

Tucker, S. A.; Moody, H. R. (1911). THE ACTION OF NITROGEN ON LITHIUM CARBIDE. Journal of the American Chemical Society, 33(9), 1478–1485.
doi:10.1021/ja02222a004

ДЕЙСТВИЕ АЗОТА НА КАРБИД ЛИТИЯ. С. А. ТАКЕР И Х. Р. МУДИ.
Поступила 1 июля 1911 г.

ДЕЙСТВИЕ АЗОТА НА КАРБИД ЛИТИЯ.

1479

Хотя особое внимание многие исследователи уделяли к влиянию азота на карбид кальция и образованию цианамид кальция, по-видимому, было проделано очень мало работ по действию азота на карбиды *в целом*.

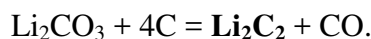
Поскольку известно, что литий сам по себе образует соединения с азотом, казалось желательным начать предлагаемую серию исследований с литиевыми карбидами. Исследование проводилось следующим образом:

1. Получение карбида лития.
2. Анализ карбида лития.
3. Приготовление азота.
4. Поглощение азота карбидом. Метод проведения эксперимента, температура и давление.
5. Анализ продукта, общий азот, состояние азота в продукте.
6. Экспериментальные результаты:
7. Выводы.

Влияние температуры, давления, времени.

I. Получение карбида лития.

Но мало что было опубликовано о получении этого карбида. Гунц нагревал металлический литий и углерод на воздухе и в атмосфере азота, он также нагревал металл в присутствии газов CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄ и CH₄ и получил некоторое количество карбида, но это был один из его опытов. Реакции давали чистый карбид. Его лучшие результаты были получены с металлом в атмосфере углекислого газа. Муассан² нагревал карбонат лития и уголь в своей электропечи, при этом шихта помещалась в угольную трубку. Реакция была следующей:



Использование 350 ампер при 50 вольтах, по-видимому, дало наилучшие результаты и он утверждает, что таким образом получил почти чистый карбид лития по этой реакции. Он отметил, что при 950 амперах разложение карбида произошло в конце четвертой минуты, и наблюдалось улетучивание неизменного карбида, который конденсировался на более холодных участках трубки. Полученный таким образом карбид описывается как белый с кристаллическим изломом. Метод, которым следуют авторы для получения этого карбида был по существу тот же, что и Муассан. Смесь карбоната лития и углерод в молекулярных пропорциях нагревали в трех видах электрических печи: угольно-гранулированные³, печи Борше⁴ и вертикальные дуговые⁵. Первая печь, или печь с гранулированным углеродом, дала наилучшие результаты. Приготовление осуществлялось путем нагревания смеси в графитовом тигле, используя от 25+650 ампер при 15-30 вольт в течение от 15 до 17 минут.

¹ *Compt. rend.*, 123, 1273-5 (1896).

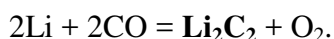
² *Ibid.*, 127, 362.

³ S. A. Tucker, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 40, 307-15.

⁴ Borchers-McMillan, "Electric Smelting and Refining," London, 1904, p. 103

⁵ S. A. Tucker, Vertical Arc Furnaces, *Electrochem. Met. Ind.*, 4, (7) 263.

При разрушении тигля карбид легко отделялся от дна и сторон, а затем был проанализирован на содержание карбида. Вскоре из этих опытов стало ясно, что производство чистого карбида лития был делом чрезвычайной трудности, так как было ясно, что температуры образования и диссоциации близки друг к другу. На это свойство указывает и работа Муассана, и нам кажется, что образование сколько-нибудь значительной массы чистого карбида таким образом практически невозможно. Муассан, как уже говорилось, утверждает, что получил почти чистый карбид, но если он это сделал, то, должно быть, выбрал маленький кристалл или кусочек, что дало ему результаты в соответствии с его анализом. Продукт, полученный нами, был по большей части черным, а лучшие результаты дали содержание карбида 53 процента, который был получен с добавлением 4 проц. двуокиси марганца и смеси 60 частей карбоната лития и 48 частей углерода. Условия образования карбида в сопротивлении печи угольно-гранулированного типа конечно трудно воспроизвести из-за этого изменения в самой печи. Эти изменения включают вариации углеродных зерен, давление, которому они подвергаются впрыснуто, и сколько раз кокс был предварительно прогрет в электрической печи. Сделав несколько прогонов, мы смогли судить только на глаз подходящее время, чтобы убрать тигель. Когда навеска начинает выделение паров летучего металла необходимо немедленно прекратить, в противном случае продукт будет сильно загрязнен графитом. Это на это также указывает явное повышение температуры, что вызывает газы излучают ослепительно белый свет. Муассан утверждает, что лития карбид летучий как таковой. В результате многочисленных экспериментов мы пришли к выводу, что это не так, а следует обычному свойству карбидов в целом разлагаться при чрезмерном нагреве на графит и литий. Вполне возможно, что при диссоциации, пары металлического лития при контакте с относительно охлажденной углеродистой поверхностью снова образует карбид. Или может образоваться карбид по реакции Гунца следующим образом:



