

SUMMARY

Solid cyclodecyl *p*-toluenesulfonate decomposes spontaneously at room temperature into *p*-toluenesulfonic acid and *cis*-cyclodecene. Pure cyclodecyl *p*-toluenesulfonate gives by acetolysis a mixture of 80% *trans*- and 20% *cis*-cyclodecene. The non-classical, transannular course of these eliminations has been investigated by using starting material labeled with ^{14}C . By systematic degradation of the cyclodecenes obtained it has been found that the amount of transannular hydride shifts in products of spontaneous decomposition differs considerably from that in products of acetolysis. These results explain the disturbing discrepancies observed in earlier experiments^{1) 2)}, in which partly decomposed cyclodecyl *p*-toluenesulfonate must have been used.

The characteristic features of the acetolysis of the cyclodecyl *p*-toluenesulfonate – the steric acceleration, the stereospecificity and the transannular course of the elimination – can be explained by conformational analysis based on the stable conformation of the cyclodecane ring as determined by X-ray analysis³⁾.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

159. Raffinage de la cryolithe par la méthode de la zone fondue

par R. Monnier et T. Toïa

(4 IV 62)

Parmi les récents procédés de purification poussée des éléments ou des composés, celui de la zone fondue dû à PFANN¹⁾ a connu, dès son apparition, un très grand succès.

On a purifié par ce moyen un grand nombre de métaux, de métalloïdes, de sels minéraux et de composés organiques. Mais, à notre connaissance, cette méthode n'a pas encore été appliquée à des sels à point de fusion relativement élevé et ayant à l'état liquide des tensions de vapeur non négligeables, tels que par exemple les cryolithes. Or, pour nos travaux dans le domaine des sels fondus, nous avons besoin d'un procédé permettant de purifier les cryolithes et composés du même type ainsi que de déterminer avec précision les composés et les eutectiques des systèmes mis en oeuvre.

La cryolithe, comme d'ailleurs la plupart des composés fluorés, posait des problèmes bien particuliers:

1° La cryolithe fondue dissout à peu près tous les oxydes métalliques, donc en fait la plupart des réfractaires. Or les matériaux utilisés pour la confection des

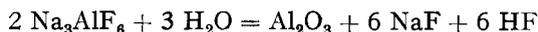
¹⁾ WILLIAM G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley and Sons Inc. 1958. La première publication de PFANN sur ce procédé remonte à 1952.

réipients devaient non seulement résister à la cryolithe fondue mais encore être suffisamment bons conducteurs de l'électricité pour pouvoir être chauffés par haute fréquence. Seuls nous ont donné satisfaction, le carbone et le graphite. Le premier ayant l'avantage d'avoir un coefficient de conductibilité thermique plus faible que le graphite ce qui permet d'obtenir une zone fondue plus étroite. Cependant, vu la difficulté de se procurer des tubes de carbone des dimensions voulues, sans défaut, nous avons provisoirement abandonné ce matériau.

2° Déjà à son point de fusion, la tension de vapeur de la cryolithe n'est pas négligeable; en outre, la composition de la phase vapeur n'est pas identique à celle de la phase liquide ou solide avec laquelle elle est en équilibre. On sait, en effet, notamment par les travaux de FOSTER & FRANK²⁾ et de VAJNA & BACCHIEGA³⁾, que la cryolithe sodique a une tension de vapeur de 3 Torr à 1000° C (sol.) et de 5 Torr à 1050° C (liq.); dans cette zone de température, notamment à l'état liquide, Na₃AlF₆ se décompose en 2 NaF et NaAlF₄, et la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide est principalement formée de molécules de NaAlF₄.

Lorsque la cryolithe subit de l'évaporation, elle s'enrichit donc en fluorure de sodium et son point de fusion s'abaisse. Pour éviter ce phénomène perturbateur, on a opéré dans un tube fermé, en maintenant la température de la zone fondue aussi près que possible de son point de fusion.

