

110. Recherches sur l'obtention, la séparation et la purification du tantale et du niobium, notamment par voie électrolytique

I. Dosage du Ta et du Nb au moyen de radio-isotopes de ces éléments

par Ph. Grandjean, P. Lerch et R. Monnier

(4 III 60)

Dans une étude en cours sur le comportement et l'électrolyse de mélanges de sels fondus contenant du Ta et du Nb, la nécessité de disposer de méthodes d'analyses rapides et sûres de ces métaux nous a conduits à étudier et à mettre au point des dosages radiochimiques. Les méthodes classiques d'abord envisagées, dont certaines fournissent cependant des résultats satisfaisants, ont dû être abandonnées parce qu'elles se sont montrées, à l'usage, trop longues et délicates pour nos travaux.

L'existence de radio-isotopes de ces 2 éléments, dont les rayons γ présentent de bonnes caractéristiques analytiques, nous a permis de mettre au point des dosages radiochimiques donnant des résultats satisfaisants. Ces méthodes consistent à ajouter aux matières premières mises en œuvre dans les opérations l'un ou les deux radio-isotopes, de manière à pouvoir doser ces métaux dans les produits obtenus, par leur radiation γ . Deux types de méthodes ont été étudiés, selon que le mélange examiné contient un seul ou les deux traceurs: dans le premier cas, il suffit d'effectuer des comptages dans des conditions convenables, tandis que la détermination simultanée du Ta et du Nb exige une interprétation judicieuse du spectre γ des échantillons.

Ces procédés trouvent une application particulièrement intéressante dans la détermination des diagrammes d'équilibre de mélanges de sels fondus, dans l'étude des mécanismes d'électrolyse, ainsi que dans les recherches sur la séparation tantale-niobium.

L'utilisation analytique des isotopes radioactifs de ces deux éléments a déjà fait l'objet de diverses publications. On a proposé, par exemple¹⁾, de mettre à profit la section efficace élevée du tantale ordinaire pour les neutrons; formé exclusivement de ¹⁸¹Ta, le tantale ordinaire se transforme sous l'action des neutrons en ¹⁸²Ta dont la radioactivité permettra le dosage. Les autres éléments accompagnant généralement le Ta dans les minerais, notamment le Nb et le Ti, ne sont pas gênants, car dans ces conditions les isotopes résultant de cette irradiation ont une période courte et des activités et des énergies négligeables (⁹⁴Nb: T = 6,6 min, γ = 0,0414 Mev; ⁵¹Ti: T = 5,79 min, γ = 0,323 Mev (12%)). Cette méthode est devenue courante, particulièrement dans les cas d'analyses de mélanges contenant de petites quantités de Ta.

Si l'utilisation du tantale 182 ou du niobium 95 comme traceurs dans les recherches et dans les analyses a déjà souvent été signalée²⁾, le dosage simultané du Ta et du Nb par l'étude de leurs spectres γ est, à notre connaissance, nouveau.

¹⁾ J. V. P. LONG, *Analyst* 76, 644 (1951); P. LÉVÊQUE, G. MARTINELLI & A. N. MAY, *Int. J. appl. Radiation Isotopes* 4, 41 (1958).

²⁾ W. R. INNMANN, *Research and Special Projects, Reports, Div. of Mineral Dressing & Process Metal. Mine branch, 1955.*

Partie expérimentale

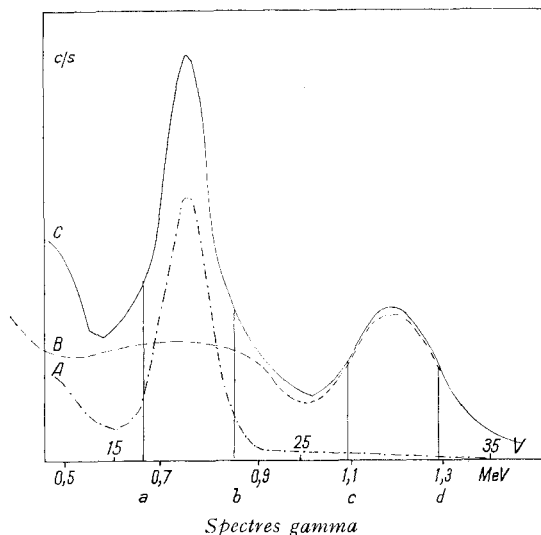
Produits. – Le tantale 182, émetteur β et γ , d'une période de 112 j, peut être facilement obtenu par irradiation au réacteur, du Ta élémentaire ou de ses composés. Nous avons obtenu une activité de 10 mC en 15 h d'irradiation de 2 g d'oxyde Ta_2O_5 au «Swimming Pool» de REACTOR S.A., Würenlingen (flux 10^{12} n/cm².s).

