

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

IV. Essais de séparation électrolytique du niobium et du tantale

par R. Monnier, Ph. Grandjean et J. Zahler

Dédié au Professeur TH. POSTERNAK pour son 60^e anniversaire

(26 VIII 63)

Le tantale et le niobium rencontrent actuellement un très grand intérêt dans l'industrie. Pour leurs plus importantes utilisations, ces métaux doivent être purs et en particulier bien séparés l'un de l'autre. Cela est notamment nécessaire pour la fabrication des condensateurs au Ta, où la couche d'oxyde jouant le rôle de diélectrique doit être exempte de Nb, et dans les applications du Nb au réacteur atomique où l'on utilise la propriété de ce métal d'être beaucoup plus perméable aux neutrons que le Ta. Ces deux métaux se trouvant pratiquement toujours ensemble dans leurs minerais (tantalite et colombite), il faudra donc les séparer. Les propriétés de ces éléments et de la plupart de leurs composés étant très voisines, cette séparation est délicate et constitue une étape importante dans les procédés de préparation de ces métaux purs.

Le premier procédé de séparation de ces éléments – seul utilisé durant près de 50 ans – a été proposé par J. C. DE MARIGNAC en 1866; il est basé sur la différence de solubilité du fluorure double de potassium et de niobium et de l'oxyfluorure double de potassium et de tantale dans les solutions diluées d'acide fluorhydrique.

Parmi les autres procédés, on peut signaler la chloration sélective de certains mélanges de composés de ces métaux, l'extraction liquide-liquide ainsi que la distillation fractionnée des halogénures de ces éléments.

Les résultats obtenus lors de travaux antérieurs¹⁾ sur les solutions cryolithiques des oxydes des métaux du groupe Va du tableau périodique nous ont incités à entreprendre des essais de séparation Nb-Ta à partir de solutions de cryolithe contenant simultanément les pentoxydes Nb₂O₅ et Ta₂O₅. En effet, les tensions de décomposition des oxydes de ces métaux déterminées à l'aide des courbes tension-courant étaient en bon accord avec les tensions théoriques déduites des diagrammes d'ELLINGHAM (resp. ΔG et E^0 en fonction de la température), tout en étant un peu plus élevées comme on pouvait s'y attendre. En outre, les différences entre les valeurs pratiques et théoriques qui représentent la somme des surtensions anodique et cathodique à courant nul, sont assez semblables pour tous les métaux étudiés. Les phénomènes anodiques étant les mêmes pour tous les oxydes utilisés, on en déduit que les différents cations ont tous à peu près les mêmes surtensions. Les principales valeurs de ces tensions sont reproduites sur la fig. 1 et le tableau 1.

De leur côté, les électrolyses²⁾ avaient montré qu'on pouvait obtenir le Ta ou le Nb pur à partir des solutions de leur pentoxyde dans la cryolithe, et cela avec des densités de courant pouvant aller jusqu'à 100 A/dm²; on se trouvait alors dans un

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

²⁾ R. MONNIER, PH. GRANDJEAN, J. ZAHLER, J. L. BLANC & T. TOÏA, *Helv.* **44**, 1862 (1960).

Tableau 1. Tensions théoriques et expérimentales de décomposition de quelques oxydes en solution cryolithique à 1040° C (en V)

	Tensions théoriques				Tensions expérimentales		
	sans phén. anodiques	avec phén. anodiques	diff. avec Al ₂ O ₃	diff. avec Ta ₂ O ₅		diff. avec Al ₂ O ₃	diff. avec Ta ₂ O ₅
Al ₂ O ₃	2,2	1,1	0	—	1,45	0	—
Ta ₂ O ₅	1,55	0,45	0,65	0	0,91	0,54	0
Nb ₂ O ₅	1,40	0,30	0,80	0,15	0,64	0,81	0,27