Любое образование карбида лития может объяснить эффект. Муассан верил, что он получил улетучивание самого карбида, так как он сделал его препарат в угольной трубке. Продукт, полученный авторами, не был ни однородным, ни, как ранее заявленный, чистый карбид. Отобранные массы дали при анализе содержание карбида 53% и эти массы использовались для последующих работ по поглощению азота. Если взять всю массу, то показывают формирование не намного более 25 процентов теоретического карбида от теоретического выхода, который можно было бы сформировать из пропорций взятой навески. Таким образом, видно, что получение карбида лития происходит с трудом и указывает на небольшой температурный интервал между его образованием и распадом. Из изученных карбидов в других линиях работы мы обнаружили, что карбид лития обладает этим свойством в наиболее выраженной степени. Лучшие условия для подготовки, насколько длительно время нагрева, показаны в следующей таблице:

Время	Ток	Напряжение
11.45	210	18
11.46	250	30
11.49	320	30
11.54	450	30
11.56	650	30
12.00	680	30
12.01	700	30

То есть нагрев должен быть медленным, а конечная высокая температура должна быть кратковременной при условиях, использованных авторами, время нагрева может никогда не должно превышать 17 минут, причем последние несколько минут очень важны. Карбид лития разъедает практически любой материал, в котором он подвергается нагреванию. Корродируют порцелан, алунд, графит и даже железо, последнее выдерживает это действие лучше всего.

2. Анализ карбида лития.

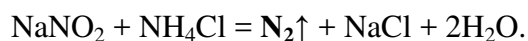
Ценность продукта определяли разложением водой. Известный вес карбида и отмечая потерю веса из-за выделения ацетилена. Операция была проведена в Роуз и алкалиметр Гейссера; были приняты меры предосторожности для разложения карбида медленно, а выделяющийся газ осушали пропусканием через хлористый кальций. Добавляли столько воды, сколько необходимо для полного разложения карбида, а ближе к концу колбу нагревали для выделения ацетилена, который мог быть растворен в добавленной воде.

ДЕЙСТВИЕ АЗОТА НА КАРБИД ЛИТИЯ.

1481

3. Приготовление азота.

Для приготовления азота, используемого в этих экспериментах, в больших пропорциях нитрита натрия и хлорида аммония нагревали в раствор по реакции: Эту реакцию лучше всего проводить, подавая раствор нитрита из капельной воронки к раствору хлорида аммония, содержащемуся в круглодонной йенской колбе. Так как реакция очень активна, газ выделяется быстро без дополнительных добавок. нагрев после достижения температуры реакции. Азот промывали, а затем хранили в газгольдерах до тех пор, пока они не потребуются для использования. При анализе газа было обнаружено, что он содержит некоторое количество кислорода, от 1 до 2 процентов.



Поскольку присутствие кислорода, как известно, вредно для образования цианамида кальция из азота и карбида кальция, газ перед использованием был очищен от примеси кислорода путем пропускания через него через нагретую трубку с медной сеткой. Это дало газ, содержащий менее 0,1% кислорода по объему и поэтому пропускался непосредственно в абсорбционную трубку.

4. Поглощение азота.

Поскольку экспериментальная работа заключалась в выявлении нагретый карбид к воздействию азота при различных давления и температуры, расположение показанный на рис. I был принят.

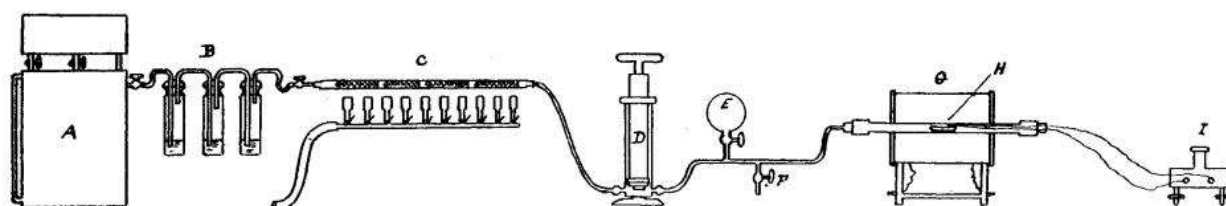


Fig. 1.

