

La purification du bore et le four électrique

Josette Fournier

Résumé	Henri Moissan recevait le prix Nobel de chimie en 1906 « <i>en reconnaissance des grands mérites dont il a fait preuve dans ses recherches sur l'isolement de l'élément fluor</i> », mais aussi « <i>pour l'introduction du four électrique au service de la science.</i> »
Mots-clés	Henri Moissan, four électrique, bore, hautes températures.
Abstract	The purification of boron and the electric furnace Henri Moissan was awarded the Nobel Prize in chemistry « <i>for his investigation and isolation of the element fluorine</i> », but also « <i>for the electric furnace named after him.</i> »
Keywords	Henri Moissan, electric furnace, boron, high temperatures.

Recherches sur le bore

Le 17 mai 1907, à l'occasion des festivités du cinquante-naire de la Société Chimique de France, Armand Gautier prononçait une conférence intitulée « Les cinquante premières années de la Société Chimique de France », où il retraçait l'itinéraire scientifique des présidents successifs de la société. Au sujet de Moissan, il reprenait les termes de l'éloge qu'il avait prononcé à l'Académie de médecine, dès le 26 février :

« *En 1892, par son beau travail sur le bore et ses combinaisons, Moissan prélude à ses recherches sur la préparation, à l'état de pureté, des éléments les plus réfractaires. La même année, il construisait son four électrique et disposait dès lors d'une source intense d'énergie qui allait lui permettre de réaliser toute une chimie nouvelle. La plus haute température maniée jusque-là dans nos laboratoires n'atteignait pas 2 000 ° ; Moissan obtient d'emblée 3 500 ° dans son four électrique. [...] Le bore, l'uranium, le manganèse, le chrome, le tungstène, le vanadium, le titane, le molybdène, qui n'étaient connus jusqu'à lui qu'à l'état de carbures ou de carbazotures, sont préparés à l'état pur et en grandes quantités à la fois.* »

Les publications de Moissan au sujet du bore et de ses composés s'étendent sur la décennie 1891-1900. Dans plusieurs communications à l'Académie des sciences [1], Moissan examine les essais de ses prédécesseurs, Davy, Gay-Lussac et Thenard, Deville et Woehler, Berzélius. Il a préparé des échantillons en suivant leurs protocoles expérimentaux, les a analysés : la plus forte teneur en bore n'atteint pas 72 % de borate de sodium, il a repris, dit-il, « *l'étude de l'action du magnésium sur l'acide borique* », initiée par Phipson (1864), poursuivie par Francis Jonnes (1879) et surtout par Winckler (1890). Il étudie la variation des quantités relatives de bore et de borures produits par la méthode de Winckler en fonction de la proportion de magnésium et de la pureté des réactifs. Avec 70 g de magnésium « *en tournure très fine, préparée spécialement pour l'éclairage des objets à photographier* » et débarrassé « *des parcelles de fer qu'il peut contenir au moyen d'un aimant* », et 210 g d'acide borique en grand excès, pulvérisé, anhydre (B_2O_3), « *refondu récemment au creuset de platine* »

et bien exempt de soude, chaux ou silice, dans un creuset de terre placé un quart d'heure dans un « *fourneau Perot* » au rouge vif, il obtient un produit marron qu'il purifie longuement par des lavages acides (HCl et HF). Son rendement n'excède pas 42 % et la pureté du bore obtenu atteint, selon lui, 95 %. Le bore pur à plus de 99 % est un produit du XX^e siècle.

Outre la méthode de Moissan, le bore a été préparé par la réduction du trichlorure au moyen du dihydrogène dans un arc à électrodes de cuivre (Weintraub, 1909, et Kroll, 1918), puis par électrolyse d'un mélange d'oxydes de bore et de magnésium avec du fluorure de magnésium à 1 100 ° dans un creuset de charbon (anode) avec cathode de fer ou de carbone (Andrieux, 1929). Moissan aimait s'entourer de disciples. Ses recherches sur le bore ont été poursuivies, en France, par ses élèves et leurs collaborateurs : Hackspill, Stieber et Hocart obtiennent du bore cristallisé en 1931 ; Hackspill et Cueilleron préparent du bore finement divisé à partir du tribromure réduit par le dihydrogène dans un arc à électrodes de tungstène en 1944. En 1966, Pichat et Cueilleron procèdent à partir du trichlorure : en opérant dans un four à induction à parois froides, ils évitent la corrosion du quartz ou de l'alumine par BCl_3 et la pollution du bore formé par les chlorures de silicium et d'aluminium. L'année suivante, Pichat et Forest obtiennent du bore pulvérulent en réduisant le trichlorure par l'alliage eutectique Na-K à une température n'excédant pas 400 °C.