3° La cryolithe, surtout fondue, réagit rapidement avec l'humidité selon l'équation



Cet enrichissement de la cryolithe en Al₂O₃ et en NaF explique le fait bien connu que le point de fusion de la cryolithe présente une baisse lorsqu'on le détermine plusieurs fois de suite à l'air, sans précautions spéciales.

La purification et la détermination du F. doivent donc se faire à l'abri de l'humidité; d'autre part, pour éviter la combustion du graphite, l'oxygène doit également être absent. Voilà pourquoi nous opérons dans l'argon pur et sec.

Partie expérimentale. — a) *Appareillage.* L'appareil de fusion de zone, à déplacement horizontal, représenté sur la fig. 1, comprend un tube laboratoire de graphite placé à l'aide de supports en SiC dans l'axe d'un tube de pyrex. Celui-ci est fermé à ses 2 extrémités par des bouchons de caoutchouc, traversés par des tubes de verre permettant la circulation du gaz protecteur. Le tube de pyrex est fixé sur un chariot mû à faible vitesse sur des rails par un dispositif comprenant un moteur, un réducteur de vitesse et un entraîneur à galets. La boucle d'un inducteur haute fréquence entoure le tube de verre sans le toucher; il est fixe et c'est le barreau de cryolithe qui, se mouvant avec le chariot, provoque le déplacement de la zone fondue à la vitesse voulue.

L'inducteur est alimenté par un générateur HF PHILIPS P H 1007 d'une fréquence d'environ 0,8 Mc et d'une puissance utile maximum de 7,5 kW.

b) *Mode opératoire.* On choisit un tube de graphite, aussi homogène et compact que possible, dont on ferme l'une des extrémités avec un bouchon du même matériau. On coule de la cryolithe fondue dans ce tube et bouche l'autre extrémité. Après solidification complète de la cryolithe, on dispose le tube de graphite sur 2 petits supports de SiC à l'intérieur du tube de pyrex et monte l'ensemble (v. fig. 1). On fait passer alors de l'argon sec jusqu'à ce que l'air ait été complètement chassé; à ce moment on diminue le débit d'argon mais sans l'arrêter. Le chariot de l'appareil est

²⁾ P. A. FOSTER & W. B. FRANK, J. Electrochem. Soc. 707, 997 (1960).

³⁾ A. VAJNA & R. BACCHIEGA, Metallurgia ital. 52, 481 (1960).

placé de façon que l'inducteur se trouve à l'une des extrémités du barreau de cryolithe; on enclenche le générateur HF jusqu'à fusion d'une zone. Par des essais préliminaires on a déterminé avec précision la puissance nécessaire dans l'inducteur pour maintenir une zone liquide à une température aussi voisine que possible du F. de la cryolithe. On met en marche le dispositif d'avancement du chariot qui s'arrête automatiquement lorsque la zone fondue arrive à l'autre bout du barreau. On remet alors le chariot à sa place de départ et recommence. Après le nombre voulu de passages, on extrait le barreau de cryolithe, coupe les 2 bouts et détermine le F. sur la partie centrale.

