

SUMMARY

In the volatile acidic fraction of fresh strawberry, formic, acetic, propionic, *n*-butyric, isobutyric, (+)- α -methylbutyric and caproic acid have been identified.

In the neutral fraction, three further components could be identified, namely methyl α -methylbutyrate, ethyl α -methylbutyrate and γ -decalactone.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 11^e communication: *Helv.* 47, 1581 (1964).
 [2] A. COPPENS & L. HOEJENBOS, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 58, 680 (1939).
 [3] J. MCGLUMPHY, *Food Technol.* 5, 353 (1951).
 [4] K. P. DIMICK & B. MAKOWER, *Food Technol.* 10, 73 (1956); K. P. DIMICK & J. CORSE, *Angew. Chem.* 69, 494 (1957); *Amer. Perfumer & Aromatics* 77 (2), 45 (1958); J. CORSE & K. P. DIMICK, «Flavor Research and Food Acceptance», p. 302-314, Reinhold Publ. Corp., New York 1958.
 [5] C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & M. STOLL, *Helv.* 47, 372 (1958).
 [6] M. WINTER & B. WILLHALM, *Helv.* 47, 1215 (1964).
 [7] E. BAYER & K. H. REUTHER, *Angew. Chem.* 68, 698 (1958).
 [8] Y. ASAHINA & T. SHIMIDZU, *J. pharmac. Soc. Japan* 479, 1 (1922); *Chem. Zbl.* 1922, I, 976.

11. Obtention du bore par électrolyse de solutions cryolithiques de son sesquioxyde

par R. Monnier, P. Tissot et P. Pearson

(24 IX 65)

Si le bore élémentaire n'a jamais pu être obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de ses composés, ce qui est normal eu égard à sa situation électrolytique, sa préparation par électrolyse ignée est, en revanche, connue depuis longtemps. Le mérite de l'avoir obtenu le premier par voie électrochimique revient sans doute à DAVY [1] qui, en 1807, a utilisé pour cela un bain à base d'acide borique¹⁾. Par la suite, le bore est encore obtenu électrolytiquement, en 1884 par GORE [2] d'un bain constitué de carbonates alcalins et d'acide borique, en 1888 par HAMPE [3] à partir de borax, et en 1892 par MOISSAN [4] d'un mélange fondu d'acide borique et de borax. Après avoir subi une éclipse pendant un certain temps, le problème est repris en 1925 par KAHLBERG [5], qui étudie plus particulièrement la solubilité de B₂O₃ dans différents sels, notamment NaCl, KCl, CaCl₂, K₂SO₃ et K₂SO₄, et dans des mélanges de ceux-ci, et tente, sans grand succès d'ailleurs, l'électrolyse de ces solutions. Il faut encore signaler ici, parmi les importants travaux entrepris depuis 1926 par ANDRIEUX et ses collaborateurs dans le domaine de l'électrolyse ignée, ceux se rapportant à

¹⁾ Il est très peu vraisemblable que cet auteur, ainsi d'ailleurs que les suivants, ait pu réellement obtenir du bore à partir d'acide borique ou de bains en contenant; il est probable qu'il s'agissait de bains préparés à partir d'acide borique qui avant l'électrolyse était transformé en oxyde de bore par séchage ou par préélectrolyse.

l'obtention du bore et des borures par passage de courant continu dans des mélanges fondus de borates, de fluorures et de divers oxydes [6].

L'intérêt nouveau que le bore présente, notamment dans les domaines des thermistors, des piles atomiques et des semi-conducteurs, a suscité les chercheurs, durant ces dernières années, à étudier l'obtention de cet élément pur par de nouvelles méthodes électrolytiques, susceptibles de réalisations industrielles. On peut diviser en deux groupes les articles et brevets qui ont paru récemment à ce sujet, selon que les bains contiennent ou non de l'oxygène (généralement introduit sous forme de B_2O_3). Dans le groupe, nettement moins important, des électrolytes sans oxyde, nous mentionnerons seulement le brevet de COOPER [7], qui revendique l'obtention de bore d'une bonne pureté à partir d'un mélange de fluoborates et d'halogénures alcalins. Parmi les procédés du 2e groupe, où l'électrolyte est en fait une solution de B_2O_3 , nous signalerons les brevets de COOPER [8], dans lesquels le solvant est constitué de fluoborates et d'halogénures principalement alcalins, celui de NIES [9], qui propose un électrolyte formé de KF et de KCl, celui d'ELLIS [10], qui dissout B_2O_3 dans un mélange de phosphates et de fluoborates, et enfin celui de MURPHY [11], dont l'électrolyte revendiqué est constitué, en plus de B_2O_3 , de carbonates et de fluoborates alcalins.

