

Purification du calcium

ALEXIS C. PAPPAS

L'Institut de Chimie de l'Université d'Oslo, Norvège

Pour un certain nombre de réactions dans l'ammoniac liquide, nous avons eu besoin d'un calcium très pur et divisé; nous avons donc examiné et analysé du calcium produit et purifié d'après les méthodes connues.

Le calcium électrolytique, ultérieurement fondu, est contaminé par du silicium, de l'aluminium, du fer, du manganèse, du magnésium, du potassium, du sodium, par de petites quantités de métaux lourds et par du baryum et du strontium. Ce calcium contient en plus des quantités variables de chlorure, d'azoture, d'oxyde et de carbure de calcium. Ces impuretés s'élèvent en général à 5 pour cent avec prépondérance de l'azoture de calcium.

Si l'on a besoin d'un calcium d'une pureté plus grande que le calcium électrolytique, on doit soumettre ce calcium à une purification par distillation fractionnée dans le vide suivant la méthode employée primitivement par Guntz¹ et plus tard utilisée et perfectionnée par Biltz et Hüttig², Botolfsen³, Antropoff et Falk⁴ et autres. Cette méthode est employée actuellement pour la purification du calcium en production industrielle. On place le calcium impur dans un creuset en fer, que l'on chauffe dans un appareil en porcelaine ou en quartz opaque ou en fer. Les vapeurs du métal se condensent sur un tube en acier poli, intérieurement refroidi par un courant d'eau.

Le calcium obtenu d'après cette méthode est cristallisé, d'une couleur blanche argentée quand il est nouvellement distillé. Par un chauffage lent jusqu'à 850—900 °C, on obtient un produit très friable. Par un chauffage rapide à une température un peu plus élevée, environ 950—1000 °C, on obtient un produit compact. Plus la distillation est rapidement effectuée, plus les cristaux sont petits et plus le métal est homogène.

Par une distillation fractionnée dans le vide, le sodium et le potassium sont distillés les premiers et se déposent au sommet du condensateur et peuvent par conséquent être séparés du calcium, tandis que le magnésium se sépare difficilement. Les impuretés non volatilisables s'accumulent dans le résidu.

Il est difficile par une seule distillation à une température trop élevée de séparer le chlorure; le produit obtenu est par conséquent moins pur. L'hydrure de calcium ne se décompose que partiellement et ne peut être séparé que par des distillations répétées.

Les vapeurs de calcium sont très réactives, le calcium distillé peut donc être facilement contaminé, par ex. par suite de combinaisons avec les matériaux de l'appareillage ou par suite d'un vide insuffisant. Le calcium électrolytique contient en plus des gaz occlus qui se séparent pendant la distillation; ces gaz réagissent avec les vapeurs du calcium et contaminent le calcium distillé. Ce n'est qu'avec une série de distillations que l'on arrive à se débarrasser de ces impuretés.

Kroll⁵ a montré que les combinaisons du calcium sont facilement réduites dans le vide par le silicium, le titane, l'aluminium et le béryllium. Actuellement, on peut se procurer par Dominion Magnésium Ltd. Canada le calcium produit par cette méthode de réduction de l'oxyde de calcium par l'aluminium⁶. En employant ce procédé, il faut être très prudent dans le choix des matériaux, afin que la quantité de magnésium contenue dans ces produits soit très faible.

Nous avons analysé plusieurs échantillons de calcium métallique produit et purifié d'après ces méthodes. Dans la table I sont indiqués les chiffres moyens donnés par quelques analyses pour les impuretés les plus importantes.

Table 1,

- Ca I = calcium électrolytique et fondu ultérieurement.
 Ca II = calcium électrolytique, distillé dans le vide, fabriqué en grandes quantités.
 Ca III = calcium électrolytique, distillé dans le vide au laboratoire.
 Ca IV = calcium produit d'après le procédé de Dominion Magnesium Ltd.

