

Fiche de sécurité chimique #4

Destruction des hydrures et des composés organométalliques

Les chercheurs dans les laboratoires sont souvent amenés à travailler avec des composés hautement réactifs. Ils sont responsables de leur manipulation et de leur destruction aussi. Il est conseillé de ne pas entreposer de grandes quantités de ces composés dans vos laboratoires, prévoyez une ou deux fois par année de détruire les réactifs que vous n'utilisez plus. La division santé-sécurité en milieu de travail et d'études du service des immeubles de l'université demande à chaque utilisateur de détruire ses produits réactifs et de lui remettre une solution neutralisée et identifiée par exemple comme « hydrures métalliques neutralisés ». Les risques avec ces composés sont multiples : les hydrures réagissent avec l'eau en dégageant de l'hydrogène qui peut former un mélange explosif avec l'air; les dérivés organométalliques de type organomagnésiens ou organolithiens quant à eux peuvent s'enflammer spontanément à l'air.

Plusieurs livres de référence existent et vous indiquent les risques liés aux produits chimiques, les mélanges potentiellement dangereux et la façon de détruire de façon sécuritaire les composés : allez les consulter à la bibliothèque des sciences et de génie!¹ La référence 2 vous donne plusieurs « recettes » pour détruire des composés hautement réactifs. Gardez-la à portée de main!

Lorsque vous effectuez la destruction de composés hautement réactifs, travaillez sous la hotte la vitre le plus fermé possible, et portez bien sûr votre sarrau, des lunettes de protection et des gants. Un écran de protection peut éventuellement être placé entre vous et le récipient de neutralisation, dépendamment de la réactivité et de la quantité de composé à détruire. Éloignez toute source d'étincelle et tout composé inflammable ou combustible et avisez vos voisins de ce que vous faites! Un extincteur approprié ou un pot de sable sec devrait être gardé à proximité de la manipulation en cas d'incendie. De la glace sèche ou de la glace peuvent être ajoutés dans certains cas pour ralentir la réaction. Assurez-vous d'en avoir à portée de main. Ces travaux de destruction doivent être faits par des personnes expérimentées, ou sous la supervision de personnes expérimentées.

Pour détruire du **borohydrure de sodium**, ajoutez-le en petites portions à un grand volume d'eau (max. 3% de NaBH_4 dans l'eau) et terminez en neutralisant avec un acide.

Le **cyanoborohydrure de sodium** présente un risque supplémentaire dans la mesure où un équivalent de cyanure est généré lors de l'hydrolyse, qui est donc effectuée en milieu oxydant avec de l'hypochlorite de sodium. Le cyanate ainsi généré est beaucoup moins toxique que le cyanure. Le NaBH_3CN solide est additionné à de l'eau (1 g dans minimum 10 mL). Agitez la solution tout en ajoutant avec précaution la solution d'eau de Javel (environ 200 mL de solution à 5% par gramme de NaBH_3CN ; veillez à ce que le NaOCl soit encore actif!). Les gaz générés devraient aussi passer à travers une solution d'eau de Javel pour trapper le cyanure. La solution ainsi générée devrait être agitée 3h, testée pour son pouvoir oxydant et pour la présence résiduelle de cyanure, puis jetée avec les solutions aqueuses résiduelles. Si vous disposez d'une solution de NaBH_3CN dans un éther, ajoutez à 80 mL de cette solution 200 mL de solution d'eau de Javel et 150 mL de méthanol pour créer une seule phase. Par la suite, laissez agiter la solution durant 3h, testez-la pour son pouvoir oxydant et pour la présence résiduelle de cyanure, puis jetez-la avec les solutions aqueuses résiduelles.

Il est préférable d'utiliser un alcool (éthanol, iso-propanol ou butanol) pour détruire **l'hydrure de sodium ou de potassium** qui est vendu comme dispersion dans l'huile: mettez l'hydrure en suspension dans un alcane lourd (iso-octane par exemple) et ajoutez lentement de l'alcool. Quand tout est passé en solution et que le dégagement gazeux a cessé, ajoutez 25 mL d'eau froide par gramme d'hydrure détruit. Laissez agiter puis séparez les phases et jetez-les dans les récupérations de solvants et de phase aqueuse basique.

