

2) The experimental technique is described in detail, *e.g.* a new apparatus for separation. A list of observed distortions of EFI-lines and other experimental failings together with their causes and remedies is included.

3) The interpretation of the observed behaviour of rare earths on separation in EFI by known complex-chemical facts leads to the assumption of protonated bicomplexes with nitrilo-triacetic acid.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

227. Dosage colorimétrique de traces de bore

par **Denys Monnier, Ilias Kapétanidis** et **Paul E. Wenger**

(5 IX 61)

Le dosage de traces de bore dans le matériel utilisé pour la construction des réacteurs atomiques est un problème de toute actualité. Vu la grande section efficace que cet élément présente aux neutrons thermiques, il importe que sa concentration dans les différentes parties d'une pile soit inférieure à 1 ppm ($10^{-4}\%$).

Ayant soumis à un examen critique les méthodes de dosage proposées jusqu'à présent, nous avons constaté que les procédés colorimétriques jouissent d'une grande popularité, en dépit des nombreux inconvénients qui leur sont inhérents.

Un des réactifs les plus utilisés à cet effet est la curcumine [di-(méthoxy-4'-hydroxy-3'-phényl)-1,7-heptadiène-1,6-dione-3,5], réactif dont l'emploi est assez délicat. L'étude la plus fouillée concernant le dosage colorimétrique du bore à l'aide de la curcumine est, indiscutablement, celle de SPICER & STRICKLAND¹). Ces auteurs préparent le complexe coloré bore-curcumine par évaporation d'une solution éthanolique contenant le bore à doser (sous forme d'acide borique), additionnée de curcumine et de certains autres corps organiques ou minéraux favorisant la formation du complexe. En travaillant dans des conditions bien standardisées, ils arrivent à avoir au cours des différentes opérations une perte constante d'environ 45% du bore mis en jeu. Selon toute apparence, cette perte est due à la formation de borate d'éthyle, corps relativement volatil (Eb. 120°).

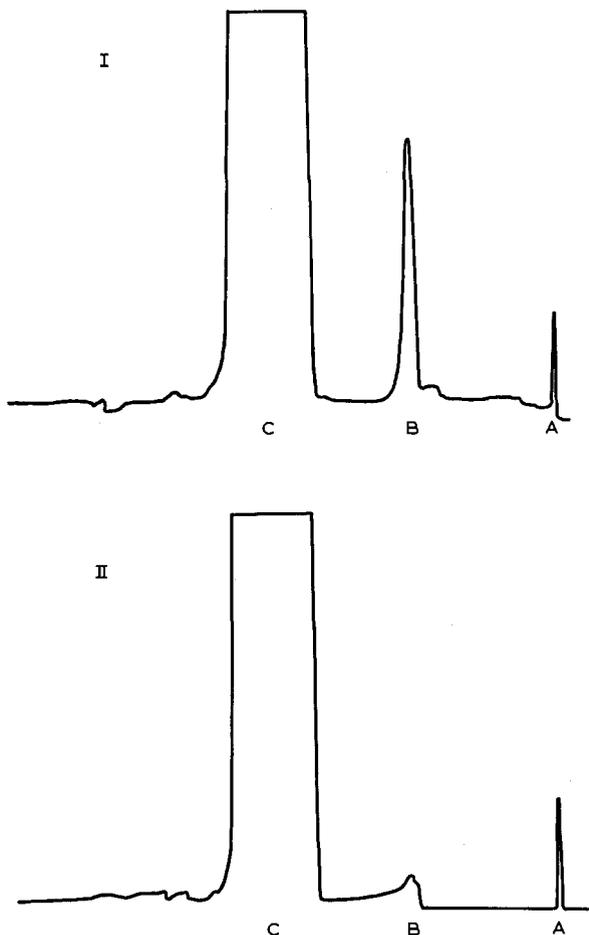
La méthode de SPICER & STRICKLAND est une des meilleures existant à l'heure actuelle, tant pour son exactitude que pour sa fidélité. Cependant, la préparation des réactifs (p. ex. éthanol de densité $0,809 \pm 0,0005$) et surtout l'évaporation des solutions éthanoliques, conduisant à la formation du complexe, demandent de grandes précautions.

