les espèces identifiées étant pour C₂N₂:

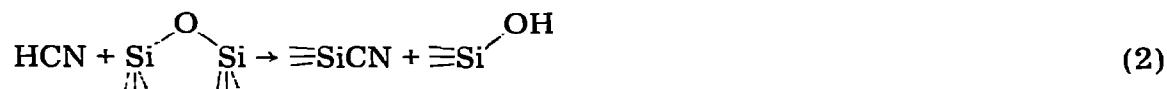
$\equiv\text{SiNCO}$ isocyanate (bande principale à 2310 cm⁻¹)

$\equiv\text{SiCN}$ cyanure (bande principale à 2218 cm⁻¹)

$\equiv\text{SiNC}$ isocyanure (bande principale à 2098 cm⁻¹)

Par addition d'oxygène ou pompage ils observent la conversion des espèces $\equiv\text{SiCN}$ et $\equiv\text{SiNC}$ en isocyanate pour 200 < T < 300°C.

(2) Au-dessus de 500°C deux nouvelles bandes sont attribuées à un précurseur de polymère du type C—C≡N et à un polymère de type paracyanogène. Dans le cas de HCN et CH₃CN, les polymères obtenus contiennent de l'hydrogène et les groupements $\equiv\text{SiNH}_2$ sont formés ainsi que $\equiv\text{SiNCO}$ et $\equiv\text{SiCN}$. Ruttenberg et Low [7] ont proposé, pour rendre compte qualitativement de la réaction du cyanogène avec les groupes silanols et les ponts siloxanes, les réactions suivantes:



Ces conclusions appellent quelques remarques. La réaction (2) ne peut être totale car elle conduirait à la régénération des groupes silanols consommés en (1) et l'ensemble (1) + (2) serait équivalent à (3) ce qui n'est pas compatible avec la décroissance de la bande à 3747 cm⁻¹ (dûe aux groupes silanols) observée lors de l'addition de cyanogène. Si la réaction (2) est partielle ou inexistante (Morrow et Cody [8] n'observent pas, en effet, de réaction entre HCN et SiO₂ en dessous de 500°C), HCN n'est plus un intermédiaire et doit en conséquence s'accumuler dans la phase gazeuse où sa présence doit être recherchée pour établir indiscutablement la réaction (1). Bien que Ruttenberg et Low aient observé simultanément la décroissance de la bande à 3747 cm⁻¹ (groupes silanols) et la croissance de la bande à 2310 cm⁻¹ (groupes isocyanates), la variation de la densité optique de cette dernière en fonction de la densité optique de la bande à 3747 cm⁻¹ pour diverses températures n'est pas linéaire ce qui implique la participation de l'une des espèces mises en jeu dans (1) à une autre réaction que l'on peut envisager être, outre l'étape (3), l'une des deux étapes suivantes



La séquence (5) peut être éliminée immédiatement car, d'après Morrow et Cody [8], HCN comme CH₃CN ne réagit pas chimiquement avec les groupes silanols même à haute température.

La réaction (4) est possible car Eley et al. [9] ont identifié HNCO (acide isocyanique) lors de l'étude de l'adsorption de l'isocyanate d'éthyle sur la silice à 447°C. Selon ces mêmes auteurs HNCO ne réagit pas avec la silice en-dessous de 735°C. Il importe donc de rechercher également, dans notre cas, HNCO dans la phase gazeuse présente après réaction du cyanogène sur la silice ou celle de l'acide cyanurique (trimère de HNCO) qui cristallise dans les parties froides de l'appareil [9].

Notre étude a porté en conséquence sur:

la cinétique de l'interaction C_2N_2/SiO_2 par mesure des variations de pression au cours du temps $P = f(t)$; les réactions (1) et (4) devant se traduire par un rapport $P_f/P_i = 1$ (P_f pression finale mesurée et P_i pression initiale en C_2N_2); l'observation d'un rapport $P_f/P_i < 1$ pouvant être attribuée à l'existence de l'étape (3);

la mesure de l'enthalpie de la réaction (1); et

l'analyse des phases gazeuse ou désorbée et notamment la recherche des espèces HCN et HNCO.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Evolution générale des phénomènes d'adsorption

Une première série d'expériences a été réalisée sur deux échantillons A_1 et A_2 (présentant respectivement à leur surface 600 et 50 μ moles de groupes silanols). Ces échantillons ont été portés successivement à: 50, 304, 501, 603, 693, 816, 913°C pour A_1 et 66, 101, 205°C pour A_2 et soumis à des doses de cyanogène (6 au maximum comprises entre 0,2 et 10 μ mole). Dans ces conditions, même aux températures les plus élevées, la totalité des groupes silanols disponibles n'a pas été consommée et les résultats obtenus sont les suivants:

A 50°C une très faible adsorption est observée ($\Sigma \Delta n \approx 2 \mu$ moles $g^{-1} SiO_2$) pour les cinq introductions effectuées; les thermogrammes (Fig. 3A) révèlent

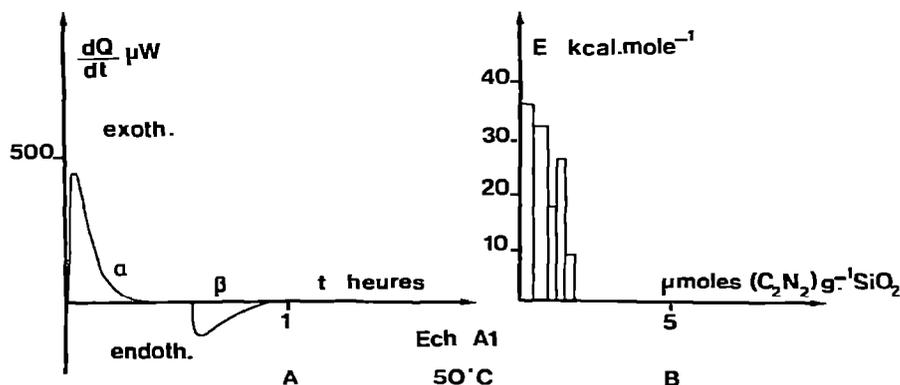


Fig. 3. Adsorption du cyanogène sur la silice à 50°C échantillon A_1 . A, thermogrammes d'adsorption (α) et de désorption (β); B, spectre d'énergie d'adsorption: chaleur différentielle en fonction des doses de cyanogène introduites.