Le niobium 95, émetteur β et γ , d'une période de 35 j, est l'élément fille du zirconium 95 qui est lui-même un produit de fission. Nous nous sommes procuré du ⁹⁵Nb sous forme d'un complexe oxalique, facile à transformer dans les composés désirés, au RADIOCHEMICAL CENTRE, à Amersham (Angleterre).

Appareillage. – Dans le cas des analyses d'échantillons contenant un seul isotope, nous avons utilisé un scintillateur creux d'iodure de sodium thallié (Tracerlab W 7F8 + P-20 C). Nous avons choisi un scintillateur creux, car il est d'une grande sensibilité et la variation du volume de l'échantillon a moins d'effet sur la mesure.

Pour le dosage simultané des 2 métaux, nous avons utilisé un spectromètre à rayons γ S.A.I.P. à canal unique (modèle SPI 3³) dont le détecteur est un cristal d'iodure de sodium thallié, de 5 cm de hauteur et de 5 cm de diamètre, qui permet d'obtenir une résolution satisfaisante.

Mode d'opération. – *Dosage d'un seul élément.* Pour pouvoir introduire dans le produit de départ l'isotope radioactif en proportion convenable, ce dernier doit se trouver sous la même forme chimique que la matière première. On procède au mélange en phase liquide homogène: en solution aqueuse ou en milieu de sels fondus. Par exemple, pour ajouter au Ta_2O_5 ordinaire une quantité déterminée de Ta_2O_5 marqué, on introduit les deux produits dans du pyrosulfate de potassium fondu et on chauffe jusqu'à obtention d'une fonte claire. Après refroidissement, on reprend par l'eau, précipite le Ta sous forme d'oxydes hydratés, filtre et calcine. L'oxyde ainsi préparé est parfaitement homogène.



Dosage simultané du tantale et du niobium. Le tantale 182 se désintègre selon un schéma dans lequel plusieurs transitions γ , dont l'énergie est comprise entre 1,12 et 1,23 MeV, sont caractéristiques. Les transitions β qui les accompagnent ont une énergie égale ou inférieure à 0,51 MeV. Le spectre γ se présente sous la forme d'un large pic photo-électrique et d'une région COMPTON de hauteur importante (v. fig.). La désintégration du niobium 95 au contraire est simple, il s'agit

³) Nous remercions le Laboratoire de Chimie minérale, de Chimie analytique et de Microchimie de l'Université de Genève d'avoir mis à notre disposition l'appareillage de spectrométrie γ .

d'une émission β de 0,162 MeV, suivie d'une transition γ de 0,764 MeV (0,2% conversion interne). Le spectre γ montre un pic photo-électrique bien détaché.

Les spectres γ des mélanges des radio-isotopes du tantale et du niobium se distinguent par les deux pics photo-électriques cités, qui apparaissent bien séparés. Comme le laissent prévoir leurs domaines respectifs d'énergie γ , 1,12 et 0,76 MeV, le pic du niobium se trouve passablement augmenté parce qu'il coïncide avec la région COMPTON du tantale.

Pour que ces dosages fournissent de bons résultats les radio-isotopes doivent être introduits dans les produits de départ en des quantités qui conduisent à des activités convenables dans les échantillons à analyser.