La méthode de dosage du bore (Gooch), longue et délicate, par voie chimique et gravimétrique, que Moissan avait perfectionnée et qu'il utilisait, consistait à traiter un échantillon par l'acide nitrique en tube scellé pour transformer le bore en acide borique. L'acide était séparé par un entraînement au moyen de vapeur d'éthanol, puis mis en contact dans un creuset de platine avec de la chaux hydratée préalablement pesée à l'état anhydre. Après évaporation et calcination, la masse de borate de calcium qui s'était formé était déterminée par pesée, et l'on en déduisait la masse de bore dans l'échantillon. En 1966, Philippe Pichat mettait au point le dosage, dans le bore, du carbone par spectrométrie d'absorption, et d'impuretés métalliques par spectrographie d'émission [2-3].

Le bore est utilisé dans la confection de fibres composites (usages militaires, navettes spatiales, avions

supersoniques) et d'alliages anti-abrasion (traitement de surface, poudres pour polissage, disques de frein). L'isotope ^{10}B (19,8 %) qui absorbe fortement les neutrons (10^4 à 10^6 eV) est utilisé dans la protection contre les radiations (réacteur accidenté de Tchernobyl).

Le four Moissan

Lors de la remise du prix Nobel de chimie à Moissan, le professeur Peter Klason, président de l'Académie royale des sciences de Suède, rendait hommage à l'ingéniosité de l'inventeur et soulignait l'impulsion que ses travaux « à l'aide du four électrique, ont donné dans le monde technique. »



Moissan et son four électrique à la Faculté des sciences de Paris.

Moissan se proposait de synthétiser le diamant. La présence de quelques diamants, dont le plus gros n'atteignait pas un millimètre de diamètre, dans une météorite provenant d'Arizona constituée essentiellement de fer, l'amena à étudier la solubilité du carbone dans le fer et ses alliages. En 1892, on ne disposait au laboratoire que du chalumeau oxyhydrique qui avait permis à Henri Sainte-Claire Deville de fondre le platine ($1\,773^\circ$). Par ce moyen, Moissan n'obtint pas de diamant. Le 22 février 1907, Louis Bouveault, qui présidait la Société Chimique de France, exprimait en séance l'émotion ressentie à la nouvelle de sa disparition soudaine, renvoyant à une notice à venir l'évocation de l'œuvre de Moissan : « Je crois cependant utile de faire ressortir l'impression de volonté tenace, d'énergie passionnée qui s'en dégage. Jamais M. Moissan ne s'est laissé arrêter par des difficultés d'ordre expérimental ou matériel, ni décourager par des échecs répétés. »

Son élève, Paul Lebeau, a confirmé la passion, l'esprit de décision, la séduction et la ténacité de son maître (20 mai 1953, Congrès d'électrochimie, Paris) :

« Chaque soir, avant la fermeture du laboratoire, Moissan avait l'habitude de me convoquer dans son bureau pour établir le bilan du travail de la journée, et préciser le programme du lendemain. C'est au cours de l'une de ces conversations journalières qu'il décida de remplacer dans le four de Deville, le chalumeau par l'arc électrique. Le schéma du four fut vite tracé. Il sera constitué par un bloc de chaux vive divisé à la scie en deux parties sensiblement égales :

l'une comportera une rainure médiane permettant le glissement de deux baguettes cylindriques semblables à celles utilisées dans les lampes à arc et aura, en outre, en son milieu, une cavité destinée à recevoir un petit creuset de charbon ; les baguettes, maintenues dans les mâchoires de deux supports universels mobiles, pourront être placées de telle sorte que l'arc que l'on fera jaillir entre elles se trouvera immédiatement au-dessus du creuset.

Dès le lendemain matin, le bloc de chaux, les baguettes et les autres accessoires furent réunis, et le four rapidement construit. Le creuset, dont la cavité pourrait à peine contenir un petit pois fin, fut sculpté dans un fragment de charbon de cornue et rempli d'un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon de sucre. La deuxième partie du bloc de chaux formera le couvercle, et il ne manquera plus que le courant électrique. On ne pouvait songer à utiliser la batterie des 90 éléments Bunsen, que son emploi fréquent pour la préparation du fluor avait mise dans un état lamentable. Mais, dans l'un des amphithéâtres de l'École était installée une lanterne à projections alimentée par le courant fourni par une petite dynamo Gramme actionnée par un volumineux moteur à gaz de quatre chevaux. Moissan se rendit près de deux collègues assumant la garde de la précieuse machine, qui lui donnèrent l'autorisation de s'en servir et de s'installer dans la cave où elle voisinait avec son moteur. L'installation fut instantanée, moteur et dynamo consentirent à tourner, l'arc jaillit et voulut bien se maintenir assez docilement. Après quinze minutes, l'expérience fut arrêtée. Dans le creuset restait un granule métallique de chrome plus ou moins carburé. En moins de deux jours, on put également observer la réduction des oxydes de divers métaux réfractaires : manganèse, molybdène, tungstène et vanadium, etc.