D'autre part, il est intéressant de relever qu'il est possible de raffiner le bore par voie électrochimique; UCHIYAMA [12] a utilisé pour cela une anode en bore impur et NORTON [13], ainsi que STERN [14], une anode en carbure de bore.

A part celle de ROLIN [15] qui signale, sans donner de détails, qu'il obtient du bore par électrolyse de solutions de B_2O_3 dans la cryolithe, aucune étude, à notre connaissance, n'a été faite dans ce domaine. C'est justement l'objet de ce mémoire de rendre compte des premiers essais que nous avons effectués avec ces solutions, dans l'intention de compléter nos travaux sur la constitution et l'électrolyse des solutions cryolithiques d'oxydes.

Partie expérimentale

1. Electrolyses. Le bore n'étant pas très sensible à l'air, à température peu élevée, on peut opérer dans des fours ouverts si l'on prend les précautions nécessaires, lorsqu'on sort la boule cathodique du bain, pour éviter une oxydation du bore qu'elle contient. La plupart des essais ont été ainsi effectués en atmosphère ordinaire, en utilisant l'appareillage et la technique opératoire qui ont déjà été décrits [16]. Cependant, afin d'éviter les contaminations dues au carbone et d'examiner si l'on ne perturbe réellement pas les essais avec l'air, quelques électrolyses ont été réalisées en atmosphère contrôlée avec une cellule ne contenant pas de carbone; celle-ci était constituée d'un creuset-anode de platine (diam. 40 mm, haut. 70 mm) et d'une cathode mobile cylindrique (diam. 12 mm) en carbure de tungstène, dont l'immersion dans le bain était d'environ 20 mm. La cellule de platine était logée dans un creuset de graphite qui servait de «suscepteur» pour le chauffage à haute fréquence, le tout étant placé dans le four à atmosphère contrôlée dont la description détaillée a été donnée dans un mémoire précédent [17]. On a utilisé l'hydrogène comme gaz de protection.

La préparation de l'électrolyte consiste essentiellement à sécher et à mélanger soigneusement ses constituants avant leur fusion dans le creuset d'électrolyse. Le système cryolithe - oxyde de bore n'est pas connu, mais nous avons observé qu'un mélange en poids $Na_3AlF_6 : B_2O_3$ 100:10 était entièrement liquide à 1000°C; nous sommes partis de solutions de cette composition pour nos essais. Nous avons généralement procédé à une préélectrolyse pour éliminer le mieux possible les impuretés, notamment les traces d'eau et les éléments plus électropositifs (plus nobles) que le bore, tels que par exemple le fer, le manganèse, etc.

L'électrolyse terminée, on sort du bain la cathode sur laquelle adhère la boule, et on l'introduit rapidement dans un dessiccateur contenant de l'azote pour protéger le bore d'une oxydation possi-

ble. Dans les essais effectués en four fermé, il suffit de remonter la cathode et de la laisser refroidir dans l'hydrogène. On n'a pas observé de différences notables quant à l'oxydation du bore entre ces 2 manières d'opérer. Après refroidissement, la boule est séparée de la cathode, broyée, puis traitée comme indiqué sous 3.

2. *Détermination des tensions.* Les courbes tension-courant ont été établies et les tensions pratiques de décomposition qui en découlent, déterminées par les méthodes et avec l'appareillage qui ont déjà fait leurs preuves antérieurement [18]; ces mesures ont été effectuées avec les deux types de cellules.

3. *Analyses et examens.* La boule cathodique pouvant contenir, en plus du bore, de la cryolithe, des fluorures, notamment celui de sodium, B_2O_3 , Al_2O_3 (provenant vraisemblablement des réactions $2 Na_3AlF_6 + 3 H_2O = Al_2O_3 + 6 HF + 6 NaF$ et/ou $2 Na_3AlF_6 + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2 BF_3 + 6 NaF$), du carbone et du carbure de bore (ces deux derniers étant naturellement absents dans les essais avec le creuset de platine), la séparation quantitative du bore des autres constituants de la boule présente de grandes difficultés; l'alumine, en particulier, est fortement retenue dans l'agglomérat des grains de bore.