%	Si	Al	Fe	Mg	Na	Ca Cl ₂	Ca ₃ N ₂	Ca C ₂
Ca I	0,25	0,26	0,54	1,30	0,35	0,64	3,30	0,12
Ca II	0,01	0,22	0,55	1,26	pas trace	0,14	0,39	0,02
Ca III	0,01	0,04	0,09	1,60	pas trace	0,07	4,93	0,04
Ca IV	0,01	0,01	0,01	0,42	pas trace	0,16	2,68	0,07

Ces analyses montrent une pureté de 93 pour cent pour le calcium électrolytique et de 93—97 pour cent pour le calcium distillé dans le vide.

La pureté de ces échantillons n'était pas suffisante pour nos travaux. Après une nouvelle distillation dans le vide, très minutieuse afin d'éviter la contamination du calcium, et en ayant soin de manipuler et de conserver le

produit distillé dans de l'argon pur, on arrive à réduire la proportion d'impuretés, spécialement la quantité d'azoture de calcium.

La purification se fait donc d'après les principes énoncés précédemment. Mais l'appareil doit être constitué par un alliage d'acier en chrome, nickel et molybdène, ne contenant que très peu de carbone, ceci pour empêcher la formation de carbure de calcium. L'emploi d'un tel alliage d'acier est nécessaire pour que l'appareil résiste aux grandes variations de température qui ont lieu pendant l'opération, et pour éviter la contamination du calcium. Le calcium obtenu par cette méthode se présente, ainsi que nous l'avons constaté précédemment, en grands paquets cristallins, et doit être réduit en poudre dans une atmosphère d'argon.

Nous avons pour cette raison mis au point pour la purification ultérieure du calcium, un procédé d'un principe entièrement différent:

On sait que l'ammoniac liquide dissout les métaux alcalins et alcalino-terreux, en donnant des solutions colorées⁷. La couleur de ces solutions, lorsqu'elles sont étendues, est d'un bleu très beau, tandis que les solutions concentrées ont une couleur mordorée. Les métaux lourds, silicium et aluminium, sont insolubles dans l'ammoniac liquide; il en est de même avec les combinaisons du calcium qui pourraient se présenter, surtout l'oxyde, l'azoture, le carbure et le chlorure de calcium.

En traitant le calcium à purifier avec de l'ammoniac liquide et en prenant soin que la dissolution se fasse à une température basse, entre -70°C et -35°C , les impuretés ne seront pas dissoutes, à l'exception du potassium, du sodium et de petites quantités de magnésium. Le potassium et le sodium sont facilement solubles, tandis que le magnésium ne se dissout que difficilement dans l'ammoniac liquide. Les impuretés peuvent être retenues par filtration à basse température dans un appareil spécial, toutes les opérations se faisant dans une atmosphère d'ammoniac tout à fait pur. Si le filtrage a été fait avec un filtre très serré, on a dans la solution le calcium, avec comme seules impuretés le potassium, le sodium et le magnésium.

Puisque le potassium et le sodium peuvent être séparés par une distillation dans le vide comme précédemment décrite, on peut, en partant d'un calcium distillé dans le vide, obtenir une purification très poussée, en traitant ultérieurement le calcium avec l'ammoniac liquide.

Le liquide filtré est ensuite évaporé à la température d'ébullition de l'ammoniac. Lorsque l'évaporation de l'ammoniac est terminée, on a comme résidu de l'hexamine de calcium. Par un chauffage lent dans le vide, l'hexamine de calcium se décompose en ammoniac et en un calcium pur, très divisé et d'une couleur grise. Ce calcium est très actif et prend feu au contact de l'air.