Ce fut avec un ravissement non dissimulé que Moissan examina ces minuscules lingots. Il avait immédiatement apprécié la grande valeur de ces résultats, malgré leur modeste apparence. Il avait eu, de suite, la conception d'une nouvelle chimie, celle des Hautes Températures, dont il peut être considéré comme le véritable créateur. »

Le concept d'oxydes réputés infusibles disparaissait. Pour Henri Le Chatelier (*Leçons sur le carbone*, 1908), « Le grand mérite de Moissan a été de voir de prime abord que l'obtention de températures inconnues jusque-là dans les laboratoires devait nécessairement conduire à des résultats nouveaux. » Le 12 décembre 1892, Moissan présentait la *Description d'un nouveau four électrique* à l'Académie des sciences [4a], ainsi que l'*Action d'une haute température sur les oxydes métalliques* [4b] : « Sous l'action d'une haute température, variant entre $2\,000^\circ$ et $3\,000^\circ$, la magnésie, la chaux, la strontiane cristallisent, puis fondent avec rapidité ; l'acide borique, le protoxyde de titane, l'alumine sont rapidement volatilisés et les oxydes de la famille du fer, stables aux hautes températures, fournissent des masses fondues, hérissées de petits cristaux. »

Le premier four subit de nombreuses améliorations : dimension, puissance, substitution à la chaux vive du marbre, plus facile à travailler, résistant aux chocs thermiques et meilleur isolant (notamment avec Violle, au CNAM). Dès 1894, le four est commercialisé par la maison Lequeux. La synthèse du diamant demeura une préoccupation constante de Moissan. Il chauffait des blocs de fonte saturée de charbon à $3\,000^\circ$, trempés ensuite dans l'eau glacée ou le plomb fondu ; ces blocs se transformaient en enveloppes d'acier rigide enfermant la fonte en fusion, au sein desquelles se développait une pression énorme due à l'expansion volumique de la fonte lorsqu'elle se solidifie. Pression et température



Four électrique exposé au Musée Moissan (Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques, Université René Descartes, Paris 5).

conjuguées conduisaient parfois la vapeur de carbone échappée de la fonte à cristalliser. Le 6 février 1893, Moissan annonçait à l'Académie qu'il avait extrait de minuscules diamants des blocs attaqués par les acides.

La même année, il préparait le carbure de calcium et d'autres carbures (Ba, Sr, Al) [5] ; sur le premier, produit industriellement, ont longtemps reposé la préparation de la cyanamide calcique, engrais azoté et source d'ammoniac avant la généralisation du procédé Haber en 1913, et celle de l'acétylène utilisé pour l'éclairage et la soudure au chalumeau, après la découverte de sa solubilisation sous pression dans l'acétone par Georges Claude (1897).

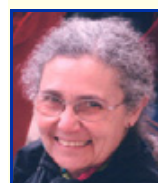
En 1930, la production mondiale de carbure de calcium atteignait déjà 1 400 000 tonnes.

Conclusions

En définitive, ce qui caractérise les travaux de Moissan sur le bore et le four électrique et qui justifie la renommée mondiale dont il a joui de son vivant, c'est la rupture quantitative que ces travaux ont introduite relativement à ceux qui les ont précédés. Ainsi, c'est le progrès opéré dans la pureté du bore, passée d'un coup de 72 à 95 %, qui a permis l'étude et l'usage des propriétés du corps simple, réducteur puissant de dureté exceptionnelle. Et ce sont les températures atteintes dans son four, passées de 2 000 à 3 500 °C, qui, à l'aube du XX^e siècle, ont ouvert le champ d'une nouvelle chimie.

Références

- [1] Moissan H., *C.R. Acad. Sc.*, **1892**, 114, p. 319, 392 et 617 ; *C.R. Acad. Sc.*, **1893**, 116, p. 924 et 1087 ; reprises dans : *Annales de Chimie et de Physique*, **1895**, 7^e série, VI, p. 296-322.
- [2] Pichat P., thèse n° 379, Université de Lyon, **1966**.
- [3] Pichat P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, p. 242-243 et 2606-2609.
- [4] Moissan H., *C.R. Acad. Sc.*, **1892**, CXV, a) p. 1031-1033; b) p. 1034-1036.
- [5] Moissan H., a) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1894**, 11, p. 1002-1014 ; b) *C.R. Acad. Sc.*, **1894**, 118, p. 501-506.



Josette Fournier

est professeur hors classe des universités*.

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr



Depuis 1988

Les Editions D'Île de France

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau
94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue Actualité Chimique

Web : www.edif.fr