La méthode d'analyse utilisée a été en principe la suivante: la boule finement broyée est traitée plusieurs fois par une solution aqueuse chaude de $AlCl_3$ à 13%, pour éliminer la cryolithe, les fluorures et B_2O_3 . Le résidu de cette opération est repris par du carbonate de sodium fondu pour faire passer sous forme de sel de sodium le bore qu'il contient. La masse ainsi obtenue est dissoute dans une solution de HCl 0,1 N: on filtre et la liqueur est amenée à un pH entre 5 et 5,5 par addition d'une solution de soude: l'aluminium et éventuellement un peu de fer précipitent comme hydroxydes que l'on filtre, calcine et pèse pour connaître la somme de ces impuretés. Après avoir chassé le CO_2 de la liqueur précédente par chauffage, on l'ajuste à un pH de 6,3, et lui ajoute une certaine quantité de mannitol; l'acide mannito-borique ainsi formé est titré par une solution 0,1 N de soude caustique, selon la méthode classique. On peut ainsi déterminer la quantité de bore présent dans la boule cathodique. La masse de départ, les produits intermédiaires et finals de cette opération ont en outre été soigneusement examinés à l'aide des spectres UV. et DEBYE. Les différentes méthodes résumées ci-dessus pour l'examen des produits d'électrolyse ne permettent toutefois pas de faire des analyses complètes et exactes; en particulier la détermination précise de la pureté du bore n'est pas possible. Nous avons cependant, en utilisant ces résultats, estimé que dans la plupart des cas cette pureté dépassait 99%.

Résultats et conclusions

Les essais les plus intéressants sont résumés dans le tableau 1 et les courbes tension-courant les plus caractéristiques sont représentées sur la figure. De l'examen de ces résultats ressortent les principaux points suivants:

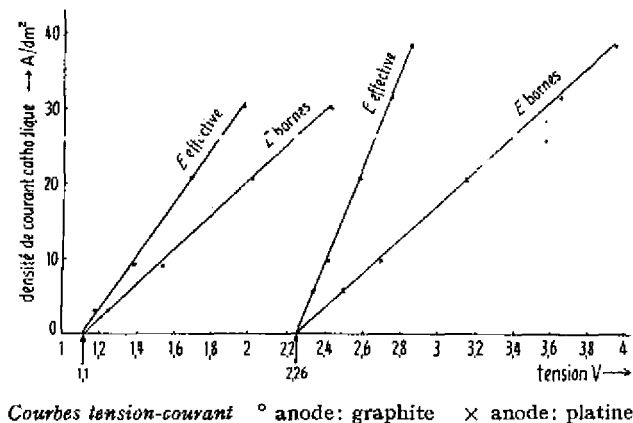


Tableau 1

Essai No	Atmosphère	Cathode mobile	Anode creuset	Densité	Durée	Quantité	Rende-	Produits cathodiques obtenus (sauf fluorures)	
				de courant cathodique	de l'électrolyse	de courant	ment en courant cathodique (calculé sur le B trouvé par analyse)		
				A/dm ²	h	Ah	%		
1	air	graphite	graphite	16	10	28	27,5	B, C, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	
2	air	graphite	graphite	40	11	72,6	30,0	<i>id.</i>	
3	air	graphite	graphite	60	2	22,4	54,0	<i>id.</i>	
4	H ₂	WC	Pt	40	6 ¹ / ₄	25	28,0	B, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	

Conditions expérimentales: électrolyte Na₃AlF₆ : B₂O₃ 100:10, température entre 970 et 990°C, préélectrolyse de ¹/₂ h dans les essais 1, 2 et 3.

1. Comme on pouvait s'y attendre par les caractéristiques de B₂O₃ et par les résultats antérieurs obtenus avec d'autres oxydes, l'électrolyse des solutions de cet oxyde dans la cryolithe fournit en premier lieu du bore élémentaire pur. En effet, B₂O₃ est bien soluble dans la cryolithe et son énergie libre de formation $\Delta G_f, 1000^\circ\text{C}$ est nettement plus négative que celle de Al₂O₃, c'est-à-dire que B est plus noble que Al dans ces conditions (voir tableau 2).