L'opération est particulièrement aisée si les activités des deux éléments analysés permettent d'obtenir le spectre entier sans qu'il soit nécessaire de modifier la sensibilité du spectromètre. Si non il y a lieu d'effectuer deux mesures du spectre avec des sensibilités différentes. Il est alors nécessaire d'étalonner le spectromètre pour chacune des sensibilités choisies. En pratique nous n'avons trouvé des résultats satisfaisants que lorsque l'étalonnage avait eu lieu sur une moyenne de trois spectres de référence.

La mesure consiste à compter l'activité γ sur une bande spectrale déterminée. La largeur minimum de cette bande est celle du canal d'impulsions. L'activité considérée étant représentée sur le spectre par une certaine surface, le calcul revient pratiquement à comparer la surface du pic photo-électrique relatif à un élément, avec celle du même pic prise sur un spectre de référence. La détermination de la surface doit être précédée de celle d'une «courbe de base» telle qu'on l'obtiendrait en l'absence du radio-élément dont la radiation γ donne lieu au pic étudié, toutes choses restant égales par ailleurs. Cette courbe de base provient de l'autre radio-élément et du mouvement propre de l'appareillage. La surface peut être déterminée soit à l'aide d'un planimètre soit par pesée d'un papier calque découpé.

Exemple: Spectres (v. fig.) d'un produit contenant une certaine quantité [X] de tantale-182 (courbe B), d'un produit contenant une certaine quantité [Y] de niobium-95 (courbe A), et du mélange des deux produits (courbe C).

$$[X] = \int_{E_c}^{E_d} B \, dE; \quad [Y] = \int_{E_a}^{E_b} A \, dE;$$

$$[X]_c = \int_{E_c}^{E_d} C \, dE - \int_{E_c}^{E_d} A \, dE; \quad [Y]_c = \int_{E_a}^{E_b} C \, dE - \int_{E_a}^{E_b} B \, dE.$$

En pratique il suffit de commencer par la détermination de la quantité de tantale en négligeant l'erreur due à la présence de niobium, c'est-à-dire en négligeant

$$\int_{E_c}^{E_d} A \, dE,$$

de tracer la courbe de base du tantale à l'endroit où se trouve le pic du niobium et de calculer la quantité de niobium cherchée. On établit alors la valeur du terme négligé et réajuste la valeur du tantale.

Résultats et conclusion

La méthode qui consiste à ajouter des radio-isotopes à un produit, si elle présente d'une part un avantage considérable pour la rapidité des analyses, exige d'autre part des précautions spéciales pour éviter que les utilisateurs de cette méthode ne soient exposés au risque d'inhalation des produits sous forme de gaz ou de poussières, en particulier lors du broyage. Nous avons effectué cette opération dans une boîte à gants étanche.

Quant aux doses de rayonnement auquel l'analyste est exposé, il faut remarquer que la sensibilité de cette méthode est telle qu'elle ne nécessite que de faibles activités,

sauf pour la préparation du produit de départ marqué, qui s'effectue à partir de produits plus radioactifs et exige toutes les précautions habituelles de ce genre d'opération.

Pour le dosage d'un seul radio-élément, une activité de 10^{-3} μC permet un comptage suffisamment précis (voir tab. I). Cette activité représentait une masse mini-

Tableau I. *Dosage d'un seul radio-isotope*

Elément	Activité de la prise N		Erreur probable	
			$0,6745 \sqrt{N}$	%
Tantale	$1 \cdot 10^{-3}$ μC	1170 c/min	± 23	± 2
	$4 \cdot 10^{-3}$ μC	4680 c/min	± 46	± 1
	$10 \cdot 10^{-3}$ μC	11700 c/min	± 73	$\pm 0,6$
Niobium	$1 \cdot 10^{-3}$ μC	500 c/min	± 15	± 3
	$10 \cdot 10^{-3}$ μC	5000 c/min	± 48	$\pm 0,9$

um de $0,2 \cdot 10^{-6}$ g pour l'isotope dont nous disposions, avant dilution. Cette activité permet donc de doser le dix-millième d'un élément dans un mélange. Nos échantillons d'analyse représentent en général un millième de la masse totale dans laquelle est ajouté le radio-isotope. L'analyse simultanée tantale-niobium requiert des activités un peu plus grandes que le comptage simple, et l'activité doit être encore augmentée lorsqu'un radio-isotope se trouve en faible quantité dans l'échantillon à analyser.