On pourrait croire qu'avec ce procédé, on risquerait de provoquer la formation d'amidure, d'hydrure ou d'azoture de calcium. Botolfsen³ a, en effet, montré que l'hexamine de calcium se décompose d'une manière explosive quand il est chauffé dans le vide et donne comme produits de réaction de l'azoture et de l'hydrure de calcium. Nous avons constaté que ces réactions n'ont pas lieu lorsque la dissolution et la filtration se font rapidement, de manière à ne laisser l'hexamine de calcium en contact avec les métaux lourds non dissous que pendant un temps très court. Ces métaux agissent en effet comme catalyseurs pour transformer entre autres choses l'hexamine en amidure, lequel par chauffage donne de l'azoture. La décomposition explosive de l'hexamine de calcium, qui se produit de temps en temps, est due probablement à ces catalyseurs.

Dans la table 2 se trouvent les analyses du calcium avant et après la purification par l'ammoniac liquide suivant notre méthode. Nous nous sommes servis pour la filtration d'un filtre en verre ayant des pores d'un diamètre de 40—90 μ . Les métaux ont été déterminés spectroscopiquement.

Table 2.

En %	Si	Al	Fe	Mg	Mn	Na, K	Ba	Sr	Pb	Cu, Cr	Ca Cl ₂	Ca ₂ N ₃	CaC ₂
Avant purification	0,07	0,35	0,55	1,26	0,01	trace	<0,01	<0,01	traces	traces	0,14	0,40	0,20
Après purification	0,007	0,13	trace	0,42	0,004	trace	<0,01	<0,003	trace	traces	0,02	rien	rien

Il ressort de cette table que les impuretés ont diminué dans la proportion de 3 à 0,6 pour cent environ.

L'appareillage employé était en verre d'Iena, et plus spécialement les filtres dont nous nous sommes servis. Les filtrations se font d'une manière automatique dans une atmosphère d'ammoniac pur. Il faut éviter de se servir de robinets en verre partout où la dissolution de calcium doit circuler. Ces robinets sont toujours bloqués. Nous nous sommes donc servis de tubes en polyvinyle munis de pinces à vis, l'expérience ayant montré que ces tubes ne sont pas attaqués et n'attaquent pas non plus la solution de calcium. Toutes les pièces rodées ont été enduites d'un mélange de glycérol, sucre et graphite. Ce mélange n'est pas attaqué par l'ammoniac.

Nous nous proposons de donner plus tard une description détaillée du procédé, de l'appareillage et des méthodes microanalytiques que nous avons utilisées.

RÉSUMÉ

Nous avons examiné et analysé du calcium produit et purifié d'après les méthodes connues. Les analyses montrent une pureté de max. 97 pour cent. Les difficultés d'obtenir une plus grande pureté par distillation dans le vide sont discutées. Une nouvelle méthode est publiée par laquelle on peut obtenir une purification très poussée: Après distillation dans le vide, le calcium est traité avec l'ammoniac liquide. Le calcium se dissout mais les impuretés sont retenues par filtration. Le filtrat est évaporé, l'hexamine de calcium décomposé et on obtient le calcium pur.

L'auteur saisit l'occasion pour remercier Mme Astri Tönsager et M. S. Rutlin qui ont bien voulu l'aider dans quelques analyses du calcium. Nous désirons aussi remercier M. le Professeur H. Haraldsen de nous avoir permis de nous servir de son laboratoire et la Fondation Nansen pour son aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

1. Guntz, A., et Bassett, H. *J. Chim. Phys.* **4** (1906) 1.
2. Biltz, W., et Hüttig, S. F. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **114** (1920) 241.
3. Botolfsen, E. *Ann. Chim.* **18** (1922) 5.
4. Antropoff, A., et Falk, E. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **187** (1930) 415.
5. Kroll, W. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **219** (1934) 301.
6. Dominion Magnesium Ltd. Brevet norvégien **73011** (1948).
7. Yost, D. M., et Russel, H. *Systematic inorganic chemistry of the 5th and 6th group nonmetallic elements* New-York (1946) 136.

Manuscript reçu le 14 Septembre 1948.