Первые эксперименты проводились при атмосферном давлении. Соединение было установлено с трубкой печи для сжигания C, содержащую медную сетку и электропечи

«Калорит» G^1 , посредством резиновых трубок. Электродпечь G нагревали до необходимой температуры и азот проходит через систему для вытеснения воздуха. Карбид в виде мелкого порошка, содержащийся в процелаиновой лодочке весом около 1 грамма была затем помещен в печь G , в области H , температура считывается термопарой на гальванометре I . Азот был медленно пропущен через трубку в течение времени нужного для поглощения и позволил сбежать через небольшое отверстие на конце трубки. Затем ток был отключен от электрической печи и пробирку закрывали резиновой пробкой. Таким образом, карбид подвергался воздействию атмосферы азот при охлаждении. Для использования с азотом под давлением система элементы D , E и F были соединены, состоящие из нагнетающий насос D , отбиравший азот из трубки в печи для сжигания C . Был использован насос для накачки автомобильных шин $1\frac{3}{4}$ " диаметром штуцера; это было изменено поместив две кожи на поршень и обеспечив два обратных клапана с латунными седлами и резиновыми наконечниками внизу. Манометр E был обычным парометром, показывающим до 200 фунтов.

¹ С. А. Такер, «Электрические печи с резистивными нагревателями» для лабораторного использования», прочитано в мае, 1911, Meeting, NY Sec., Am. Chem. Soc.

Игольчатый клапан был помещен ниже манометра, чтобы он мог быть вырезанным. F - еще один игольчатый клапан, соединяющийся с Гериком. масляный насос для выпуска воздуха из системы перед подачей азота. Карбид содержался в небольшой лодочке из листового железа (поскольку железо оказалось наименее подверженным воздействию карбида) помещали в специальную реторту, рис. 2, и соединения были сделаны на напорной стороне системы с хорошим качеством соединительной трубки. Лучше всего для этого подходят автомобильные напорные трубки из армированной резины использовать, так как обычная резиновая напорная трубка разрывается примерно при 40 фунтах.

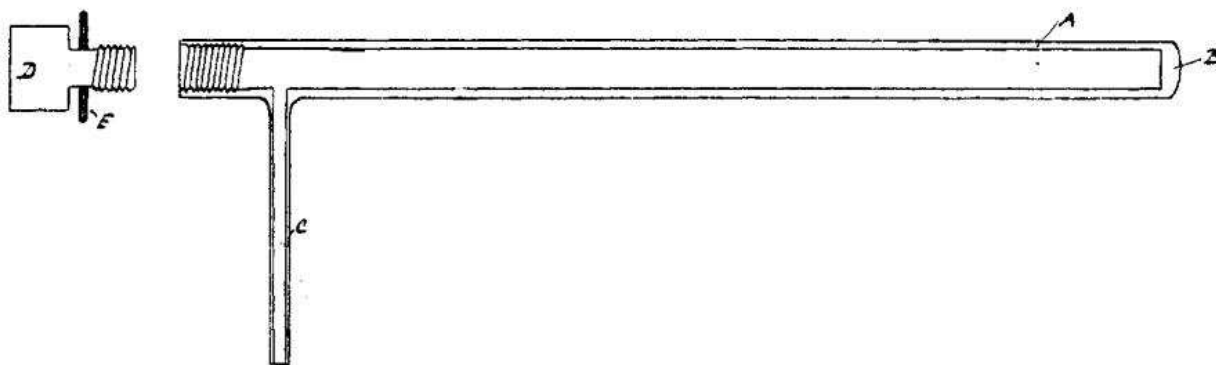


Fig. 2.

Реторта, показанная на рис. 2, была изготовлена из холоднокатаных стальных труб 20 см длиной, 18 мм внутренним диаметром и 25 мм наружным диаметром. Конец автогенной сваркой в кислородно-ацетиленовом пламени путем вставки стальной заглушки и приварить ее газонепроницаемо. На другом конце была нарезана резьба внутри и предусмотрена заглушка D , соединение делается газонепроницаемым с помощью из стандартной медной асбестовой прокладки, E . C — железная трубка для впуска азота и впаяна в трубку A с медью с помощью кислородно-ацетиленового пламени. Железную лодочку, содержащую карбид, подтолкнули к концу трубы. Напорная трубка была подсоединена к C , и из системы был спущен воздух. Затем реторту помещали в электродпечь G , температура до нужной точки, F закрывается, и несколько взмахов ручки

насос *D* довел давление до 40 фунтов. Клапан ниже манометра *E* теперь был открыт, и давление можно было поддерживать, втягивая азота на такте всасывания насоса.

