

24. Sur l'affinité du magnésium pour le carbone

par A. Perret et J. Rietmann.

(4 XI 46)

La position du magnésium dans le tableau périodique des éléments conduit à penser qu'il doit former un carbure.

La valeur heuristique de l'analogie est encore si grande, en chimie, qu'on peut en déduire que le carbure formé, fournira de l'acétylène sous l'action de l'eau.

Le magnésium, en effet, présentant des analogies profondes dans ses propriétés chimiques, aussi bien avec le lithium qu'avec les alcalino-terreux proprement dits — tous éléments formant des carbures génératrices d'acétylène — devrait, a priori, former un carbure ayant un comportement semblable à ceux de ces métaux.

La monographie de *Hönigschmid*¹⁾ — Karbide und Silicide — qui rend compte des travaux relativement anciens consacrés au carbure de magnésium, fait voir déjà que ce composé ne présente qu'une stabilité beaucoup moins grande que les carbures des éléments apparentés. En effet, au four électrique, sa préparation s'est révélée décevante, puisqu'il y a distillation du magnésium, au lieu de formation de carbure.

En 1920, *Féron*²⁾ préconise cependant l'alimentation du four à carbure par de la dolomie calcinée, pour bénéficier de l'obtention d'un produit fournissant plus d'acétylène que dans le cas d'emploi de chaux pure. Stoechiométriquement, cette attente est fondée, mais la réalité n'y correspond pas.

Les résultats expérimentaux contenus dans le brevet de la «Oesterreichisch-amerikanische Magnesit A.G.»³⁾, où l'on préconise la réduction de la magnésie par le carbone dans l'arc électrique en vue d'obtenir du magnésium métallique, sous-entend que le carbure ne forme pas de phase stable dans ces conditions.

C'est cependant le mérite de *C. Aall*⁴⁾ d'avoir apporté une preuve particulièrement convaincante de l'instabilité du carbure de magnésium, à la température de la zone de fusion d'un four à carbure industriel.

En alimentant un four à carbure de 3000 KW. de puissance avec un mélange de chaux et de magnésie il a en effet démontré, par le bilan de matière, que la quasi-totalité de la magnésie est éliminée sous forme d'aérosol de MgO, provenant de la réoxydation de la vapeur du métal.

Il peut, dès lors, être considéré comme acquis que la tension de dissociation du carbure de magnésium est supérieure à une atmosphère, à la température régnant dans le four à carbure.

Ceci est cependant, en apparence, contradictoire avec le fait que des travaux récents⁵⁾ mentionnent la formation de petites

¹⁾ *Hönigschmid*, Karbide und Silicide, Verlag Knapp, Halle 1914.

²⁾ B. F. 529835.

³⁾ E. P. 362835.

⁴⁾ *C. Aall*, Contribution à l'étude du carbure de calcium industriel, pages 135 et suivantes, *Dunod*, Paris 1940.

⁵⁾ *Treadwell et Hartnagel*, *Helv.* **17**, 1382 (1934); *Treadwell, Moser et Hemmeler* ibid. **26**, 338 (1943).

quantités de carbure de magnésium dans la réduction de la magnésie par l'arc électrique, dans une atmosphère d'argon, et même lors de la réduction de la magnésie par le carbone, à basse pression.

Or la formation de ce carbure, isolé comme produit d'accompagnement du métal dans les sublimés de condensation, ne peut correspondre à une manifestation de l'affinité du carbone pour le métal, mais bien à une réaction de la vapeur de magnésium avec l'oxyde de carbone, hors de la zone de température de réduction.

Le fait que le lithium forme un carbure, par chauffage à l'abri de l'air, avec du graphite et que le calcium se comporte de façon semblable, fait penser que l'affinité du magnésium pour le carbone a plus de chances de se révéler dans ces conditions, qu'en recourant à une réduction de l'oxyde, exigeant nécessairement une température très élevée.

Quelques expérimentateurs ont déjà décrit leurs tentatives dans cette voie.