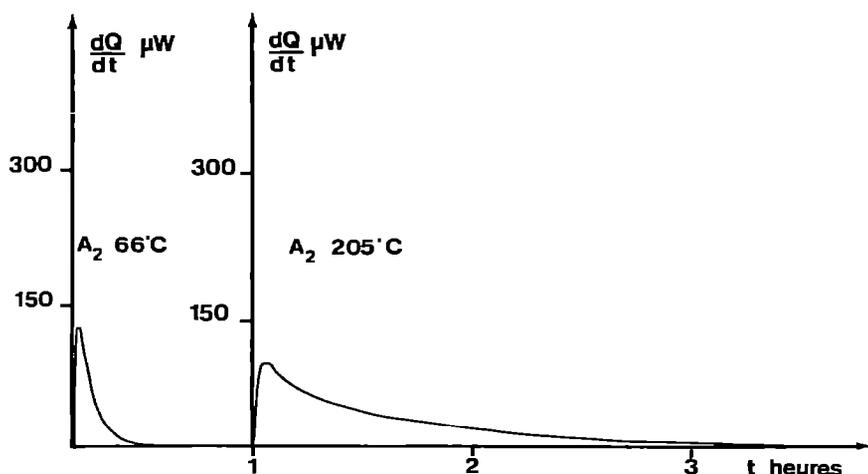


Fig. 4. Thermogrammes d'adsorption du C_2N_2 (échantillon A_2) à $66^\circ C$ (adsorption irréversible) et à $205^\circ C$ (adsorption réversible). Les débits de chaleur dQ/dt sont exprimés en microwatt en fonction du temps.

une adsorption rapide (α): le temps de réaction est en effet inférieur à 20 min; un pompage ultérieur conduit à la désorption (β) d'une fraction voisine de 50% (en énergie) de la phase adsorbée pour la première introduction et à une désorption totale pour la cinquième. Le spectre d'énergie (Fig. 3B) donne une valeur initiale de $36 \text{ kcal mole}^{-1}$ qui décroît jusqu'à 8 kcal mole^{-1} pour la cinquième.

A $66^\circ C$ seule l'adsorption irréversible est détectée (Fig. 4).

A $201^\circ C$ une adsorption lente se manifeste (Fig. 4).

L'analyse de la phase gazeuse, prélevée après 16 h de contact C_2N_2/SiO_2 , révèle la présence de 13% de HCN alors que tous les prélèvements effectués à plus basse température n'avaient pas permis de mettre en évidence la formation de ce composé.

A $304^\circ C$ les quantités de cyanogène qui entrent en réaction sont plus importantes $\Sigma \Delta n \approx 38 \mu\text{mole g}^{-1} SiO_2$. Le thermogramme 1 (Fig. 5) révèle l'existence d'un phénomène lent qui correspond à l'épuisement quasi total du réactif gazeux (pression résiduelle inférieure à 10^{-2} torr); de plus, aucune désorption ne se manifeste par pompage indiquant que l'on a affaire à une adsorption irréversible; l'énergie d'adsorption mesurée dans ces conditions est de $37,5 \text{ kcal mole}^{-1}$. A partir de la seconde introduction la pression résiduelle augmente cependant qu'une désorption est détectée thermiquement par pompage ou détente [thermogrammes β_2 et β_5 (Fig. 5)].

A $501^\circ C$ l'échantillon A_1 est soumis à l'introduction de 6 doses successives de cyanogène (soit au total $56 \mu\text{mole}$) qui se traduisent par:

une diminution du temps de réaction qui passe de 3 à 1 h ainsi que le montrent la courbe 4 de la Fig. 6 et le thermogramme α_1 de la Fig. 7;

la mise en évidence, par désorption (Fig. 7, thermogramme β_1), d'une adsorption réversible dès la première introduction. Cette adsorption réversible est traduite (Fig. 8) par les différences d'ordonnées des courbes 1 et 1'. Par détente dans un volume préalablement vidé (McLeod) on provoque

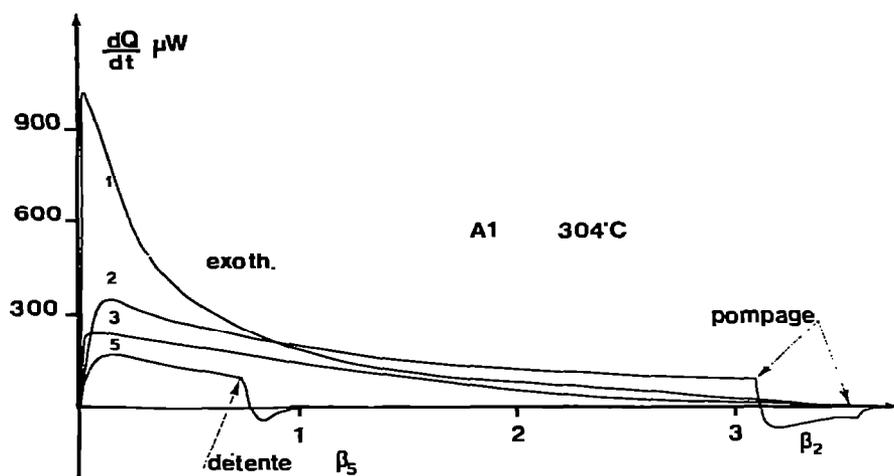


Fig. 5. Thermogrammes d'adsorption du cyanogène (échantillon A₁) à 304°C. Les introductions 2, 3, 5 correspondent à des adsorptions partiellement réversibles, l'adsorption 1 est totalement irréversible.

la désorption d'une quantité mesurable de gaz. Il est ainsi possible d'accéder aux énergies de désorption de ce gaz qui varient entre 30 et 20 kcal mole⁻¹.