Tableau 2. Energies libres de formation, tensions théoriques et pratiques de décomposition de quelques oxydes en solution dans la cryolithe

oxyde	ΔG_{f1000}° [19]	tensions théoriques		anode utilisée	tensions pratiques		somme des surtensions à courant nul (valeurs absolues) $\left(\begin{array}{c} E_d 1000^\circ \\ -E_a 1000^\circ \end{array} \right)$
		sans phénomènes anodiques	avec phénomènes anodiques		aux températures d'opération	à 1000°C	
	kcal/at-g d'oxygène	E_{1000}° V	$E_a 1000^\circ$ V		E_d temp. op. V	$E_d 1000^\circ$ V	V
Al ₂ O ₃	-103	-2,24	-1,14	graphite	-1,46 (990°) [20]	-1,44	0,40
SiO ₂	-78	-1,69	-0,59	<i>id.</i>	-0,95 (980°) [16]	-0,91	0,32
GeO ₂	-38	-0,88	0,22	<i>id.</i>	-0,20 (990°) [20]	-0,18	0,42
B ₂ O ₃ b)	-77	-1,68	-0,58	<i>id.</i>	-1,10 (950°)	-1,00	0,42
<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	-1,68	Pt	-2,26 (950°)	-2,16	0,48

a) facteur de correction utilisé: -0,002 V/°C; b) ce travail.

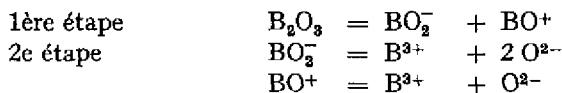
2. Les valeurs des tensions pratiques de décomposition de B_2O_3 , obtenues par extrapolation sur l'axe des X des courbes tension-courant, sont effectivement plus faibles que celles de Al_2O_3 (tableau 2). Ainsi, dans la série électrochimique des tensions pratiques de décomposition des oxydes dissous dans la cryolithe, ramenées à 1000° à l'aide du coefficient de correction $- 0,002 \text{ V/}^\circ\text{C}$, le bore se trouve entre l'aluminium et le silicium, mais plus près de ce dernier. Nous rappelons ici que les valeurs pratiques de ces tensions n'ont de véritables sens que si elles sont accompagnées des conditions exactes dans lesquelles les mesures ont été faites. En particulier, il faut noter qu'en dépit du fait que la surface anodique est beaucoup plus grande que celle de la cathode, les variations de la tension à l'anode avec la densité de courant ne sont pas absolument négligeables.

3. On n'a décelé dans les produits cathodiques des essais résumés dans le tableau 1 ni Al, ni carbure de bore, ni composé Al-B, et on n'a jamais observé de dégagement de sodium au cours de l'électrolyse. Nous en concluons, comme nous l'avons déjà fait pour les autres oxydes étudiés antérieurement, que le processus primaire à la cathode est la décharge directe des ions B^{3+} et à l'anode celle des ions O^{2-} . Il faut remarquer cependant que les rendements en courant cathodique sont toujours assez faibles, ce qui peut paraître en désaccord avec cette hypothèse. Comme nous ne voyons pas quelle autre réaction pourrait se passer à cette électrode, nous attribuons les bas rendements obtenus à des phénomènes secondaires: d'une part au fait qu'une partie du bore se dépose sous forme amorphe très réactive, qui est attaquée lors du traitement par la solution de $AlCl_3$ (on observe en effet alors un dégagement d'hydrogène), et d'autre part aux «retombées» de bore, lors de l'électrolyse, sur le fond du creuset avec dissolution anodique.

4. Dans ce travail, on a observé les mêmes phénomènes favorables à l'hypothèse de la décharge primaire des ions métalliques à la cathode et des ions oxygènes à l'anode que précédemment avec d'autres oxydes: bonne pureté du bore une fois soigneusement séparé des autres constituants de la boule; réussite du raffinage électrochimique du bore (essais préliminaires non décrits ici); obtention d'Al séparé du bore lorsqu'on dépasse une certaine densité de courant (essais non décrits).