5. Анализ продукта.

После обработки азотом продукт обычно слеживался и коричневый, особенно на поверхности. Он был измельчен и хорошо перемешан и общий азот определяют по методу Кьельдаля. Так как хотелось, по возможности, определить, какие соединения азота существовал в продукте метод анализа, принятый Н. Кэрол и другие использовали следующим образом: 1 грамм образца растворяли в 100 000 куб.см. воды, сильно аммиачной и добавлен избыток аммиачного раствора ацетата серебра. Осадок отфильтровывали, промывали от аммиака

¹ N. Caro, B. Schuck and R. Jacoby, *Z. angew. Chem.*, 23, 2405 (1910).

и азот определяли методом Кьельдаля. Это дает азот в виде цианамиды. Для определения дицианамиды, фильтрат подщелачивали гидроксидом калия, кипятили для выделения аммиака, а затем содержание азота в осадке, состоящем из дицианамиды серебра и оксида, определяемый методом Кьельдаля. Для азота в виде цианида применялся метод Фельда, заключающийся в выделении азота в виде синильной кислоты путем перегонки образца в присутствии раствора нитрата свинца. Образец № 40, имевший содержание азота 3,18%, дал следующие результаты:

Проценты	
Азот в виде цианамиды	1,63
Азот в виде дицианамиды	0,27
Азот в виде цианида	0,18
	2,08
Образец № 71 = 13,5%	общий азот
Азот в виде цианамиды	5,2
Азот в виде дицианамиды	3,4
	8,6

В последнем образце цианид не определялся, но, по-видимому, из этих результатов следует, что продукт, полученный действием азота на карбиде лития значительно отличается от соответствующего кальциевого продукта, или «нитролима». Каро дает анализ «нитролима» с завода в Шпандау, который показывают, что почти весь азот фиксируется в виде цианамиды с небольшими количествами дицианамиды и следы цианида. Оставшийся азот в продукте авторов, вероятно, представляет собой нитрид лития, так как это соединение легко образуется под действием азота на металлический литий, и кажется очень вероятным, что некоторое количество металлического лития будет образовываться при приготовлении карбида, как это осуществляется в электрической печи.

6. Экспериментальные результаты.

Полученные результаты представлены в следующих таблицах:

Таблица I. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Эксп. №	Температура, °С	% фиксированного азота	время, часы
31	420	0,535	1
32	565	2,25	1
34	715	3,16	1

35	795	3,20	1
36	850	3,36	1
39	925	4,22	1
41	1025	2,64	1

¹W. Feld, 1. Gasbet., 46, [291 561, 1301 603, [311 629, [PI 642, E331 660].

ТАБЛИЦА II. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ.

Эксп. №	время, часы	% фиксированного азота	Температура, ° С
47	1/2	2,92	925
39	1	4,22	925
42А	2	4,05	925
42В	3	2,53	925
42С	4	0,66	925

ТАБЛИЦА III. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ.

№ эксп.	фунтов на кв. дюйм	% фиксированного азота	Время, часы
43	35	10,04	1
59	50	16,20	1
71	80	13,5	1

Выводы.

Таблицы показывают, во-первых, что больше азота поглощается при температуре около 925°, чем при более высоких или более низких температурах; во-вторых, что максимальное всасывание достигается через час и снижается значения получают либо при более длительном, либо при более коротком периоде нагревания; и, в-третьих, давление азота около 50 фунтов на квадратный дюйм дает самая эффективная реакция. Доля азота, зафиксированного в соединении лития, не сильно отличаются от тех, которые получают коммерчески с «нитролимом», но время, необходимое для фиксации, намного меньше. Природа образующихся азотных соединений, по-видимому, значительно различается, когда карбид лития используют из соединений, полученных при поглощении азота в карбиде лития. Что касается фактического количества азота, зафиксированного таким образом, то он намного можно ожидать лучших результатов с более чистым карбидом лития.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ.
КОЛУМБИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
НЬЮ-ЙОРК.
(ELECTRO-CHEMICAL LABORATORY.
COLUMBIA UNIVERSITY.
NEW YORK CITY).