Trois méthodes ont été décrites pour la destruction d'**hydrure de lithium aluminium**,² soit avec de l'eau, de l'éthanol 95% ou de l'acétate d'éthyle. Le LiAlH_4 est placé dans un solvant organique non réactif, la suspension est refroidie avec un bain de glace et le solvant choisi est additionné lentement, en s'assurant d'une bonne ventilation pour éliminer l'hydrogène formé. Quand tout l'hydrure a réagi, la solution est neutralisée, les deux phases sont séparées et éliminées adéquatement.

Pour détruire du **sodium**, ajoutez-le en petits morceaux dans un bain d'alcool (éthanol, isopropanol ou butanol) qui contient un maximum de 2% d'eau, attendez que tout le métal ait réagi avant d'en ajouter d'autre. Après réaction complète, neutralisez avec une solution aqueuse à 10% de HCl. **Attention!** Le sodium résiduel dans les ballons de distillation peut être protégé par une croûte d'hydroxyde de sodium. La réaction peut devenir tout à coup très violente et parfois explosive si les quantités de ce sodium sont trop importantes. Essayez de couper en deux ces morceaux résiduels avant de les mettre dans l'alcool. Prenez votre temps pour ces manipulations!

Le **potassium** est le plus dangereux des métaux alcalins. Sa destruction nécessite un alcool anhydre, par exemple du *t*-butanol ou du *t*-amyl alcool qui auront été séchés au préalable avec du tamis moléculaire 3Å. Ajouter lentement des petits morceaux de potassium à l'alcool, en contrôlant la vitesse de réaction par la quantité de potassium ajouté. Si la solution devient visqueuse ou si la vitesse de réaction diminue trop, diluez avec plus d'alcool. Quand tout le potassium a été ajouté, vérifiez qu'il ne reste plus de métal avant d'ajouter de l'eau, de neutraliser et de jeter avec les résidus aqueux.

Deux méthodes ont aussi été décrites pour la destruction du **butyllithium**,² la plus simple semble utiliser l'huile de silicone (poly(diméthylsiloxane)), qui va former des groupements lithium silanoates. Il est recommandé d'effectuer la destruction sous azote, en s'assurant d'une bonne ventilation pour éliminer le butane formé. Préparez une solution contenant le même volume d'huile de silicone que de THF anhydre et ajoutez environ 1 mg/mL de 1,10-phénanthroline comme indicateur coloré. À 4 mL de cette solution, ajoutez jusqu'à 10 mL de solution de butyllithium 1.55 M dans l'hexane. Laissez agiter quelques heures, la solution devrait passer du rouge au jaune. Si aucun changement de couleur ne se fait, ajoutez plus de mélange huile de silicone / THF anhydre. Une fois que la solution est rendue jaune, ajoutez de l'eau, laissez encore agiter une heure, séparez les deux phases et éliminez-les.

Pour les autres solutions organométalliques, telles que les **réactifs de Grignard**, les **dialkylzincs** ou les **trialkylaluminiums**, l'hydrolyse se fait dans un bicol ou tricol sous azote ou argon, avec agitateur et bain de glace. Commencez par dissoudre votre organométallique dans un solvant non-réactif anhydre (toluène ou éther) pour avoir une solution de

concentration maximale de 5% (attention! Les dialkylzincs et les trialkylaluminiums sont habituellement vendus sans solvant et sont particulièrement réactifs à l'air). À la solution refroidie, ajoutez au goutte-à-goutte un excès de 10% de *t*-butanol dissous dans le toluène, puis de l'eau et finalement une solution acide (par exemple HCl 1N) pour neutraliser. Séparez finalement les deux phases et éliminez-les.

Les **chlorures d'acides**, les **chlorures de sulfonyle** et les **anhydrides** peuvent être hydrolysés en additionnant le réactif dans vingt fois plus d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2.5M. Après hydrolyse complète sur plusieurs heures voire une nuit, la solution peut être neutralisée et jetée avec les solutions aqueuses résiduelles.

Références:

1. A. Picot et P. Grenouillet *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, 2^e édition, Lavoisier Tec & Doc, Paris, **1992** (cote QD63.5 P53); M.A. Armour *CRC Hazardous laboratory chemicals disposal guide*, CRC Press, Boca Raton, **1991** (cote QD64 A76); M.J. Pitt, P.G. Urban *Bretherick's handbook of reactive chemical hazards*, 6th edition, Butterworth Heinemann, Oxford, **1999** (cote T55.3 H3B73); R.J. Lewis Sr. *Hazardous chemicals desk reference*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1993** (cote T55.3 H3S33).
2. G. Lunn, E.B. Sansone *J. Chem. Edu.* **1994**, 71, 972-976.