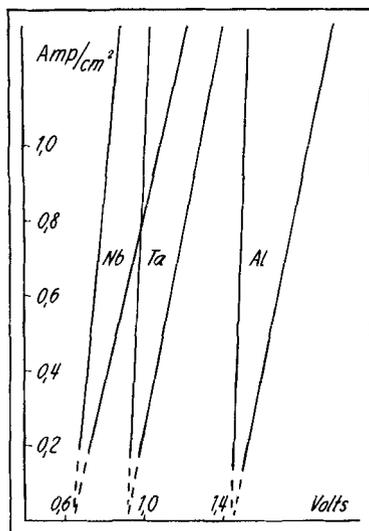


Figure 1. Courbes tension-densité de courant à 1040° C

milieu contenant ensemble les cations Ta⁵⁺ et Al³⁺ ou Nb⁵⁺ et Al³⁺; les différences des tensions de décomposition de leurs oxydes avec celle de l'alumine, de 0,54 V pour le Ta et de 0,81 V pour le Nb, se sont montrées suffisantes pour permettre une bonne séparation.

Les différences des tensions théoriques et pratiques entre le Ta et le Nb sont respectivement de 0,15 et 0,27 V: l'objet principal de ce travail était justement d'examiner si une séparation électrolytique était encore possible avec une si faible différence.

Quant à l'analyse des métaux obtenus à la cathode, les méthodes classiques de dosage du Ta et du Nb sont longues et délicates. Par contre la méthode par spectrométrie que nous avons mise au point antérieurement³⁾, à l'aide des radioisotopes ¹⁸²Ta et ⁹⁵Nb, s'est révélée rapide et sûre.

Partie expérimentale.—a) *Appareillage et mode opératoire.* Nous avons employé l'appareillage et la technique déjà décrits³⁾, qui permettent d'électrolyser dans une atmosphère contrôlée, en maintenant la température désirée à $\pm 1^\circ$. Le four est constitué d'un tube de verre contenant un creuset de graphite qui sert à la fois de cellule et d'anode, et qui est chauffé par un générateur

³⁾ PH. GRANDJEAN, P. LERCH & R. MONNIER, *Helv.* 43, 848 (1960).

à haute fréquence. La cathode est une baguette de nickel. Pour empêcher les réactions du bain et du métal formé à la cathode avec l'oxygène, l'azote ou l'humidité de l'air, nous avons opéré dans l'argon sec.

b) *Préparation et utilisation des oxydes marqués.* Pour leur préparation on diluait les oxydes riches en isotopes actifs, en phase liquide homogène. On ajoutait, en proportions voulues, les oxydes ordinaires et actifs dans du pyrosulfate de potassium fondu. De cette masse refroidie dissoute dans l'eau, on précipitait les oxydes hydratés qui étaient filtrés et calcinés. Ainsi la répartition des isotopes actifs dans la masse totale était parfaitement homogène. Cette opération de dilution se faisait avec toutes les précautions habituelles contre la radioactivité, correspondant à des nucléides de la classe 3, type D.

La quantité maximum d'activité introduite dans le creuset d'électrolyse était de l'ordre de $\frac{1}{10}^{\circ}$ de microcurie ce qui permettait de travailler sans mesures de sécurité très spéciales: il suffisait d'aspirer les gaz provenant de la cellule dans une solution de soude caustique pour retenir les éventuelles particules radioactives. Pour le reste, on procédait comme d'habitude mais on ajoutait à la cryolithe le mélange d'oxydes marqués au lieu d'un seul oxyde. Le métal obtenu à la cathode était séparé de la boule qui le contenait par traitement avec une solution de AlCl_3 à 13% puis lavé et décanté selon le mode opératoire déjà indiqué. C'est ainsi débarrassé de ces impuretés que le métal était placé dans l'appareil de spectrométrie.