*Novák*¹⁾ a obtenu, par chauffage de magnésium en poudre avec du charbon de sucre dégazé, un carbure dont la teneur, mesurée par le dégagement d'acétylène, décroît de 0,2 à 0,09% dans l'intervalle de température de 530—740°.

*H. H. Frank*²⁾ et ses collaborateurs ont apporté à l'étude du système magnésium-carbone deux améliorations importantes. L'une a consisté à remplacer le charbon de sucre par du noir d'acétylène et l'autre à effectuer le chauffage du mélange dans des creusets formés de tubes d'acier, fermés par soudure autogène.

Ceci n'apporta cependant pas de fait nouveau, si ce n'est que la formation du carbure de magnésium fut encore plus incertaine ici que dans les essais de *Novák*.

Nous nous sommes proposés de compléter l'étude des réactions dans le système magnésium-carbone, en cherchant à vaincre les résistances passives qui s'opposent à la manifestation de l'affinité, par le chauffage du magnésium et du graphite³⁾ sous pression.

Nous avons choisi le mode opératoire suivant: le mélange de graphite et de magnésium⁴⁾ est placé dans un creuset formé par un cylindre d'acier, à paroi de 20 mm. d'épaisseur. La cavité est formée d'un évidemment axial, taraudé, de 10 mm de diamètre. La compression du mélange à porter à réaction est exercée par un piston d'acier fileté, qui est vissé jusqu'à sa limite de résistance à la torsion. On atteint ainsi une pression initiale, à froid, de l'ordre d'environ 100 Kg/cm².

L'étanchéité est assurée par refonte, au chalumeau oxy-acétylénique, de la surface traversée par la vis exerçant la pression.

La composition de haute température de chaque essai, est fixée par trempe du creuset, à sa sortie du four.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **73**, 513 (1910).

²⁾ Z. anorg. Ch. **232**, 61 (1937).

³⁾ Nous avons choisi cette forme de carbone parce qu'elle est chimiquement plus définie que celles qui ont été utilisées par nos prédecesseurs. Nous avons tenu compte de la vitesse de réaction plus faible de cette forme de carbone en augmentant les durées de chauffage à température constante.

⁴⁾ Le métal utilisé était du magnésium commercial titrant env. 99% de Mg; dans certains cas, nous avons opéré avec du magnésium sublimé sans que cela ait apporté d'amélioration.

Nous avons ainsi exploré le domaine de 800 à 1200° C, correspondant à la mise à contribution, d'une part du magnésium à l'état fondu et d'autre part du graphite, dans une zone de température dans laquelle il est certain qu'il perde son inertie chimique. Les durées de chauffage, à chaque température (intervalles de 100°) ont été de 2, 6 et 12 h. alors qu'au-dessus de 1000°¹⁾, nous avons opéré uniquement avec 5 h. de chauffage.

La recherche du carbure a été faite par attaque du produit de réaction à l'eau acidulée. Le mélange gazeux a été soumis à l'action du réactif d'*Ilosvay* et à la combustion.

En aucun cas, la présence d'hydro-carbures n'a dépassé 1 cm³ dans 100 cm³ de gaz, ce qui correspond d'ailleurs à la limite de sensibilité de la méthode.

Appliqué au lithium et au calcium, ce mode opératoire permet de passer commodément aux carbures, par chauffage vers 1000° C.

L'absence de carbure, dans ces conditions, n'est pas due à un défaut de la méthode adoptée, mais exprime uniquement l'impossibilité de la synthèse de ce composé, à partir des éléments, dans le domaine de 800—1200° C.

D'autre part, cette constatation confirmant l'essentiel des essais antérieurement décrits, nous a amenés à rechercher si l'existence du carbure de magnésium est thermodynamiquement possible.

Le résultat négatif de nos recherches n'exclut pas, d'emblée, la possibilité d'existence de ce composé, dans une zone de température moins élevée.