A 603°C les thermogrammes conservent même allure et l'adsorption réversible se manifeste encore (Fig. 7, thermogrammes α_2 , β_2 , γ_2). A partir de cette température on observe une modification de l'allure des courbes $P = f(t)$ (Fig. 6); après avoir atteint un minimum la pression augmente manifestant la présence d'un phénomène nouveau fonction de la température et apparem-

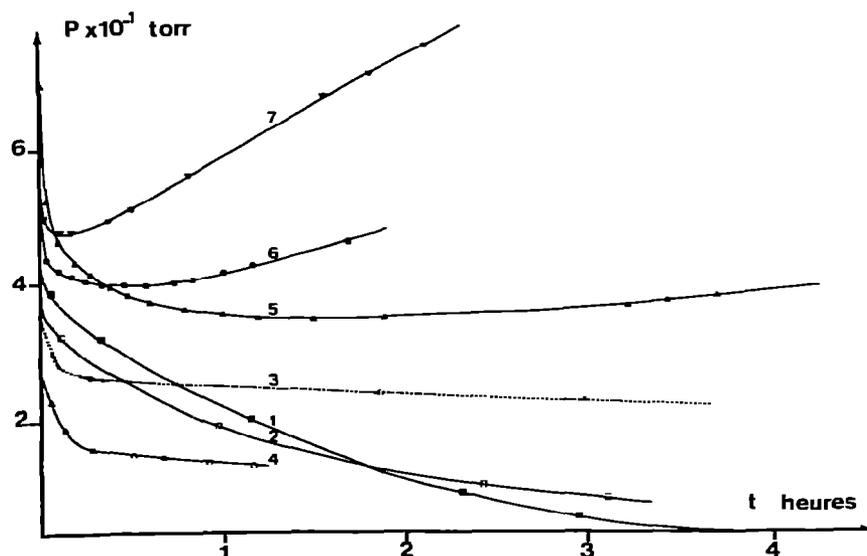


Fig. 6 Evolution de la pression en fonction du temps pour diverses températures. Echantillon A1: ∇ , 913°C; \bullet , 803°C; \blacktriangle , 601°C; \triangle , 503°C; \blacksquare , 304°C (1^{ère} introduction); \square (2^{ème} introduction). Echantillon A60: \circ , 418°C.

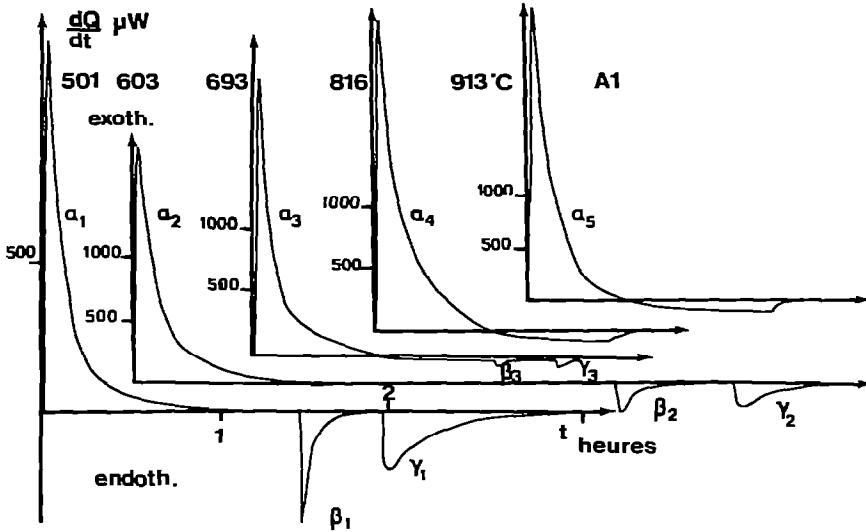


Fig. 7. Evolution de la forme des thermogrammes en fonction de la température d'introduction du cyanogène (échantillon A1).

ment en dépendance du phénomène d'adsorption qui le précède. La Figure 8 indique corrélativement une diminution de l'adsorption réversible qui, de plus, disparaît totalement après deux heures trente de contact cyanogène-silice.

En outre pour les températures supérieures (693, 816, 913°C) un effet endothermique fait suite à l'effet thermique principal (Fig. 7, thermogram-

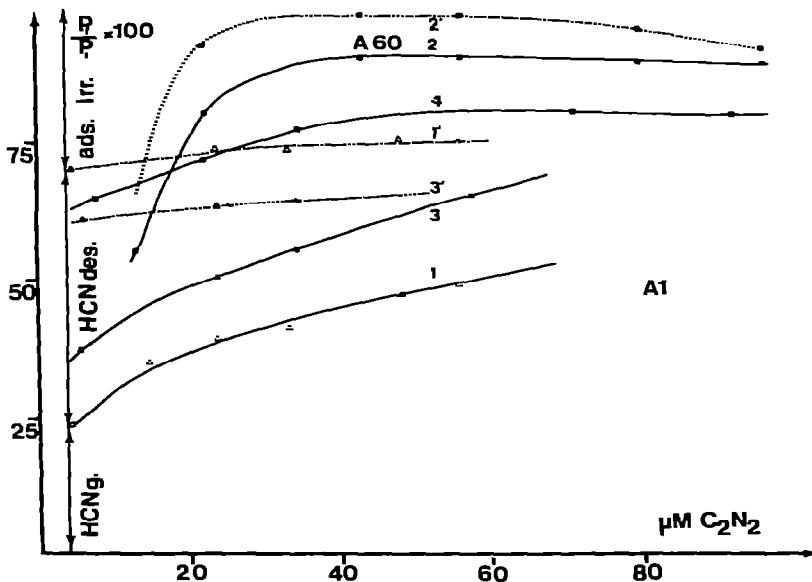


Fig. 8. Evolution du rapport $P_f/P_i \times 100$ en fonction des doses de cyanogènes introduites. Echantillon A1: Δ , 501°C; \blacktriangle , 603°C; \blacksquare , 693°C. Echantillon A60: \bullet , 418°C. Les courbes 1', 2', 3' ----- correspondent à la prise en compte de l'adsorption réversible de HCN (désorption par détente et pompage ou piègeage).

