

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).

Partie expérimentale

a) *Appareillage.* L'ensemble du dispositif de chauffage comprend un générateur HF PHILIPS PH 1007 d'une puissance utile maximum de 7,5 kW et d'une fréquence d'env. 0,8 Mc, un inducteur et un enregistreur régulateur de température HONEYWELL commandé par un thermocouple et agissant, par l'intermédiaire d'un relais, sur le générateur pour le réglage précis de la tempé-

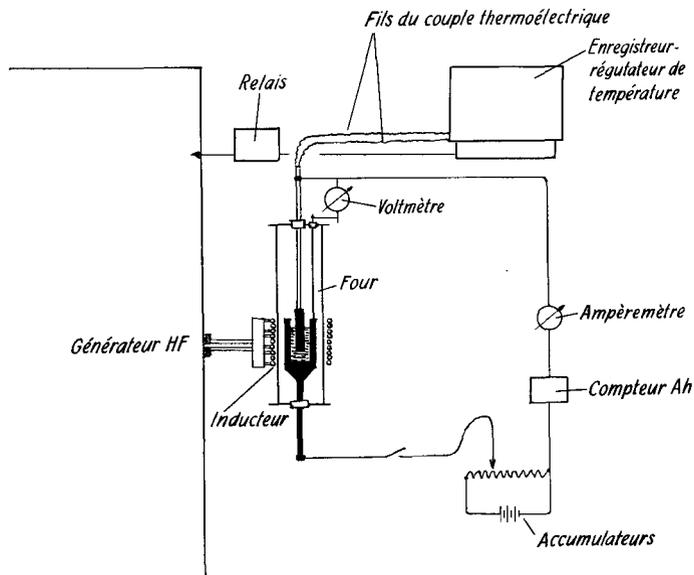
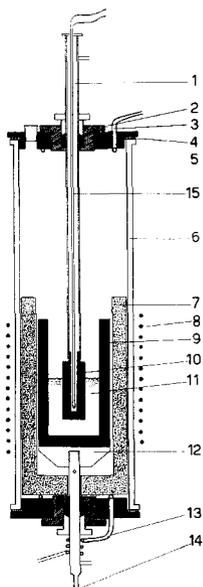


Fig. 1. Schéma de l'appareillage



- 1 Tige de la cathode en tube inox.
- 2 Bouchon du couvercle supérieur pour le changement de cathode.
- 3 Serpentin de refroidissement.
- 4 Joint en teflon.
- 5 Trou pour l'alimentation du creuset.
- 6 Tube Pyrex.
- 7 Réfractaire isolant.
- 8 Inducteur HF.
- 9 Creuset de graphite.
- 10 Cathode.
- 11 Electrolyte.
- 12 Support de graphite pour le creuset.
- 13 Serpentin de refroidissement.
- 14 Tube d'entrée de l'argon.
- 15 Fils du thermocouple.

Fig. 2.

rature. Le circuit d'électrolyse est formé d'une batterie d'accumulateurs alimentant la cellule en courant continu et d'un montage potentiométrique pour en régler l'intensité. En plus des appareils de mesure habituels, on a intercalé dans le circuit un compteur d'ampère-heures qui permet de connaître à chaque moment la quantité de courant utilisée au cours d'un essai.

Le four (Fig. 2) se compose essentiellement d'un tube de verre pyrex vertical (diam. 100 mm; long. 400 mm) à extrémités rodées planes permettant de l'obturer avec des couvercles métalliques. A l'intérieur du tube est placée la cellule d'électrolyse qui comprend un creuset (graphite ou parfois platine) et une électrode mobile qui, dans cette série d'essais, a servi de cathode. Parmi les matériaux essayés pour la confection de la cathode, c'est le Ni qui a donné les meilleurs résultats et qui a été utilisé dans la plupart des cas. L'inducteur construit avec un tube de cuivre d'un diamètre de 6 mm est composé de 3×3 spires montées en parallèle. L'ensemble de l'appareillage permet d'électrolyser dans une atmosphère inerte en maintenant la température constante à $\pm 1^\circ$.

b) *Mode opératoire.* On place le creuset contenant la cryolithe (cryolithe synthétique à 99,25% broyée et séchée jusqu'à 600°) et l'oxyde métallique, sur son support de graphite dans le four. On ferme le couvercle supérieur auquel est adaptée la cathode dont la tige passe par l'ouverture munie d'un presse-étoupe; la cathode est ainsi suspendue juste au-dessus du bain. On fait alors passer de l'argon dans le tube de manière à chasser tout l'air, on chauffe jusqu'à fusion du mélange et on maintient la température désirée au moyen du régulateur électronique.