*Novák*²⁾ en a observé l'apparition de petites quantités dans l'intervalle de 530—740°, lors de l'emploi de charbon de sucre. Ceci prouve tout au plus que cette formation résulte, non pas de l'action du carbone sur le magnésium, mais de celle d'impuretés de cette forme de charbon et, très probablement, de sa teneur en composés oxygénés.

La teneur maximum observée de 0,2 % en carbure s'explique ainsi facilement. Par contre, sa décroissance avec l'augmentation de la température, exprime l'instabilité des composés binaires magnésium-carbone.

Si on limite strictement le problème de l'affinité dans ce système, à une réaction des éléments, aucun des faits mentionnés dans la littérature ne contredit la conclusion, confirmée par nos recherches, que ce métal léger ne forme pas de carbure stable.

Par contre, ce problème se présente tout différemment, si on envisage la synthèse du carbure, à partir de composés gazeux du carbone.

Si ceux-ci consistent en hydrocarbures dont la molécule contient plusieurs atomes de carbone ou en acétylène, par l'effet d'une température suffisante, leur molécule fournira des fragments plus riches en possibilités de réaction que le carbone amorphe ou graphitique. La formation de carbures avec les métaux peut devenir possible.

Les résultats des recherches de *Novák*, consacrées à la préparation du carbure de magnésium sous l'action d'un courant de vapeur d'hydrocarbures, expriment bien ce fait.

¹⁾ Au-dessus de 1000°, on observe une forte cémentation du creuset par le graphite du mélange. Pour éviter cette réaction perturbatrice, nous avons chemisé les creusets d'une gaine de nickel qui a supprimé cet inconvénient.

²⁾ Loc. cit.

Si la mise à contribution de fragments moléculaires activés ou celle d'une combinaison endothermique de grande réactivité aux températures utilisées permet la synthèse de carbures de magnésium du type MgC_2 et Mg_2C_3 ¹⁾, en mélange avec divers produits hydrocarbonés, ce résultat ne prouve pas que le magnésium possède une affinité réelle pour le carbone, aux températures envisagées.

Il est aisément de voir une preuve que ce n'est effectivement pas le cas, dans la constatation que la teneur en carbure diminue avec la durée de chauffage, sans d'ailleurs ne jamais présenter de tendance à la réversibilité thermique.

Le rôle prépondérant des fragments de molécules constituant la phase gazeuse dans cette synthèse peut être mis en évidence en faisant réagir le magnésium avec un mélange d'acétylène et d'ammoniaque.

On peut attendre ici, soit la formation pure et simple des mêmes produits qu'avec l'acétylène, soit l'obtention des produits d'azotation du carbure de magnésium, ceci accompagné des sous-produits carbonés habituels.

Par ce qu'on connaît de l'équilibre cyanure-cyanamide, dans le cas de ce métal²⁾, c'est la cyanamide qui doit être la forme exclusive.

L'expérience le vérifie bien³⁾ et montre en cela que l'azotation se fait par les fragments de dissociation de la molécule NH_3 , car si on opère avec de l'azote, il ne se forme pas de cyanamide.

Le tableau suivant montre la dépendance de l'azotation, de la composition du courant gazeux et de la température.

Temp. ° C	% C_2H_2	% $MgCN_2$
500°	{ 50	4,4
	{ 75	traces
	{ 20	0
	{ 40	1,15
550°	{ 60	6,15
	{ 75	3,70
600°	{ 50	10,1
	{ 75	18,3
630°	75	1,7
650°	{ 50	0,1-0,2
	{ 75	

La preuve thermodynamique de l'instabilité des combinaisons magnésium-carbone ne peut guère être faite. On ne connaît pas même

¹⁾ Le D.R.P. 670574 de l'*I.G.* revendiquant l'obtention d'allylénure de magnésium, par double décomposition entre le carbure de calcium et le chlorure de magnésium additionné de fondants, n'apporte pas d'arguments non conformes à ces considérations.

²⁾ C. r. **202**, 420 (1936).