Nous avons donc cherché à remplacer l'alcool par un autre solvant qui ne forme pas d'esters boriques, tout en permettant d'obtenir des colorations d'intensités comparables à celles indiquées par SPICER & STRICKLAND. Ayant constaté au cours d'essais préliminaires que le dioxanne remplace avantageusement l'éthanol, nous avons mis au point une nouvelle méthode utilisant ce solvant et permettant de doser sans grande difficulté et avec une bonne précision 0,5–3,0 μg de bore.

¹) G. S. SPICER & J. D. H. STRICKLAND, *Analyt. chim. Acta* 78, 231 (1958).

Appareillage et réactifs

1. Spectrophotomètre BECKMAN, modèle DU.
2. Creusets de quartz transparent (capacité env. 17 ml), Société Electrothermique de la Tour-de-Trême.
3. Microburettes de 3 ml, P. HAACK, Vienne.
4. Flacons de polyéthylène. (Seule la solution dioxannique de la curcumine a été conservée dans un flacon de verre ordinaire.)
5. Eau «bidistillée»; appareil de distillation «HERAEUS Quarzschmelze, Hanau», entièrement construit en quartz.
6. Acide chlorhydrique et soude caustique 0,1N, «Titrisol» MERCK.
7. Chlorure de sodium, MERCK, *pro anal.*; pratiquement exempt de bore.
8. Curcumine cristallisée, KODAK.

*Chromatogrammes en phase gazeuse*

I. Dioxanne du commerce «purifié selon HESS & FRAHM». II. Dioxanne du commerce «technique» purifié selon notre méthode. A: point de départ; B: méthyl-2-dioxolanne-1,3; C: dioxanne. Gaz d'entraînement: hélium; pression: 1,4 kg/cm²; colonne de 1,80 m, chargée de polyéthylène-glycol-flexol 8N8-phtalate d'isodécyle; $t^0 = 70^\circ$; sensibilité: 1. Appareil BECKMAN GC-2.

9. Acide oxalique dihydraté, RIEDEL-DE HAEN, *pro anal.*

10. Dioxanne purifié. Etant donné que le degré de pureté du dioxanne est un facteur déterminant dans le dosage du bore, nous avons établi une méthode de purification, inspirée par celle de HESS & FRAHM²⁾ et applicable aussi au dioxanne à récupérer (renfermant de la curcumine, de l'acide oxalique et de l'acide borique).

Purification du dioxanne: (I) 2 l de dioxanne sont placés dans un ballon de 3 l muni d'un réfrigérant à reflux. On y ajoute 200 ml d'eau et 25 ml d'acide chlorhydrique conc. pur et chauffe le tout 24 h à très douce ébullition.

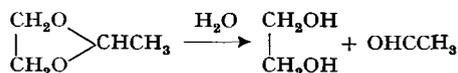
(II) Après refroidissement, on ajoute environ 550 g d'hydroxyde de potassium en pastilles. On soumet le mélange à une agitation très énergique, jusqu'à ce qu'il revienne à la température ambiante. En effet, à la suite de la neutralisation de l'acide chlorhydrique et de l'hydratation de l'hydroxyde de potassium, la température du mélange s'élève. A la fin de l'opération, il doit rester encore dans le ballon de l'hydroxyde de potassium solide.

(III) La liqueur est filtrée sur un papier filtre plissé et transvasée dans un ballon de 3 l muni d'un réfrigérant à reflux. On y ajoute environ 20 g de sodium, soigneusement débarrassé du pétrole qui l'imprègne, au moyen d'un papier filtre, décapé des oxydes et coupé en petits morceaux. On chauffe le tout 48 h à ébullition assez vive. Après refroidissement, on filtre le dioxanne sur un papier filtre plissé, surmonté d'une toile métallique de fer galvanisé, ayant comme rôle de retenir les boules de sodium non attaqué. (Danger d'incendie lorsque l'atmosphère est trop humide.) On remet dans le filtrat le sodium retenu par la toile et on fractionne le liquide (colonne WIDMER) à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les 200 premiers ml sont retournés au stade (I) de la purification. On arrête la distillation lorsqu'il ne reste plus dans ballon que 300-400 ml de dioxanne qui, après filtration, sont également retournés au stade (I). On obtient de cette manière un produit dont la pureté ne laisse rien à désirer. Les produits du commerce, même quand ils portent la désignation «purifié selon HESS & FRAHM», renferment souvent un peu de méthyl-2-dioxolanne-1,3, corps gênant comme nous le verrons par la suite. A titre d'exemple, nous donnons ici les chromatogrammes en phase gazeuse d'un produit du commerce «purifié selon HESS & FRAHM» et de dioxanne purifié par nous.