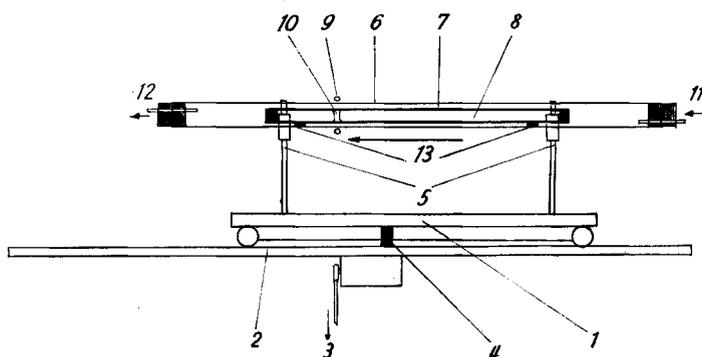


Fig. 1. Schéma de l'appareil de fusion de zone

- 1 Chariot
- 2 Rails du chariot
- 3 Réducteur de vitesse variable et moteur
- 4 Galets d'entraînement du chariot
- 5 Supports du tube de pyrex
- 6 Tube de pyrex
- 7 Tube de graphite ou de carbone
- 8 Barreau de cryolithe
- 9 Inducteur
- 10 Zone fondue
- 11 Entrée de l'argon
- 12 Sortie de l'argon
- 13 Supports du tube de graphite

Voici nos conditions opératoires: Tube de graphite, longueur 500 mm; diam. ext. 25 mm; diam. int. 18 mm. – Barreau de cryolithe, longueur 450 mm; diamètre 18 mm. – Zone fondue, longueur env. 10 mm; température 1030–1040°C; chemin total parcouru 270 mm; vitesse de progression 10 mm/h. – Puissance dans l'inducteur 0,6 kW.

En coupant env. 35 mm à chaque bout du barreau, on disposait d'à peu près 100 g de substance pour la détermination du F.

c) *Détermination du F.* On a opéré avec un petit creuset de graphite, contenant env. 100 g de produit, dans un four HF, à atmosphère contrôlée, déjà décrit⁴). Le thermo couple platine/platine-rhodium à 10% de Rh, préalablement étalonné à l'aide des points fixes Ag (F. 960,8°C) et Sb (F. 630,5°C) était placé dans une gaine de platine immergée dans le bain fondu. La vitesse de refroidissement était de 2 à 3° par min. Dans ces conditions les courbes température-temps, enregistrées sur le potentiomètre électronique HONEYWELL, présentaient un petit palier bien net sans que l'on eût jamais observé de phénomènes de surfusion.

⁴) R. MONNIER, PH. GRANDJEAN, J. ZÄHLER & T. TOJA, Helv. 44, 1862 (1961).

d) *Cryolithe utilisée.* Les essais ont porté sur une cryolithe synthétique de la composition suivante⁵⁾:

	Na	Al	F	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	CaF ₂	H ₂ O	Perte à 700°C
%	32,5	13,0	53,55	0,12	0,03	0,15	0,15	0,1	0,2

Avant son emploi, la cryolithe a été chauffée progressivement jusqu'à 700°C selon un programme bien déterminé, dans le but d'éviter, dans toute la mesure du possible, sa dégradation par hydrolyse; elle a été ensuite fondue dans le four HF sous atmosphère d'argon sec à une température ne dépassant 1050°C, puis coulée dans les tubes de graphite destinés à passer dans l'appareil de purification.

Résultats et conclusions. – Si l'on admet qu'il n'y a pas eu d'hydrolyse lors du traitement préalable de la cryolithe et que lors de la calcination tout le sulfate d'aluminium s'est transformé en Al₂O₃ et SO₃, la teneur en Na₃AlF₆ du produit calciné, calculée à partir de l'analyse chimique initiale, est d'env. 98%, les principales impuretés étant, dans l'ordre d'importance, Al₂O₃, Na₂O, CaF₂, SiO₂ et Fe₂O₃. Cette cryolithe fond à 990°C; cet F. est plus bas que celui auquel on pouvait s'attendre d'après sa composition calculée et d'après les diagrammes d'équilibre connus de ces systèmes. Dans ceux-ci, on observe généralement pour une cryolithe assez pure un abaissement du F. de l'ordre de 5° par centième de tout autre constituant du système (F. de notre cryolithe sodique la plus pure 1009,2°C); dans ces conditions, on s'attendrait à un F. de 1000° à peu près.

En attendant d'avoir examiné plus à fond ce problème, nous attribuons provisoirement cette anomalie au fait que les phénomènes d'hydrolyse n'ont pu malgré les précautions prises, être complètement évités.