³⁾ Le mode opératoire choisi était sensiblement identique à celui que *Novák* a utilisé dans ses recherches.

la valeur de la chaleur de formation du carbure, à la température ordinaire. Comme sa mesure est difficilement réalisable, par suite de difficultés de préparation d'échantillons de carbure de pureté suffisante, il faut renoncer à l'application de toute formule d'approximation, exprimant la tension de dissociation en fonction de la température.

Le recours à un cycle de *Born*, en admettant que l'énergie du réseau soit calculable, par analogie avec le réseau du carbure de calcium, ne peut que fournir une valeur de la chaleur de réaction trop peu précise pour être de quelque utilité.

Par contre, ce qui est connu de l'affinité du carbone pour les métaux alcalins fournit des indications précieuses.

A l'exception du lithium, aucun des alcalins ne forme de carbure par réaction directe avec le carbone¹⁾. Mais ces métaux forment très facilement des acétylénures, qu'on peut considérer comme les véritables carbures.

Dans le cas du sodium, sa chaleur de formation, facilement mesurable, s'élève à —4100 cal.

En outre la courbe de tension de dissociation de ce composé est également connue²⁾. Elle présente un grand intérêt pour la connaissance thermodynamique de l'affinité du carbone pour le sodium.

En effet, si on reporte sur un même graphique les tensions de vapeur du sodium pur et les tensions de dissociation de Na_2C_2 , on constate que les courbes sont à peu près superposables.

D'autre part, si on calcule par la formule de *Clapeyron* les chaleurs de dissociation entre les diverses ordonnées consécutives, on obtient des valeurs qui correspondent sensiblement à la chaleur de vaporisation du sodium et non pas à la chaleur de dissociation de Na_2C_2 .

Il est donc clair que le carbure de sodium, formé par action de l'acétylène, ne constitue pas non plus un composé thermodynamiquement stable.

Formé par voie indirecte, il peut exister pratiquement, parce qu'à sa température de synthèse relativement basse, la vitesse de décomposition est très petite.

Il y a ici une identité de comportement remarquable avec le carbure de magnésium. Dans la chimie de ces éléments, ceci constitue un cas très exceptionnel de similitude de comportement.

Un autre s'observe encore, lorsqu'on compare les courbes de tension de vapeur des métaux alcalins avec celles des alcalino-terreux.

¹⁾ *Fredenhagen et Cadenbach, Z. anorg. Ch.* **158**, 249 (1926); *Fredenhagen et Suck, ibid.* **178**, 354 (1929).

²⁾ *Guernsey et Sherman, Am. Soc.* **48**, 141 (1926).

Pour fixer les idées, on peut se reporter au graphique publié dans ce recueil par *Hackspill*¹⁾, en le complétant par un tracé de la courbe de tension de vapeur du magnésium, par exemple telle qu'elle résulte de l'extrapolation de la formule de *Hartmann* et *Schneider*²⁾ vers les basses températures.

On constate que ces courbes appartiennent à deux groupes bien démarqués. L'un englobant le magnésium et les alcalins, à l'exception du lithium, et l'autre réunissant les alcalino-terreux au lithium.

Considéré du point de vue de l'affinité des éléments pour le carbone, le premier groupe de ces courbes correspond aux éléments ne formant pas de combinaisons stables, tandis que le second englobe les éléments se combinant directement et formant des carbures stables.

On peut pressentir l'existence d'une relation de causalité entre la structure électronique des métaux légers et leur absence d'affinité pour le carbone. Cette propriété est présentée régulièrement par les éléments métalliques du début des périodes, depuis la troisième, et comprend chez celle-ci le magnésium également.

Les déductions, que les raisons d'analogie semblaient rendre probables, sont en défaut dans le cas des carbures des métaux légers, parce qu'on a à faire à une manifestation de la valence accompagnée de petites variations d'énergie libre. Habituellement, pour donner une base aux analogies entre éléments, on prend en considération les propriétés de combinaisons, dont la formation s'accompagne de grandes variations d'énergie libre.