11. Réactif servant au dosage du bore: 1 g de curcumine et 1 g d'acide oxalique par litre de dioxanne purifié. Filtrer après dissolution complète. A renouveler tous les trois jours.

Etude analytique. Voici les conditions optimales pour la formation du complexe bore-curcumine:

Le dioxanne doit être exempt de méthyl-2-dioxolanne-1,3, d'acétaldéhyde et d'éthylèneglycol, impuretés habituelles du produit du commerce, que l'on arrive à éliminer par le procédé de purification décrit plus haut. La présence d'acétaldéhyde ou d'éthylèneglycol conduit à des résultats trop faibles et irréguliers. Quant au méthyl-2-dioxolanne, il ne gêne pas en soi, mais en milieu acide il s'hydrolyse très facilement en glycol et en acétaldéhyde:



Sa présence dans le dioxanne est donc susceptible de fausser les résultats.

D'autre part, nous avons constaté qu'un milieu anhydre conduit à une densité optique maximum. Néanmoins, cette condition est difficile à réaliser dans la pratique, car les séparations préalables aboutissent toujours à une solution aqueuse d'acide borique.

Une étude systématique de l'influence que l'eau peut avoir sur la formation du complexe bore-curcumine nous a montré qu'on obtient les meilleurs résultats en faisant réagir le bore (0,5-3,0 μg), sous forme d'une solution d'acide borique dans 0,5 ml

²⁾ K. HESS & H. FRAHM, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 2628 (1938).

d'eau exempte de corps gênants, avec 5 ml de réactif (voir page 3). Pour des quantités de bore supérieures à 3,0 μg , il faut augmenter proportionnellement la quantité de réactif.

La réaction entre acide borique et curcumine s'amorce déjà dans le solvant; cependant elle n'est achevée qu'après évaporation à sec et chauffage du résidu sec pendant un certain temps à une température déterminée.

D'autre part, nous nous sommes aperçus de ce que le rendement de cette réaction, de même que la stabilité du complexe produit, dépendent dans une large mesure de la présence dans le réactif d'un ou de plusieurs corps qui participent à la réaction en question ou agissent comme catalyseurs.

SPICER & STRICKLAND¹⁾ ont utilisé à cet effet les acides oxalique et chlorhydrique et, dans le cas de dosage de traces minimales de bore, l'anhydride acétique et l'o-chlorophénol.

Le remplacement de l'éthanol par le dioxanne, que nous préconisons, rend nécessaire d'importantes modifications concernant le mode opératoire proposé par ces auteurs. Nous ne nous sommes pas contentés d'étudier le seul rôle des acides oxalique et chlorhydrique, mais nous avons encore examiné l'influence que pourraient encore exercer sur la formation du complexe bore-curcumine certains autres acides et bases, minéraux ou organiques. L'ammoniaque et la pyridine conduisent à des rendements de réaction très mauvais; entre autres la densité optique est beaucoup plus faible que celle obtenue en présence d'un acide. Quant aux acides, l'acide chlorhydrique conduit à des extinctions trop faibles, les acides acétique et trichloracétique donnent

Tableau I. *Formation et stabilité du complexe bore-curcumine-acide oxalique, en fonction de la température*