Tableau II. *Exemple d'analyse simultanée du Ta et du Nb*

	Produit contenant du:		Hauteur mm	Surface	Calcul selon formule				Erreur correspondante				
	Niobium quantités utilisées mg	Tantale mg			A	B	C	D	A	B	C	D	
													quantités trouvées en mg
1	150		230	415					étalon				
2	50		79	138					étalon				
3	35		56	101					étalon				
4		150	70	150					étalon				
5		300	115	282					étalon				
6	35	50	21	54					étalon				
7		150	57	100	37	36	36	34	5,7	2,9	2,9	-1,7	
8	150	300	121	285	315	302	284	282	5	0,7	5,3	3	
9		150	66	157	172	167	154	155	14,7	11,3	2,7	3	
10	35	150	243	416	159	152	155	147	6	1,3	3	-2	
11		150	65	148	169	157	152	147	12,6	4,7	1,3	-2	
12		58	105	105	38	38	37	36	8,5	8,5	5,7	2,8	

Les tableaux II et III mettent en évidence l'importance, pour la précision obtenue, du critère utilisé pour l'appréciation des activités et du mode d'étalonnage du spectromètre. Nous avons également mentionné les hauteurs qui peuvent être, en première approximation, un moyen de comparaison. Nous pensons qu'on pourra augmenter la précision et la sensibilité de la méthode en faisant des comptages prolongés sur les parties intéressantes du spectre.

Tableau III. *Analyse spectrométrique simultanée du tantale et du niobium*

Résultats obtenus pour des activités minima (^{182}Ta : $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}$, ^{95}Nb : $8 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}$) et le spectromètre travaillant à la plus grande sensibilité (déflexion totale: 10 c/s). Aux fortes activités, les courbes sont plus régulières et les erreurs diminuent.

Spectres d'étalonnage	Mode de comparaison	Erreur maximum constatée
A 1 spectre de chaque élément séparé	comparaison des hauteurs	$\pm 20\%$
B 1 spectre de chaque élément séparé	comparaison des surfaces	$\pm 11\%$
C 3 spectres dont 1 avec les 2 éléments	comparaison à la moyenne des hauteurs	$\pm 7\%$
D 3 spectres dont 1 avec les 2 éléments	comparaison à la moyenne des surfaces	$\pm 5\%$

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de l'Institut de Radiophysique appliquée de l'Hôpital Cantonal Universitaire de Lausanne.

Nous remercions le FONDS NATIONAL grâce auquel nous avons pu effectuer ce travail.

SUMMARY

Two radiochemical methods for the quantitative determination of tantalum and niobium, with the aid of ^{182}Ta and ^{95}Nb , are described. If only one of these radioisotopes is present, it can be determined by counting the gamma radiation emitted in a well-crystal scintillator. The simultaneous determination of both Ta and Nb is possible by the interpretation of the entire spectrum obtained in the presence of both radioisotopes.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

111. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS. XI.¹⁾

Spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$

par D. Cassimatis et B. P. Susz

(7 III 60)

Introduction. – L'existence de composés d'addition définis formés par les cétones et divers accepteurs électroniques tels que HgCl_2 , ZnCl_2 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 et AlBr_3 a permis l'étude de leurs spectres de vibration infrarouges²⁾³⁾. Tous ces composés présentent un abaissement caractéristique de la vibration de valence de la liaison $\omega(\text{C}=\text{O})$, généralement accompagné d'une élévation de la fréquence de vibration antisymétrique ω_a voisine de 1200 cm^{-1} . Ces modifications trouvent leur meilleure explication dans la formation d'une liaison carbonyle $\text{C}=\text{O} \rightarrow$

¹⁾ X^e communication: D. CASSIMATIS, P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 424 (1960).

²⁾ B. P. SUSZ, *C. r. hebd. séances Acad. Sci.* **248**, 2569 (1959).

³⁾ A. TERENIN, W. FILIMONOW & D. BYSTROW, *Z. Elektrochem.* **62**, 181 (1958).