Bien que le carbure de magnésium soit instable, du point de vue de la thermodynamique, déjà aux températures voisines de la température ordinaire, il peut présenter une durée de vie considérable, limitée seulement par la vitesse de reconstitution des phases formées des éléments qui le composent. Celle-ci est d'autant plus faible que la température est plus basse.

Parmi les molécules génératrices de fragments prenant un état énergétique suffisant pour faire la synthèse de ce carbure, il faut faire figurer également l'oxyde de carbone, bien qu'ici le mécanisme de réaction diffère du mode d'action des hydrocarbures. Au cours de sa désoxygénéation par la vapeur de magnésium, il peut apparaître une forme de carbone à énergie suffisante pour former du carbure. C'est la raison de l'observation de la présence de petites quantités de carbure, mélangées au condensat de métal, dans la réduction de la magnésie.

Les conditions de formation et les modalités d'existence du carbure de magnésium sont comparables à celles des nitrures métal-

¹⁾ *Hackspill*, Helv. 11, 1014 (1928).

²⁾ *Hartmann* et *Schneider*, Z. anorg. Ch. 186, 279 (1929). La mesure donne déjà 10 mm. Hg pour la tension de vapeur du Mg à 730° C, alors que le Li à 740° C donne 1 mm. Hg (*Hackspill*, loc. cit.).

liques à formation endothermique ou faiblement exothermique, tels que les nitrures de cuivre, cadmium, fer¹⁾ et zinc²⁾.

Leur synthèse n'est également possible que par voie indirecte. Pour le fer, le cuivre et le zinc, le nitrure se forme exclusivement sous l'action des fragments de dissociation de la molécule NH₃. Le nitrure de cadmium, très endothermique, ne se synthétise que par la décomposition sous vide, vers 180°, de l'amide ou de l'azohydrate³⁾. Quant à leur stabilité, elle est caractérisée par le fait qu'ils présentent tous une tension d'azote non réversible et croissant rapidement, si on les porte au-dessus de la température de leur optimum de formation.

Université de Neuchâtel et Ecole de Chimie de Mulhouse.

25. Über zwei isomere Formen des 5-(2,4-Dinitroanilino)-2-methyl-benzimidazols

von Max Stäuble.

(12. XI. 46.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Benzimidazole wurde unter anderem als Derivat des 5-Amino-2-methyl-benzimidazols, dessen Kondensationsprodukt mit Dinitrochlorbenzol, das 5-(2,4-Dinitroanilino)-2-methyl-benzimidazol (I) hergestellt. Diese Verbindung krystallisiert aus wässrigem Alkohol in über zentimeterlangen, roten Nadeln vom Smp. 156° (α -Form). Um eventuell noch anhaftende Spuren von Dinitrochlorbenzol gänzlich zu entfernen, wurden diese Nadeln in siedendem Chloroform aufgeschlemmt, wobei aber eine eigenartige Veränderung der Substanz eintrat, indem sie sich in ein violettstichig rotes Krystallpulver (IIa) umwandelt, das den Schmelzpunkt von 241° (β -Form) zeigte, ohne dass ein Gewichtsverlust festzustellen war.

Erneute Versuche, die niedrig schmelzende α -Form durch die oben erwähnte Synthese aus 5-Amino-2-methyl-benzimidazol und Dinitrochlorbenzol zu erhalten, schlugen fehl. Wir erhielten nun immer direkt die Verbindung vom Smp. 241°. In der Annahme, dass unser Laboratorium bereits mit der beständigeren hochschmelzenden β -Form infiziert sei, wechselten wir die Räumlichkeiten und erhielten tatsächlich wieder ausschliesslich die α -Form (Smp. 156°).

¹⁾ Fowler et Hartog, Soc. **79**, 299 (1901).

²⁾ H. Hahn, Thèse T. H., Danzig 1940.

³⁾ Birkenbach, Z. anorg. Ch. **214**, 94 (1933).