70°			80°			90°			100°		
A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
0	0,423 ± 0,011		0	0,470 ± 0,002		0,5	0,397 ± 0,032		0,5	0,421 ± 0,023	
1	0,403 ± 0,011		1	0,425 ± 0,020		1	0,385 ± 0,016		1	0,391 ± 0,011	
2	0,391 ± 0,018		2	0,416 ± 0,006		2	0,338 ± 0,008		2	0,325 ± 0,008	
3	0,404 ± 0,011		3	0,371 ± 0,011		3	0,326 ± 0,009		3	0,259 ± 0,013	
9	0,374 ± 0,029		5,5	0,345 ± 0,013		5	0,275 ± 0,008		5	0,248 ± 0,011	
10	0,373 ± 0,030		10	0,332 ± 0,005		9,75	0,238 ± 0,022		10	0,184 ± 0,027	

A: Durée de chauffage du résidu sec, en heures.
 B: Densité optique des solutions; moyenne arithmétique de 4 essais.
 C: Ecart-type, σ , sur 4 essais.

A 100° l'évaporation est assez rapide, mais les extinctions sont plutôt faibles et varient rapidement avec le temps de chauffage du résidu sec.

A 70° l'évaporation est beaucoup trop lente et l'on ne peut plus fixer avec une précision suffisante la fin de cette opération.

A 80° la durée de l'évaporation est encore longue, mais il serait quand même possible de travailler à cette température, en chauffant pendant deux heures le résidu sec, afin d'obtenir une reproductibilité maximum des résultats.

A 90° l'évaporation des solutions est suffisamment rapide (env. 2 h dans nos conditions de travail) et les extinctions obtenues, après chauffage du résidu sec durant 2 h à la même température, sont tout à fait acceptables, tant au point de vue valeur absolue qu'au point de vue reproductibilité. Aussi avons-nous adopté cette température pour établir notre méthode de dosage.

les densités optiques les plus élevées, mais les solutions des complexes formés s'altèrent rapidement. Par contre l'acide oxalique offre l'avantage de produire un complexe à la fois stable dans le temps et ayant une extinction moléculaire assez élevée.

La composition optimum du réactif est celle donnée à la page 3. La concentration de l'acide oxalique peut varier entre 0,8 et 1,5 g/l sans que les colorations obtenues en soient affectées.

Pour étudier l'influence de la température sur la formation du complexe bore-curcumine-acide oxalique nous avons évaporé à température constante des solutions contenant 0,15 ml d'acide borique $10^{-3}M$, 0,35 ml d'eau et 5 ml de réactif. Les résidus secs ont été maintenus à la même température pendant un temps variable, allant de 0 à 10 h, puis repris par du dioxanne. Les extinctions ont été mesurées dans des cuves de 1 cm, à 530 m μ , longueur d'onde pour laquelle le complexe étudié présente un maximum d'absorption dans le visible. Les résultats sont donnés au tableau I. Chaque point représente la moyenne arithmétique de quatre expériences conduites en parallèle.

Les extinctions ne varient pas avec la forme du récipient dans lequel la formation du complexe a été effectuée.

Sur gel de silice, les résidus secs peuvent être conservés jusqu'à trois jours sans altération quelconque. De même, les solutions du complexe bore-curcumine-acide oxalique dans le dioxanne sont stables pendant 48 h, à condition d'être conservées dans des flacons bien bouchés. Le réactif n'est stable que pendant trois jours. Ce délai expiré, on obtient lors du dosage des dépôts rouge foncé, et les résultats sont très irréguliers. De toute manière, nous recommandons l'emploi d'un réactif fraîchement préparé, d'autant plus que sa préparation n'est ni difficile, ni onéreuse.

Il serait plus prudent de soumettre la solution témoin (contenant 0,5 ml d'eau et 5 ml de réactif) aux mêmes opérations d'évaporation et de chauffage que les solutions renfermant le bore. Cependant, nous avons constaté qu'il suffit de se servir comme témoin d'une solution contenant 5 ml de réactif dilués à 25 ml par du dioxanne.

Le résidu sec est avantageusement repris par le dioxanne. L'éthanol donne des résultats analogues, mais l'extinction des solutions varie beaucoup trop rapidement avec le temps. Quant à l'acétone, elle augmente l'extinction moléculaire du complexe, mais la reproductibilité n'est pas satisfaisante. Il ne nous a pas été possible d'obtenir, par sublimation au vide, le complexe bore-curcumine-acide oxalique à l'état pur, car ce complexe se décompose à partir de 220° sans sublimer.