mes α_3 , α_4 , α_5 et β_3 , γ_3). Par ailleurs, l'adsorption réversible, mesurée immédiatement après la fin de l'effet thermique principal, tend à s'affaiblir lorsque la température croît: encore faiblement détectée à 693°C elle disparaît en effet totalement aux températures supérieures. Enfin, les courbes $P = f(t)$ de la Fig. 8 montrent la croissance du phénomène de "désorption apparente", au point, qu'à 913°C la pression mesurée, deux heures après l'introduction du cyanogène, dépasse la pression initiale ce qui laisse présager l'existence d'un phénomène de type réactionnel.

Etude détaillée de l'interaction C_2N_2/SiO_2 sur un échantillon A

Une étude plus approfondie de l'interaction cyanogène—silice a été faite à 418°C sur deux échantillons A40 et A60 présentant respectivement 100 et 110 μ mole de groupes silanols à leur surface.

L'introduction de doses successives de cyanogène est accompagnée d'un effet exothermique (Fig. 9, thermogrammes α_3 et α_8) qui correspond ainsi que le montre également la courbe 3 (Fig. 6), à des temps de réaction de l'ordre de 3 heures.

Le piégeage des gaz en P_2 (pour un temps de contact supérieur à trois heures), par refroidissement à l'azote liquide, s'accompagne d'une désorption lente qui se traduit par le thermogramme β_3 . Après réchauffement à température ambiante de P_2 , l'ouverture de V_2 est accompagnée d'un effet exothermique lié à une réadsorption (thermogramme γ_3) qui permet le calcul de l'énergie d'adsorption—désorption qui est de l'ordre de 24 kcal mole⁻¹.

L'analyse des prélèvements (effectués en P_1 sans intervention du phénomène de désorption) a porté essentiellement en dehors du réactif gazeux initial

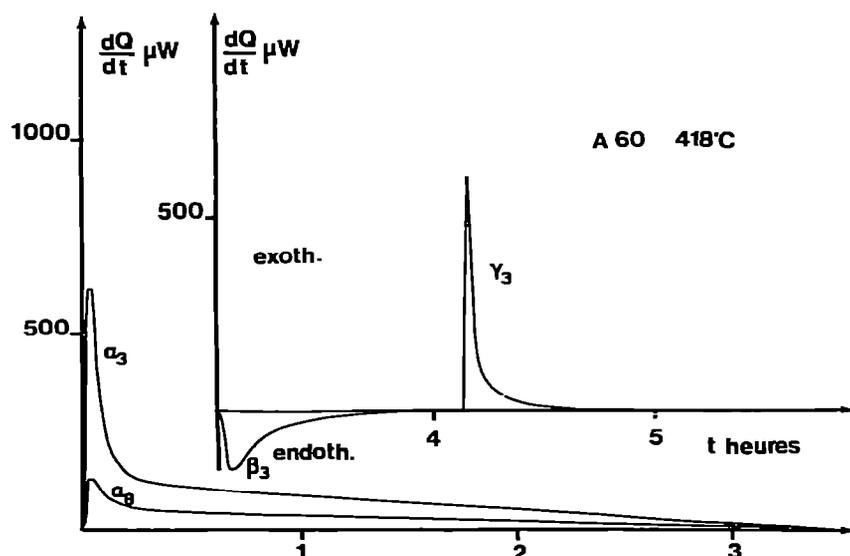


Fig. 9. Thermogrammes d'adsorption—désorption à 418°C (échantillon A60). α_3 et α_8 thermogrammes correspondants à la 3ème et 8ème introduction; β_3 thermogramme de désorption de HCN par piégeage en P_2 ; γ_3 thermogramme de réadsorption (par ouverture de V_2).

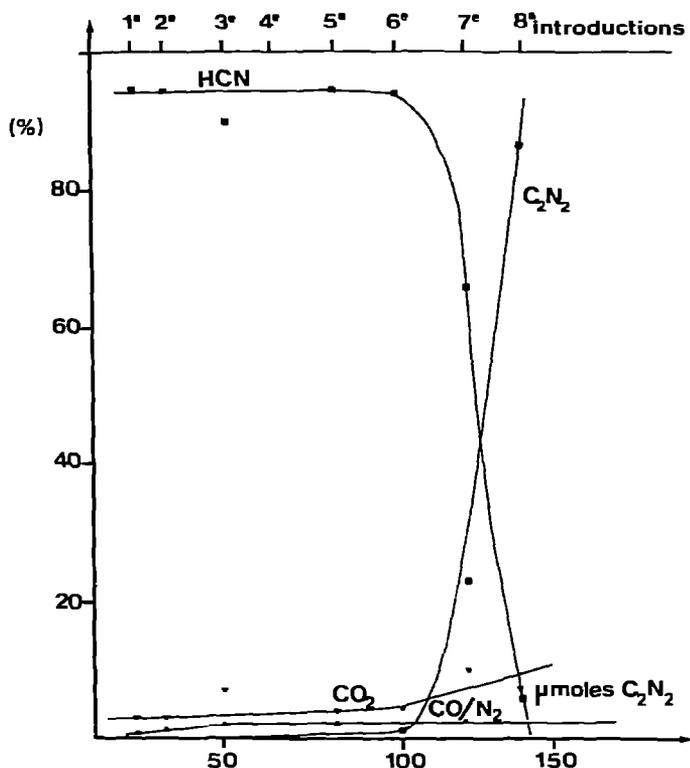


Fig. 10. Composition de la phase gazeuse après réaction C_2N_2/SiO_2 à $418^\circ C$, échantillon A60 (sans détente) en fonction de la quantité de cyanogène introduite. ■, HCN; ●, C_2N_2 ; ▲, CO/N_2 ; ▼, CO_2 .

sur HCN (u.m.a. 27), CO et N_2 (u.m.a. 28) CO_2 (u.m.a. 44); HNCO (u.m.a. 43) et N_2O/NO (u.m.a. 30) n'ont été détectés qu'à l'état de traces. Les résultats obtenus pour les diverses introductions sont représentés Fig. 10; ils montrent que le cyanogène est pratiquement absent de la phase gazeuse jusqu'à la 6ème introduction (on a vérifié qu'il en était de même pour ce qui concerne la phase désorbée).