On descend alors la cathode, déjà sous tension, à sa place dans l'électrolyte (normalement 20 mm d'immersion) en desserrant le presse-étoupe pour effectuer la manœuvre, et on fixe l'intensité du courant à l'aide de la résistance variable du dispositif potentiométrique. L'électrolyse est poursuivie jusqu'au moment où la «boule» se formant autour de la cathode est aussi grande que possible tout en pouvant encore être retirée par le couvercle, ce qui correspond en général à un passage de 10 Ah. A ce moment on soulève la cathode au-dessus du bain où elle s'égoutte, et commence à se refroidir dans l'argon puis, dévissant l'ouverture pratiquée dans le couvercle, on sort la cathode du four et la trempe immédiatement dans l'eau froide. Ce traitement facilite la désagrégation de la boule ce qui est important pour la suite des opérations.

c) *Méthode d'extraction des métaux contenus dans les dépôts cathodiques.* La masse déposée à la cathode contient pratiquement tout le métal formé par réduction électrolytique, en mélange avec l'électrolyte (cryolithe et oxydes métalliques) et, le cas échéant, avec un peu de graphite du creuset. Il s'agit de séparer le métal des autres constituants de la boule; cette opération présente de sérieuses difficultés, en particulier à cause de la réactivité des métaux.

Quelle que soit la méthode utilisée, il faut d'abord détacher le dépôt de la cathode, le broyer et le tamiser; puis, par un premier lavage à l'eau, on élimine les particules de graphite ainsi qu'une partie de la cryolithe dont la densité est beaucoup plus faible que celle du métal. Par sublimation dans le vide (10^{-3} à 10^{-4} Torr) à 900° le produit séché peut être débarrassé totalement de la cryolithe et des autres fluorures. Le résidu, qui forme env. le 15 à 20% de la boule, subit ensuite différents traitements (sol. NaOH, sol. HCl, sol. HNO_3 , eau pure) destinés à dissoudre les différentes impuretés mélangées au métal.

Au lieu de sublimer le produit provenant du premier lavage, on peut le traiter par une solution aqueuse de chlorure d'aluminium à 13% à l'ébullition pendant 20 min avec agitation. Cette solution est alors décantée, et le résidu, lavé à l'eau et séché. Dans certains cas, il a fallu répéter plusieurs fois ce traitement pour obtenir des résultats satisfaisants.

d) *Méthodes d'examen et d'analyses.* L'analyse complète du métal est longue et délicate; elle comprend le dosage des impuretés métalliques, du carbone (avec la détermination de la forme sous laquelle il se trouve) et des principaux gaz dissous ou fixés (O_2 , N_2 , H_2). Il est bien clair qu'on ne peut faire toutes ces déterminations à la fois. Les principales méthodes utilisées au cours de ce travail sont l'examen aux rayons X (DEBYE-SCHERRER et fluorescence²⁾), la spectrographie d'émission, l'analyse des gaz dissous³⁾ et l'analyse chimique.

L'analyse complète n'a été faite que sur quelques échantillons. Nous avons mis au point une méthode simple et rapide qui, associée aux moyens mentionnés ci-dessus, permet de se faire rapidement une bonne idée de la composition des produits obtenus. On oxyde l'échantillon dans

²⁾ Dr CH. WAKKER, Analix, Genève.

³⁾ Dr H. FEICHTINGER, c/o GEORG FISCHER, AKTIENGESELLSCHAFT, Schaffhouse.

des conditions qui permettent de déterminer l'augmentation de son poids ($2\text{ Ta} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$) et de doser le CO_2 (C total) et l' H_2O (hydrogène) formés. Il faut noter ici que la teneur en H_2 est toujours restée en-dessous de celle décelable par cette méthode. Quant au carbone, les spectres DEBYE-SCHERRER nous ont permis en outre d'estimer avec une approximation satisfaisante sa répartition en C libre et C carbure.