Nous avons encore étudié le comportement du bore lors de l'évaporation, l'une des principales causes de pertes.

A cet effet, nous avons distillé aussi complètement que possible une solution renfermant 60 mg d'acide borique et 5 ml d'eau dans 50 ml de dioxanne (composition du solvant finalement adoptée pour le dosage du bore). Dans le distillat, nous avons dosé le bore par la méthode indiquée plus loin (p. m.). Dans trois opérations nous avons trouvé: 1. 0,28 μg ; 2. 0,17 μg ; 3. 0,22 μg de bore/ml de distillat; moyenne: 0,22 $\mu g/ml$, soit une perte d'environ $53 \times 0,22 \times 5,715 = 66,6 \mu g \pm 15,1$ d'acide borique sur 60 000 μg mis en jeu (vol. du distillat: env. 53 ml; rapport $H_3BO_3/B = 5,715$).

Enfin, nous avons étudié l'influence que peuvent avoir quelques sels de métaux alcalins sur la formation du complexe bore-curcumine-acide oxalique. En effet, notre méthode de dosage n'est applicable – comme il a été précisé plus haut – qu'en absence d'ions gênants. Nous supposons donc que le bore a été séparé par distillation de son

ester méthylique, par exemple selon la technique de SPICER & STRICKLAND³⁾. Ces auteurs évaporent la solution méthanolique contenant l'ester en présence de glycérol et de NaOH, puis ils calcinent le résidu sec. Reprenant ce dernier par de l'eau, ils obtiennent une solution renfermant du carbonate, de l'hydroxyde et du borate de sodium. Cette solution doit être neutralisée, et l'acide borique, libéré. L'acide utilisé dans ce but ne doit pas gêner le dosage colorimétrique. L'acide oxalique ne convient pas, car l'oxalate de sodium qui en résulte diminue la densité optique. Il en est de même pour l'hydrogéo-oxalate ou le tétraxalate de sodium, que l'on obtient en reprenant le résidu calciné, en présence d'un excès calculé d'acide oxalique. Par contre, la neutralisation par l'acide chlorhydrique, ajouté au résidu sec dans le rapport 1 HCl/1 Na⁺, nous a conduit à des résultats aussi bons que ceux obtenus avec de l'acide borique pur. A ceux qui adopteraient la technique de séparation des auteurs cités plus haut, nous recommandons donc de travailler avec une solution aqueuse de glycérol et d'hydroxyde de sodium de titre connu avec précision et de neutraliser les composés basiques du sodium, formés lors de la calcination, par de l'acide chlorhydrique dont le titre doit être choisi de manière que 0,5 ml de cet acide suffise à neutraliser exactement l'alcali accompagnant le bore, de sorte que l'acide borique se trouve libéré quantitativement. La solution ainsi obtenue est ensuite traitée comme il est indiqué ci-dessous.

Nous tenons enfin à signaler que le matériel de quartz, de verre ou de platine utilisé pour l'exécution d'un dosage de bore doit être nettoyé par une brève ébullition dans l'acide nitrique concentré et rinçage à l'eau bidistillée.

Mode opératoire. La solution aqueuse neutre, renfermant 0,5 à 3,0 μg de bore sous forme d'acide borique (env. 2,5 à 17 μg), doit occuper un volume de 0,5 ml au maximum. Elle est additionnée de 5 ml de réactif à la curcumine et évaporée à sec dans une étuve réglée à 90°. Il importe d'évaluer à 5 min près la fin de l'évaporation, sans toutefois ouvrir trop souvent la porte de l'étuve. Une fois sec, le résidu est maintenu encore 2 h à la même température. A la sortie de l'étuve, le creuset est placé dans un dessiccateur garni de gel de silice. Après 10 min, le résidu est repris par quatre portions de 5 ml de dioxanne. Si on est en présence de chlorure de sodium, on doit bien triturer les cristaux insolubles à l'aide d'une micro-spatule de nickel, afin d'en extraire la totalité du complexe coloré. Les extraits sont transférés dans un ballon jaugé de 25 ml. On complète au volume, agite bien et centrifuge dans un tube bouché. L'extinction de la solution claire qui en résulte est mesurée au spectrophotomètre, à 530 m μ .