A partir de la 7ème introduction la conversion C_2N_2/HCN n'est toutefois plus complète et nous avons pu vérifier que cette limitation est en rapport étroit avec la concentration disponible des groupes silanols de la surface de l'échantillon.

La phase gazeuse est constituée pour l'essentiel par HCN qui est présumé responsable de l'adsorption réversible observée. L'addition de HCN (préparé extérieurement) après les 2ème et 4ème introductions a révélé en effet l'existence d'une adsorption réversible de même type et d'ampleur comparable à celle mise en évidence par piégeage et restitution ultérieure de la phase gazeuse présente après réaction du cyanogène sur la silice. L'énergie d'adsorption mesurée dans ces conditions est de $24 \text{ kcal mole}^{-1}$, ce qui confirme l'identité des deux phénomènes.

Nous avons constaté en outre que les quantités de HCN adsorbées pour une même pression initiale sont proportionnelles au nombre de groupes

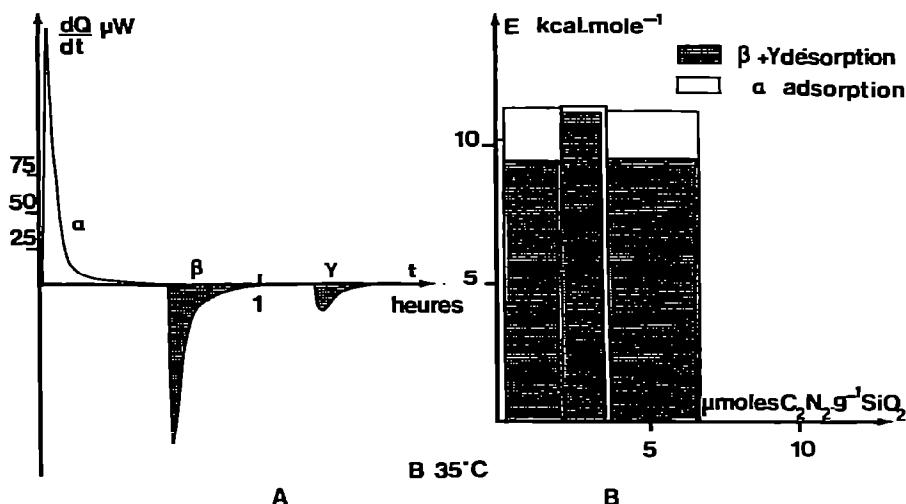


Fig. 11. Adsorption réversible de C_2N_2 à $35^\circ C$, échantillon B. A, thermogrammes d'adsorption—désorption: α , adsorption; β , désorption par détente; γ , désorption par pompage. B, spectre d'énergie d'adsorption.

silanols disponibles à la surface de la silice, en sorte que, lorsque les groupes silanols ont réagi en totalité (8ème introduction) l'adsorption réversible de HCN (issu de l'adsorption réactionnelle du cyanogène ou introduit dans le réacteur) disparaît. Cette observation confirme que les groupes silanols sont bien les sites de l'adsorption réversible de HCN.

En tenant compte de la désorption de HCN la courbe 2 est reportée en 2' (Fig. 8), et sauf, pour les deux premières introductions ou un déficit en HCN existe, la stoechiométrie de conversion de C_2N_2 en HCN est voisine de 1 ($P_f/P_i \approx 1$).

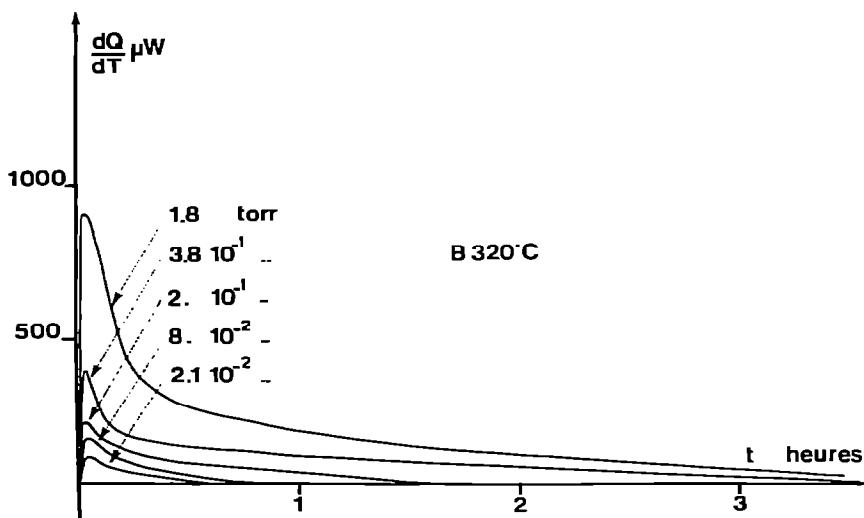


Fig. 12. Allure des thermogrammes obtenus par exposition de la silice à des pressions croissantes de cyanogène à $320^\circ C$ pour un échantillon de type B.

Etude de l'interaction cyanogène—silice sur des échantillons B

Les échantillons de type B dégazés à 320° C permettent d'observer:

(1) à 35° C une adsorption caractérisée par:

un effet thermique bref ($t < 20$ min) (Fig. 11A); une adsorption partielle et quasi totalement réversible; une chaleur d'adsorption voisine de 11 kcal mole⁻¹ (Fig. 11B).