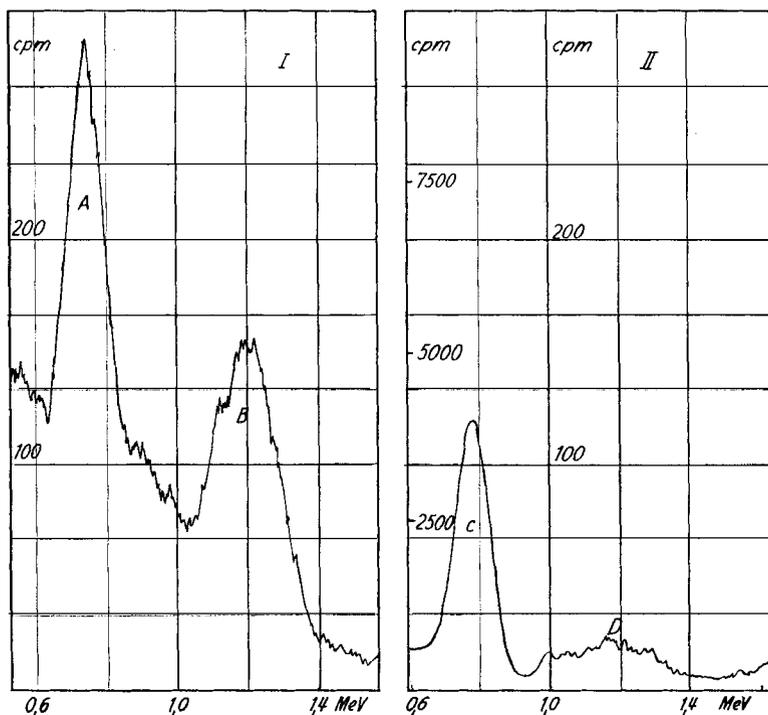


Figure 2

c) *Analyses à l'aide des radioisotopes ^{182}Ta et $^{95}\text{Nb}^3$.* Ces isotopes, présentent chacun un pic utilisable pour l'analyse dans un domaine différent du spectre. Nous avons admis, ce qui est d'ailleurs très probablement le cas, que l'électrolyse ne provoque pas de séparation notable des isotopes d'un seul et même de ces éléments, c'est-à-dire que le rapport isotope radioactif/totalité de l'élément est, pour les deux métaux, le même dans les oxydes de départ et dans le métal obtenu à la cathode. — A titre d'exemple d'analyse, nous reproduisons sur la fig. 2 les spectres des

oxydes de départ et du métal obtenu dans l'essai 4 qui a donné les meilleurs résultats. Sur le spectre du mélange des oxydes marqués dissous dans la cryolithe (spectre de gauche) on reconnaît les pics A du Nb et B du Ta; on a utilisé pour ces 2 pics la sensibilité maximum de l'appareil qui est de 300 cpm. Le spectre de droite est celui du métal obtenu; le pic du Ta(D) a presque disparu quoique l'on ait choisi une sensibilité 33 fois plus faible pour le pic du Nb (C) afin d'augmenter la précision de la méthode dans ces conditions.

Résultats. – Les essais résumés ci-dessous ont été effectués à 1000°C avec un électrolyte de la composition suivante (en poids): Na_3AlF_6 94,3%; Ta_2O_5 3,6%; Nb_2O_5 2,1%. Rapport molaire $\text{Nb}/(\text{Nb} + \text{Ta}) = 0,5$.

Les rendements de courant ne sont pas indiqués; des anomalies provenant principalement des «retombées» du métal cathodique faussant les résultats, ces valeurs n'auraient aucun sens. Nous savons d'ailleurs par des essais antérieurs que les rendements de courant pour ces métaux dans nos conditions d'opération sont toujours élevés.

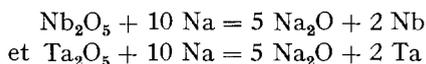
Tableau 2. Séparation électrolytique de Nb et Ta

N° de l'essai	1	2	3	4
Densité de courant cathodique A/dm ²	40	27	25	5
Rapport molaire Nb/(Nb + Ta) obtenu	0,65	0,87	0,90	0,98

Conclusion. – L'examen du tableau ci-dessus et de l'ensemble du travail amène les remarques suivantes:

1) La séparation électrolytique du Ta et du Nb s'effectue conformément aux prévisions déduites des travaux antérieurs et des considérations théoriques¹⁾²⁾.