L'appareil utilisé est un petit four à combustion équipé d'un tube de quartz de 15 mm de diamètre dans lequel on place la nacelle contenant l'échantillon à analyser. On fait passer à 800° de l'oxygène pur. A la sortie du tube se trouvent les tubes d'absorption de l'eau et du CO_2 .

Résultats et conclusions

Les résultats les plus caractéristiques sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Conditions et résultats des électrolyses

N°	Electrolyte	Ca-thode	Anode	Densité de courant cathodique A/dm ²	Temp. °C	Produits obtenus	Rendement du courant (sur Ta tot.) %
1	Cryolithe K + Ta ₂ O ₅	Ni	Creuset graphite	100	1000	Ta tot. 92% C 4,8% (princip. sous forme de TaC)	60
2	Cryolithe Na + Ta ₂ O ₅	Ni	Creuset graphite	60	970	Ta tot. 98% C 0,45% (C libre et TaC)	60
3	Cryolithe Na + Ta ₂ O ₅	Ni	Creuset graphite	80	970	Ta tot. 97,5% C 0,75% (C libre et TaC)	70
4	Cryolithe Na + Ta ₂ O ₅	Ni	Creuset Pt	80	970	Ta > 99,0% C 0%	75
5	Cryolithe Na + Ta ₂ O ₅	Ni	Plaque Pt	100	1000	Ta 99,0% C 0,5% (peu ou pas de TaC)	70
6	Cryolithe Na + V ₂ O ₅	Ni	Creuset graphite	60	1010	V env. 70,0% Présence de VC Présence d'oxydes	Non déterm.
7	Cryolithe Na + Nb ₂ O ₅	Ni	Creuset graphite	60	980	Nb pur NbC	Non déterm.

Dans le tableau 2 nous donnons la teneur du Ta en quelques impuretés selon les résultats d'analyses complètes effectuées sur quelques échantillons⁴⁾.

Les commentaires qui suivent se rapportent plus particulièrement au tantale sur lequel ont porté la plupart des essais. Cependant, quelques électrolyses concernant le Nb et le V ont montré que ces métaux, dans ces conditions, se comportaient d'une

⁴⁾ Une analyse complète d'un de nos échantillons a été effectuée par la CIBA S. A.; nous l'en remercions ici.

façon analogue au Ta, et l'on peut penser que la plupart des conclusions générales exposées plus loin sont également valables pour ces trois éléments.

1. Le Nb retrouvé dans le Ta provient du Nb_2O_5 contenu comme impureté dans l'oxyde de Ta utilisé. Les tensions théoriques de décomposition E_0 , non tenu compte des phénomènes anodiques¹⁾, sont de 0,45 V pour Ta_2O_5 et de 0,30 V pour Nb_2O_5 . Par conséquent, il faut s'attendre à voir le Nb se déposer sinon avant du moins en même temps que le Ta.

Tableau 2. *Impuretés du Ta électrolytique*

Nb	0,1	à	0,3	%	provient de la cathode
Fe	0,005	à	0,04	%	
Ni	0,02	à	0,1	%	
Al				0,03	} une seule analyse
Mg				0,05	
Si				0,2	
Ca				0,08	
O ₂	5250	à	7350	ppm	} 2 analyses*) du même échantillon
H ₂	620	à	785	ppm	
N ₂	0	à	135	ppm	
*) Dosés par dégazage, dans le vide poussé, d'un échantillon fondu.					

2. La teneur du Ta en oxygène de l'unique échantillon analysé est relativement élevée, elle dépasse en tout cas les normes admises pour un métal sain. Nous n'avons pas cherché à déterminer à quel processus il faut attribuer cette contamination et sous quelle forme cet élément se trouve dans le Ta. Comme cause de cette contamination, un mécanisme électrochimique, par exemple une réduction du pentoxyde en un oxyde inférieur non soluble, paraît peu vraisemblable pour diverses raisons. On peut aussi penser qu'en dépit des précautions prises, le Ta déposé s'est oxydé légèrement durant l'électrolyse ou lors des manipulations. Mais dans ce cas particulier, il nous semble plus probable que la séparation du métal des autres constituants de la boule n'était pas parfaite et qu'il restait encore un peu d'oxyde.