La fig. 2 qui donne la courbe des F. en fonction du nombre de passages, permet de faire les remarques suivantes:

1° La marche de la purification est régulière et aboutit après 11 passages à un palier qui peut être considéré comme le terme de l'opération.

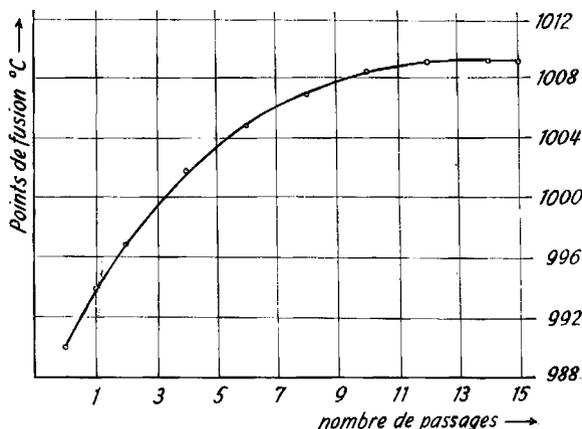


Fig. 2. F. de la cryolithe en fonction du nombre de passages de la zone fondue

⁵⁾ Nous remercions la Société AIAG à Zurich d'avoir aimablement mis à notre disposition la cryolithe avec l'indication de sa composition.

2° Les impuretés de cette cryolithe sont vraisemblablement toutes plus solubles dans la phase liquide que dans la phase solide vu l'efficacité du procédé.

3° La rapidité du raffinage, eu égard à la quantité relativement élevée des corps étrangers, montre que le coefficient de partage liquide/solide des principales impuretés est grand; c'est un argument en faveur d'une solubilité faible, sinon nulle, des impuretés considérées dans la cryolithe solide.

Ces dernières conclusions rejoignent d'ailleurs celles auxquelles différents auteurs sont arrivés par d'autres moyens, en tout cas en ce qui concerne le système cryolithe alumine.

Points de fusion de la cryolithe sodique

Cryolithe	F. °C
nat., ordinaire	1005,0 ⁸⁾ ; 1004 ⁹⁾
nat., cristaux choisis	1008 ⁸⁾ ; 1009 ($\pm 1^\circ$) ⁷⁾ ; 1008,5 ⁸⁾ ; 1009 ¹⁰⁾
synt. prép. par l'auteur cité	1003,4 ⁸⁾ ; 1009 ¹⁰⁾ ; 1009,2 ($\pm 0,5$) ce travail

En bon accord avec les plus récentes déterminations (v. tableau) nous trouvons pour notre cryolithe après au moins 11 passages F. 1009,2°C avec une précision que nous évaluons à $\pm 0,5^\circ$ en tenant compte de la précision de l'enregistreur électronique ($\pm 0,25^\circ$) et de la reproductibilité des mesures ($\pm 0,2^\circ$).

Les résultats satisfaisants obtenus pour la cryolithe permettent d'espérer que cette méthode pourra être utilisée dans l'établissement des diagrammes d'équilibre de ces systèmes, notamment pour la détermination précise des composés et des eutectiques et pour l'obtention d'informations intéressantes sur les solutions solides.

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

SUMMARY

Synthetic cryolite purified for the first time by zone melting, melts at 1009,2 ($\pm 0,5$)°C.

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

⁶⁾ G. PETIT, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 1281 (1952).

⁷⁾ V. PHILLIPS et coll., J. electrochem. Soc. 102, 648 (1955).

⁸⁾ K. GRJOTHEIM, Contribution to the Theory of the Aluminum Electrolysis, Kgl. Norske Vidensk. Selskabs Skrifter 1956, Nr. 5.

⁹⁾ P. A. FOSTER & W. B. FRANK, J. Amer. ceram. Soc. 43, 66 (1960).

¹⁰⁾ M. ROLIN, Bull. Soc. chim. France 1960, 270.