5. Contrairement aux autres oxydes étudiés jusqu'ici (SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5), les mesures cryoscopiques effectuées sur B_2O_3 ont montré une certaine dissociation. S'il est vrai que PETIT [23], en utilisant comme solvant l'eutectique cryolithe - fluorure de sodium, ne décele aucune dissociation, en revanche, ROLIN [15] trouve dans la cryolithe pure 2 ou 3 particules, selon la manière d'extrapoler vers les dilutions infinies la courbe indices de VAN'T HOFF en fonction de la concentration, et CATTEDI & PETIT [22] 2 dans le fluorure de sodium pur. Le désaccord apparent de ces résultats provient, à notre avis, du fait que l'on opère à la limite de sensibilité de la méthode cryoscopique. C'est pourquoi, si l'on est sûr que B_2O_3 est dissocié, il n'a pas été possible d'indiquer avec certitude le nombre de particules présentes pour une grande dilution. Quoiqu'il existe un schéma de dissociation à 3 particules avec formation d'ions mono atomiques, à savoir $B_2O_3 = BO_2^- + B^{3+} + O^{2-}$, nous lui préférons celui qui comprend 2 étapes, la première avec formation de 2 particules, et la seconde qui comprend 2 équations et 5 particules (la dissociation lors de cette dernière étape étant trop faible pour être décelée par la cryoscopie), car il a l'avantage d'être

le même que celui proposé par ROLIN pour des oxydes du même type (Ga_2O_3 , La_2O_3) et en outre d'être en bon accord avec certains de ceux proposés pour l'alumine.



SUMMARY

Elementary boron is obtained by electrolysis of cryolitic solutions of B_2O_3 . The miscellaneous phenomena observed favour the hypothesis of a final dissociation of this oxide into B^{3+} and O^{2-} and of the primary discharge of these ions at the respective electrodes.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. DAVY, *Philos. Trans.* *99*, 37 (1809).
- [2] GORE, *Chem. News* *50*, 113 (1884).
- [3] W. HAMPE, *Chemiker-Ztg.* *12*, 841 (1888).
- [4] MOISSAN, *Ann. Chim. Phys.* *6*, 305 (1895).
- [5] H. H. KAHLBERG, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* *47*, 30 (1925).
- [6] J. L. ANDRIEUX, *Les hautes températures*, P. Lebeau 1950, p. 422; J. L. ANDRIEUX & W. J. WEISS, *Bull. Soc. chim. France* *1955*, 838.
- [7] H. S. COOPER, U.S.P. 2572248, Appl. 8 oct. 1949.
- [8] H. S. COOPER, U.S.P. 2918417, Appl. 2 janv. 1958; U.S.P. 2572249, Appl. 21 juin 1950.
- [9] N. P. NIES, U.S.P. 2832730, Appl. 18 juin 1954.
- [10] R. B. ELLIS, U.S.P. 2810683, Appl. 16 sept. 1954.
- [11] N. S. MURPHY, U.S.P. 2848396, Appl. 4 fév. 1955.
- [12] A. A. UCHIYAMA, U.S.P. 2940911, Appl. 2 janv. 1959.
- [13] C. NORTON, *Austrian P.* 164170, Appl. 5 févr. 1954.
- [14] D. R. STERN, U.S.P. 2892762, Appl. 1 avril 1957.
- [15] M. ROLIN, *Ann. Phys.* *6*, 970 (1951).
- [16] R. MONNIER & D. BARAKAT, *Compte rendu du XXXI^e Congrès Int. de Chimie Ind.*, Liège, Sept. 1958.
- [17] R. MONNIER, PH. GRANDJEAN, J. ZÄHLER, J. L. BLANC & T. TOÏA, *Helv.* *44*, 1862 (1961).
- [18] R. MONNIER & PH. GRANDJEAN, *Helv.* *43*, 2163 (1960).
- [19] A. GLASSNER, *Argonne Nat. Lab.*, Nr. 5750 (1957).
- [20] R. MONNIER & P. TISSOT, *Helv.* *47*, 2203 (1964).
- [21] G. PETIT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* *234*, 1281 (1952).
- [22] A. SEYVEDI & G. PETIT, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* *249*, 505 (1959).