3. La teneur en Al du Ta est remarquablement faible si l'on considère que l'électrolyse se passe dans un milieu de cryolithe. En particulier, cette teneur est plus faible que celle d'autres métaux cependant plus électronégatifs que l'Al, et contenus en très petites quantités dans le bain, tels que le Mg par exemple. Cette constatation est tout en faveur de l'hypothèse de la décharge primaire des ions Ta^{5+} .

4. Lorsqu'on utilise dans l'électrolyse une anode de graphite, le Ta obtenu contient toujours du C, en majeure partie sous forme du carbure TaC. Cette teneur est assez variable selon les conditions de l'opération, notamment de la composition de l'électrolyte et de la densité de courant. Ce dépôt de carbone ne doit cependant certainement pas être attribué à une migration mécanique des particules de graphite provenant de la désagrégation de l'anode ou d'un entraînement de ces particules lors de l'enlèvement de la cathode hors du creuset. Cependant jusqu'ici nous n'avons pas pu déterminer les raisons de ce phénomène. Ce problème étant très important, tant du point de vue théorique que pratique, nous avons commencé des travaux en vue de chercher par quel processus le C arrive à la cathode et comment se forme le carbure.

Lorsqu'on opère en creuset de platine jouant le rôle d'anode, l'électrolyse se passe normalement et le métal recueilli à la cathode ne contient pratiquement que les impuretés métalliques plus électropositives que le Ta, contenues dans les matières premières et les matériaux utilisés.

5. Le rendement de courant de ces électrolyses est en général plutôt bas. Cela ne signifie pas, à notre avis, que la réaction de décharge des ions Me^{5+} ne participe au processus électrochimique que dans la proportion de ce rendement relativement faible. Il semble plutôt qu'une partie du métal formé à la cathode se transforme par des réactions secondaires, parmi lesquelles l'une a pu être observée dans certains cas; c'est la «retombée» mécanique du métal de la cathode sur le fond du creuset de graphite, métal qui, à l'anode, est redissous électrolytiquement.

Les prévisions faites antérieurement¹⁾ sur le comportement électrolytique des solutions cryolithiques des oxydes de Ta, de Nb et de V se sont bien confirmées; on obtient à la cathode le métal de l'oxyde selon un processus qui semble bien être primaire. Lorsqu'on opère avec une anode de graphite, un élément perturbateur inattendu intervient: il y a toujours un dépôt de carbone à la cathode, principalement sous forme de carbure. Aucune explication satisfaisante n'a pu être encore donnée de ce phénomène.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel ce travail a pu être effectué.

SUMMARY

The electrolysis of the cryolitic solutions of the pentoxides of Ta, Nb or V gives on the cathode a deposit of the metal of the pentoxides, with practically no Al. This result is a confirmation of the primary discharge of the Me^{5+} ions. When operating with a carbon anode, the metals deposited on the cathode are contaminated with carbon, present mainly as carbide.

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

229. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXIX¹⁾ Synthèses des *cis*- et *trans*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4- tétrahydropyrannes

par Yves-René Naves et Paul Tullen

(6 IX 61)

NAVES, LAMPARSKY & OCHSNER²⁾ ont reconnu la présence, dans l'huile essentielle de géranium de l'île de la Réunion, des *cis*- et *trans*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyrannes (I). Dans le même temps, le «Rosenoxyd» découvert dans l'huile essentielle de rose de Bulgarie par SEIDEL & STOLL³⁾ a été retrouvé dans celle

¹⁾ CLXXVIII^e communication: Bull. Soc. chim. France, à l'impression.

²⁾ Y. R. NAVES, D. LAMPARSKY & P. OCHSNER, Bull. Soc. chim. France 1961, 645. Voyez ég. A. MELERA & Y. R. NAVES, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 1937 (1961).

³⁾ C. F. SEIDEL & M. STOLL, Helv. 42, 1830 (1959).