2) L'essai 4 montre qu'il est possible d'extraire la presque totalité du Nb de l'électrolyte de départ avec une pureté de 98%, en opérant dans des conditions bien déterminées, notamment avec une densité de courant suffisamment basses. Les résultats obtenus sont en faveur de l'hypothèse, proposée antérieurement, de la dissociation dans la cryolithe de la plupart des oxydes métalliques et en particulier des pentoxydes des éléments du groupe Va du tableau périodique, en ions Me^{x+} et O^{2-} , et du dépôt électrolytique des métaux dans l'ordre des tensions de décomposition croissantes de leurs oxydes. L'augmentation régulière de la pureté du Nb avec la diminution de la densité de courant, qui fait qu'on arrive à extraire 90% du Nb avec une pureté de 98% à 5 A/dm², s'accorde bien avec cette théorie. Il est, en effet, tout à fait normal que ces 2 métaux, dont les tensions de décharge de leurs ions sont proches l'une de l'autre, se séparent d'autant mieux que la densité de courant est plus faible. On voit mal en revanche comment ces résultats pourraient s'expliquer dans l'hypothèse de la formation secondaire de ces métaux, à partir de Na (ou éventuellement d'Al) déposé lors d'une première étape, par réaction de celui-ci avec un composé de ces métaux, par exemple les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 selon



En effet, la composition de l'alliage Nb-Ta que l'on obtiendrait par un tel processus ne devrait pas dépendre de la densité de courant comme c'est le cas dans ces essais.

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

SUMMARY

The electrolytic separation of Ta and Nb from cryolitic solutions of their respective pentoxides gives, under specified conditions, a yield of 90% of the initial Nb with a purity better than 98%.

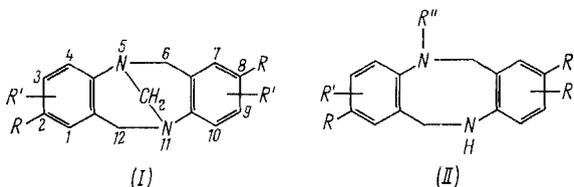
Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie
Techniques de l'Université de Genève

328. Die Darstellung von 5, 11-Endomethylen-tetrahydrophenhomazinen und 5-Alkyl-tetrahydrophenhomazinen

von Marc Häring

(6. I. 62)

Die 5, 11-Endomethylen-5, 6, 11, 12-tetrahydrophenhomazine I und die 5-Alkyl-5, 6, 11, 12-tetrahydrophenhomazine II, welche auch als 5, 6, 11, 12-Tetrahydrodibenzo(b, f) (1, 5) diazocine bezeichnet werden können, wurden von uns im Zusammenhang mit synthetischen Versuchen auf dem Gebiet der psychotropen Pharmaka bearbeitet. Wir berichten im folgenden über die rationelle Herstellung und einige Reaktionen der beiden genannten Stoffgruppen, nachdem bis jetzt über diesen Gegenstand erst wenig veröffentlicht worden ist¹⁻⁴).



Der bis heute am meisten bearbeitete Vertreter von I ist die sog. TRÖGER'sche Base (I, R = CH₃, R' = H), welche einerseits in einer vielstufigen Synthese, ausgehend von 5-Methylanthransäure-methylester³), andererseits in einer einstufigen Synthese, ausgehend von *p*-Toluidin⁵) erhalten werden kann. Wir haben der letzteren Methode den Vorzug gegeben. Nach ihr sind auch Alkoxyanaloga (I, R = OCH₃ oder OC₂H₅, R' = H) der TRÖGER'schen Base erhältlich¹), während aus *p*-Chloranilin und *p*-Bromanilin anstatt Analoge der TRÖGER'schen Base Derivate des Tetrahydrochinazolins als Folge einer Konkurrenzreaktion entstehen¹).

Nach dem aus der Literatur bekannten, einstufigen Herstellungsverfahren⁵) der TRÖGER'schen Base (I, R = CH₃, R' = H) bildet sich dieselbe in 30% Ausbeute, wenn man *p*-Toluidin in wässrig-alkoholischer, stark salzsaurer Lösung bei Raum-

¹) T. R. MILLER & E. C. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. 63, 832 (1941); dort ist auch die ältere Literatur zitiert.

²) L. J. SMITH & W. M. SCHUBERT, J. Amer. chem. Soc. 70, 2656 (1948).

³) F. C. COOPER & M. W. PARTRIDGE, J. chem. Soc. 1955, 991; 1954, 3429.

⁴) F. C. COOPER & M. W. PARTRIDGE, J. chem. Soc. 1957, 2888.

⁵) E. C. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. 57, 1296 (1935).