Tableau II. Dosage colorimétrique de traces de bore. Etude statistique

A	$\mu\text{g B}$	S_1	σ_1	S_2	σ_2	S_3	σ_3	σ
0,05	0,541	0,115	$\pm 0,006$	0,117	$\pm 0,006$	0,114	$\pm 0,006$	$\pm 0,003$
0,10	1,082	0,236	$\pm 0,010$	0,237	$\pm 0,014$	0,224	$\pm 0,014$	$\pm 0,013$
0,15	1,623	0,339	$\pm 0,026$	0,345	$\pm 0,015$	0,342	$\pm 0,025$	$\pm 0,022$
0,20	2,164	0,449	$\pm 0,004$	0,467	$\pm 0,021$	0,448	$\pm 0,021$	$\pm 0,018$
0,25	2,705	0,549	$\pm 0,027$	0,609	$\pm 0,031$	0,584	$\pm 0,009$	$\pm 0,024$

A = ml d'acide borique 10^{-3}M .
 S_1, S_2 et S_3 = densités optiques des 3 séries d'essais (chaque chiffre représente la moyenne arithmétique de cinq dosages).
 σ_1, σ_2 et σ_3 = écarts-type de S_1, S_2, S_3 .
 σ = écart-type moyen.

³⁾ G. S. SPICER & J. D. H. STRICKLAND *Analyt. chim. Acta* 78, 523 (1958).

Des essais à blanc effectués en parallèle ou, mieux encore, un étalon interne permettent d'augmenter l'exactitude de la méthode.

Voici, à titre d'exemple, les points de trois courbes d'étalonnage (tableau II), accompagnés des écarts-type. Chaque valeur indiquée au tableau est la moyenne arithmétique de cinq dosages complets, effectués en parallèle.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail. Nous remercions également Mademoiselle R. HAERDI et Monsieur R. DANIEL de l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée concernant la partie expérimentale.

SUMMARY

The boron/curcumine/oxalic acid complex is formed with advantage in dioxan so that the estimation of traces of boron becomes less delicate than when it is effected in ethanolic solution. It is possible to estimate 0,5–3,0 μg of boron with a precision of $\pm 3\%$.

Laboratoires de Chimie Minérale,
de Chimie Analytique et de Microchimie,
Université de Genève

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

III. Obtention du tantale, du niobium et du vanadium par électrolyse des solutions cryolithiques de leurs pentoxydes

par **R. Monnier, Ph. Grandjean, J. Zahler, J. L. Blanc et T. Toïa**

(6 IX 61)

Dans un précédent travail¹⁾, les tensions de décomposition pratique (E_d) des systèmes cryolithe-pentoxydes de Ta, de Nb et de V ont été déterminées au moyen des courbes tensions resp. aux bornes (E_b) et effectives (E_{eff})-courant (I); elles sont en bon accord avec la thermodynamique. Cette constatation ainsi que les résultats de quelques électrolyses préliminaires nous ont amenés alors à proposer l'hypothèse de la dissociation de ces oxydes, en solution dans la cryolithe, en Me^{5+} et O^{2-} . S'il en est bien ainsi, et en tenant compte de leur place dans la série électrochimique des cations dans les conditions d'opération, on arrive à la conclusion que ce sont les ions Me^{5+} qui doivent se décharger les premiers lors de l'électrolyse de ces solutions, et l'on doit obtenir le métal dans un bon état de pureté.

L'objet de cette publication est de décrire l'appareillage et les techniques utilisés pour l'électrolyse de ces systèmes et d'exposer les résultats obtenus. Les métaux Ta, Nb et V étant très réactifs, surtout à chaud (ils sont notamment rapidement attaqués par l'oxygène, l'azote et la vapeur d'eau), il est indispensable de travailler à l'abri de ces gaz dans une atmosphère convenable pour ces métaux. C'est pourquoi nous avons utilisé un four chauffé par haute fréquence, ce qui nous a permis de placer la cellule dans une enceinte entièrement fermée et d'opérer ainsi dans une atmosphère d'argon.

¹⁾ R. MONNIER & P. GRANDJEAN, *Helv.* **43**, 2163 (1960).