(2) à 320° C un comportement voisin de celui des échantillons A (Fig. 12): les thermogrammes conservent une allure générale analogue à celle observée à 418° C avec les échantillons de type A.

INTERPRETATION

Adsorption réversible du C₂N₂ à basse température

A 35° C l'adsorption réversible observée doit être attribuée à une adsorption non activée, en raison de la brièveté de l'effet thermique [10]. On peut envisager une physisorption pure ou une adsorption par liaison hydrogène. La valeur élevée de l'énergie d'adsorption—désorption mesurée sur l'échantillon B (11 kcal mole⁻¹) comparée à l'énergie de condensation de la molécule de cyanogène (5,55 kcal mole⁻¹) incite à désigner la seconde possibilité comme la plus probable.

C'est d'ailleurs ainsi que Kiselev et coll. [11] ont interprété l'adsorption réversible de l'acétonitrile (CH₃CN) sur la silice comme résultant de la formation d'une liaison hydrogène. Pequignot et al. [12] attribuent également l'adsorption réversible, observée à 30° C avec l'ammoniac sur un gel de silice, à la formation d'une liaison hydrogène ayant une énergie de 15 kcal mole⁻¹.

Il semble donc raisonnable d'envisager aux températures les plus basses de notre étude la formation d'une liaison



pour le couple adsorbat—adsorbant considéré initialement.

A 50° C l'adsorption réversible (sur échantillon A₁) est sans doute de même nature que celle observée à 35° C sur un échantillon B quoique l'énergie d'adsorption mesurée pour la 5^{ème} introduction soit plus faible: 8 kcal mole⁻¹. Ceci peut s'expliquer par un comportement différent des hydroxyles "liés" — qui subsistent dans le cas de l'échantillon B — et qui sont plus énergétiques que les hydroxyles libres, seuls présents sur les échantillons A. Cette inhomogénéité du comportement de la population hydroxylique pouvant être, d'après Pequignot [13], de l'ordre de 2 kcal mole⁻¹.

Réaction du C₂N₂ avec les groupes silanols conduisant à la formation de HCN et adsorption réversible de HCN

A 204, 304 et 418° C (exception faite des introductions 1 et 1,2 à 304 et 418° C) le phénomène thermique lent qui se manifeste doit être associé à la formation de HCN ce qui implique l'existence de la réaction (1), qui, de par-

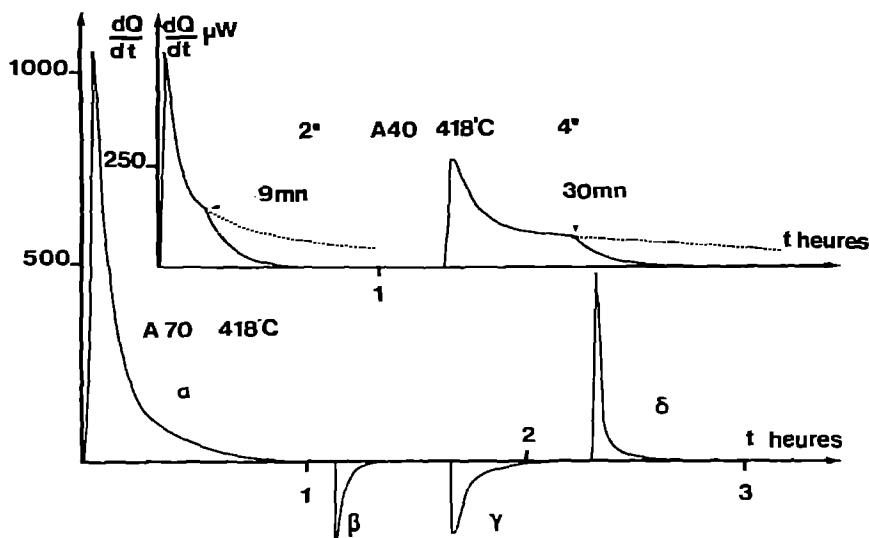


Fig. 13. Partie supérieure: thermogrammes obtenus par interruption de la réaction $C_2N_2/ \equiv SiOH$ après 9 et 30 min de contact (2ème et 4ème introductions, échantillon A40). Partie inférieure: thermogramme obtenu par mise hors service de la jauge de McLeod et dégazage "in situ" (échantillon A70). α , phénomène exothermique principal; β , détente de HCN dans la jauge McLeod; γ , piégeage de HCN; δ , réadsorption de HCN.

tielle à 204°C, devient totale à 418°C. Par contre l'absence d'acide isocyanique à 204°C et la mise en évidence, de ce composé à plus haute température, qu'à l'état de traces, jointe à l'absence de dépôt d'acide cyanurique montre que la réaction (4) est tout à fait mineure dans nos conditions expérimentales.

L'évolution de la courbe $P = f(t)$ (Fig. 6; échantillon A60 418°C) montre ainsi que les thermogrammes (Fig. 9) qu'après environ 10 min de contact C_2N_2/SiO_2 un changement de pente se manifeste pour toutes les introductions. Ce phénomène est encore perceptible à 501°C. L'interprétation qui consisterait à décomposer l'effet thermique global en un phénomène rapide attribué à la réaction (3) et en un phénomène lent dû à la réaction (1) n'est pas compatible avec les expériences suivantes. La fermeture de V_2 , après 9 et 30 min de contact cyanogène—silice (2ème et 4ème introduction échantillon A40; Fig. 13), se traduit par la suppression de l'effet thermique lent; l'analyse des gaz prélevés entre V_1 et V_2 révèle la présence respectivement de 0,5 et 14% de HCN; ce qui montre bien que le cyanogène contenu en amont de V_2 n'a pas encore réagi. Il y a lieu de penser que HCN rapidement formé à l'interface cyanogène—silice s'oppose à l'accès du C_2N_2 dans la cellule de réaction malgré la présence d'un piège P_3 alimenté en carboglace et jouant le rôle de thermosiphon.

Dans cette optique c'est donc la diffusion du cyanogène vers l'échantillon de silice qui est l'étape lente contrôlant la vitesse de formation de HCN et son adsorption (baisse lente de pression observée Fig. 6 courbe 3) et tout porte à croire que l'on a bien affaire à une seule et unique réaction qui est la réaction (1). Afin de le confirmer, et pour obtenir une plus grande précision pour la détermination des énergies mises en jeu pour la réaction (1),

TABLEAU 1

Echantillon A70, 418°C

Introductions de C ₂ N ₂	ΔH_1 (kcal mole ⁻¹)	$\Delta n(\text{HCN})$ dés. (μmole)	$\Delta H(\text{HCN})$ dés. (kcal mole ⁻¹)
4è	11.8	0.597	25.7
5è	12.0	0.485	25.4
6è	13.0	0.168	27.8
8è	12.1	Néant	Néant
Valeur moyenne	12.2		26.3

nous avons dégazé l'échantillon A70 "in situ" dans le calorimètre à 940°C (ce qui a permis de supprimer l'étranglement introduit par la "pointe de verre" et le marteau de rupture). Par ailleurs la jauge McLeod, a été mise hors circuit pendant la durée de la réaction: l'introduction du cyanogène se faisant (après fermeture de V₂) à partir d'une dose de cyanogène préalablement condensé par refroidissement de P₃ à l'azote liquide.

Dans ces conditions, les thermogrammes obtenus ont l'allure représentée (Fig. 13) et le temps de réaction est ramené de 180 à moins de 60 min. La mesure de l'énergie de la réaction (1) conduit, après prise en compte de l'adsorption réversible de HCN, aux valeurs rassemblées dans le Tableau 1.

Lorsque la réaction (1) est effectuée à $204 < T < 418^\circ\text{C}$ (domaine de température où la réaction n'est que partielle) et que de plus les quantités de cyanogène introduites sont insuffisantes pour consommer la totalité des groupes silanols de l'échantillon, la réaction se poursuit à plus haute température en présence de nouvelles doses de cyanogène. C'est ce que l'on a observé avec l'échantillon A₁ à 503, 603, 693, 816 et 913°C. L'adsorption réversible observée est due comme à 418°C à HCN (énergies de désorption à 503°C comprises entre 30 et 20 kcal mole⁻¹). L'adsorption réversible de HCN est maximale à cette température et décroît en importance à plus haute température pour disparaître à 693°C. La nature exacte de cette adsorption réversible n'est pas connue, en raison du manque d'éléments de comparaison. Il est à noter que cette adsorption réversible de HCN n'a pas été observée par spectroscopie IR d'absorption, sans doute par ce que, à l'inverse des conditions adoptées dans ce travail (basse pression) où chaque dose de cyanogène admise ne consomme qu'une faible fraction de la population hydroxylique de l'échantillon, les conditions expérimentales de l'étude par absorption IR sont telles que la population hydroxylique est mise en présence d'un excès de C₂N₂, ce qui conduit à une consommation totale des groupes silanols à $T > 418^\circ\text{C}$ dès la 1ère introduction (cas des expériences de Ruttenberg et Low). En ce qui concerne Morrow et Cody qui ont étudié l'interaction HCN/SiO₂, il est possible que le traitement des échantillons de silice à $T \approx 1000^\circ\text{C}$, compte tenu de la taille réduite de ceux-ci, ne laisse subsister qu'une quantité trop faible de groupes silanols pour que l'adsorption réversible de HCN soit décelable.

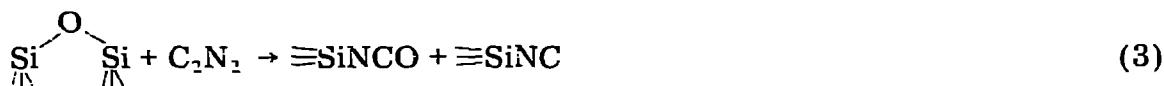
Adsorption irréversible impliquant les ponts siloxanes

Adsorption irréversible du cyanogène de basse température

L'adsorption rapide et irréversible observée à 50 et 66°C pour les échantillons A₁ et A₂ doit être attribuée à une chimisorption dissociative en raison de la valeur élevée de l'énergie d'adsorption, qui n'a pas été déterminée mais qui est supérieure à 36 kcal mole⁻¹ à 50°C. Elle doit concerner des sites hautement réactifs produits par le traitement à haute température de la silice qui pourraient être les sites acides de Lewis récemment mis en évidence par Morrow et Cody [14]. Cette interprétation est compatible avec les résultats de Ruttenberg et Low [7] qui observent à 25°C la formation de faibles quantités de groupes isocyanates ≡SiNCO (sans observer celle de ≡SiCN), cependant que la bande à 3747 cm⁻¹ due aux groupes silanols ne subit aucun affaiblissement ce qui confirme que ces groupes ne sont pas des sites d'adsorption irréversible à ces températures.

Adsorption irréversible du C₂N₂ à 304 et 418°C

L'adsorption lente irréversible observée à 304°C qui se traduit par une énergie d'adsorption de 37,5 kcal mole⁻¹ et conduit à l'épuisement total du réactif doit être attribuée aux ponts siloxanes déformés par le traitement de haute température de la silice. A l'appui de ceci, il faut noter que Ruttenberg et Low observent simultanément entre 100 et 500°C la formation de ≡SiNCO et celle de ≡SiNC ce qui valide la réaction (3)



Toutefois Eley et al. [9], étudiant l'adsorption de l'isocyanate d'éthyle sur la silice, n'observent la formation de ≡SiNC que pour des taux de recouvrement importants et nos propres tentatives de conversion par l'oxygène de ≡SiNC en ≡SiNCO n'ont pas conduit à des résultats exploitables thermiquement et volumétriquement, si bien qu'il n'est pas prouvé que l'énergie de 37,5 kcal mole⁻¹ se rapporte à la réaction (3).

L'adsorption irréversible observée à 418°C, mise en évidence pour les deux premières introductions de C₂N₂ par le rapport P_f/P_i < 1 (Fig. 8), est de même nature; mais à cette température la compétition est en faveur de la réaction (1) ce qui explique que les sites ne sont pas consommés en totalité dès la 1ère introduction. L'énergie d'adsorption mesurée pour l'adsorption irréversible après déduction de la contribution de la réaction (1) est de 39 et 40 kcal mole⁻¹, donc bien du même ordre de grandeur qu'à 304°C pour l'échantillon A₁.

Adsorption irréversible à 501, 603, 693°C

A la différence de ce qui a été observé à 304 et 418°C le rapport P_f/P_i reste à ces températures constamment inférieur à 1 (Fig. 6), ce qui montre, en l'absence de polymérisation, que HCN ou C₂N₂ réagissent avec des sites présents en quantités importantes qui sont vraisemblablement les ponts siloxanes ordinaires de la silice. De toute évidence des expériences complémen-

taires sont nécessaires sur des échantillons débarrassés de groupes silanols pour trancher entre les diverses possibilités.

Pyrolyse des groupes isocyanates [16]

A partir de 603°C l'accroissement de pression qui se manifeste à la suite du phénomène d'adsorption est dû très vraisemblablement à la pyrolyse des espèces superficielles provenant de l'adsorption dissociative de HCN et C₂N₂.

Gallard-Hasid et al. [15] qui ont observé ce phénomène au cours de l'adsorption du cyanogène sur un gel de silice à $T > 650^{\circ}\text{C}$ et à haute pression ($100 < P < 760$ torr) l'ont considéré, ayant détecté la présence de CO dans la phase gazeuse présente après réaction, comme étant une réduction de la silice par le cyanogène. Ils ont proposé en conséquence les deux réactions suivantes



Nos propres expériences ne confirment pas cette interprétation. L'échantillon A60 après réaction à 418°C et évacuation de la phase gazeuse a été porté et maintenu 24 h à 520°C; l'analyse de la phase gazeuse alors prélevée (4 μmole) a fourni la composition suivante: CO₂, 25%; CO/N₂, 35%; HCN, 25%; C₂N₂, 15%.

Ceci montre que les espèces superficielles formées subissent une décomposition appréciable dès 520°C. Eley et al. [9] indiquant que ≡SiCN est stable jusqu'à 920°C, nous pensons que cette pyrolyse concerne essentiellement les groupes isocyanates superficiels ≡SiNCO.

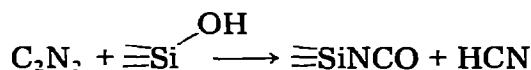
De plus le même échantillon soumis à des températures croissantes (<920°C) a montré que les produits de pyrolyse sont par ordre d'importance décroissante CO₂, CO et N₂ (CO et N₂ ayant été différenciés par chromatographie en phase gazeuse). Il apparaît ainsi que N₂ est un produit mineur de la pyrolyse sans rapport volumétrique simple avec CO, qu'impliqueraient les réactions (6) et (7).

CONCLUSION

L'étude à basse pression de l'adsorption du cyanogène sur la silice a permis:

de mettre en évidence à basse température une adsorption réversible du cyanogène résultant de la formation d'une liaison hydrogène avec les groupes silanols de la surface;

d'établir que l'adsorption chimique du cyanogène sur les groupes silanols est à l'origine de la formation de HCN selon la réaction:



dont l'enthalpie a été déterminée: $\Delta H = -12,2 \text{ kcal mole}^{-1}$;

de révéler l'existence d'une adsorption réversible de HCN localisée sur les groupes silanols (qui semble maximale à 503°C) mais dont la nature exacte reste à préciser;

de mettre en évidence une contribution des ponts siloxanes et/ou des sites acides de Lewis à l'adsorption dissociative du cyanogène à basse et moyenne température cependant qu'à haute température l'adsorption chimique de ce composé s'accompagne de celle de HCN résultant de l'interaction du cyanogène avec les groupes silanols;

enfin de montrer que l'espèce superficielle isocyanate qui provient en majeure partie de la réaction (1) subit une décomposition appréciable à partir de 520°C .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Gallard-Hasid, H. James et B. Imelik, Actes 2ème Congrès Int. Catal., 1 (1960) 405.
- 2 J. Jeanjean et H. James, 2è Symp. Eur. Combust., 1 (1975) 109; Bull. Soc. Chim. Fr., (1975) 432.
- 3 J.C. Petit, Journ. Calor. Anal. Therm. Orsay, 12-13 mai 1977, pp. 2, 49.
- 4 L.A. Wooten et C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 113.
- 5 J.P. Reymond et P.C. Gravelle, Bull. Soc. Chim. Fr., (1978) 25.
- 6 A.V. Kiselev et V.I. Lygin, Infrared Spectra of Surface Compounds, Wiley, New York, 1975, p. 80.
- 7 F.E. Ruttenberg et M.J.D. Low, J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 241.
- 8 B.A. Morrow et I.A. Cody, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71 (1975) 1021.
- 9 D. Eley, G.M. Kiwanuka et C.H. Rochester, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 69 (1973) 2062.
- 10 B. Fubini, G. Dellagatta et G. Venturello, J. Colloid Interface Sci., 64 (1978) 470.
- 11 G. Curthuys, V.Y. Davydov et A. Kiselev, J. Colloid Interface Sci., 56 (1964) 241.
- 12 F. Pequignot, M. Bastick et J. Bastick, Bull. Soc. Chim. Fr., (1978) 861.
- 13 F. Pequignot, Thèse, Nancy, 1974.
- 14 B.A. Morrow et I.A. Cody, J. Phys. Chem., 80 (1976) 1995.
- 15 J. Gallard-Hasid, H. James et B. Imelik, C.R. Acad. Sci., 247 (1958) 2345.
- 16 J.C. Petit et H. James, à paraître.