

## Réactions d'échange isotopique et analyses radiochimiques\*

Par P. JORDAN

Laboratoire de chimie organique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich

### Summary

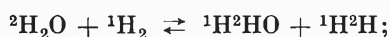
Isotopic exchanges form a special class of chemical reactions which are distinguished from all the others by certain characteristics peculiar to them. Their study gives interesting information of a fundamental nature on the reactional behaviour and the structure of the chemical elements involved in them. To know them and to take them into account is indispensable when applying techniques based on the use of radiotracers. Finally, they have recently found interesting analytical and preparatory applications in the field of the chemistry of isotopes. The author has attempted to illustrate these various aspects of isotopic exchange reactions by some characteristic examples taken from classical and recent scientific literature.

### Les échanges isotopiques dans la recherche fondamentale

Réactions chimiques d'un type particulier, les échanges isotopiques constituent pour le chimiste plus un objet qu'un instrument de recherches, et ne peuvent guère, comme tels, être classés parmi les méthodes d'analyse

\* Pour ne pas surcharger la littérature scientifique, déjà suffisamment encombrée, de considérations dont la plupart des éléments ont déjà fait l'objet de publications, nous nous bornerons ici à refaire rapidement le chemin suivi au cours de l'exposé. Le lecteur intéressé trouvera dans les références bibliographiques les indications lui permettant de remonter aux travaux originaux.

radiochimiques qui font l'objet de cette réunion. S'il leur a malgré tout été consacré quelques dizaines de minutes, c'est qu'ils jouent précisément, dans ce domaine peut être encore plus que dans d'autres, un rôle important qu'il n'est simplement pas possible d'ignorer et que nous allons analyser rapidement. Mais situons auparavant à grands traits les réactions d'échange à l'intention de ceux à qui la chimie des isotopes est étrangère: il y a réaction d'échange isotopique dans un système lorsque les atomes d'un même élément se substituent les uns aux autres dans un ion, une molécule, ou un réseau si un solide participe à l'échange. Il se produit par exemple un tel échange entre l'eau lourde et l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine, suivant la réaction



nous aurons l'occasion d'en examiner d'autres.

L'intérêt de ces réactions d'échange isotopique réside dans la place particulière que celles-ci prennent dans l'ensemble des réactions chimiques, ainsi que dans le caractère général et fondamental des renseignements que leur étude permet de recueillir. Place particulière au point de vue thermodynamique en ce sens que l'enthalpie de réaction est nulle dans le cas limite de l'identité de comportement physico-chimique des divers isotopes d'un même élément. Le profil de la barrière d'énergie d'activation entre les états initial et final est symétrique, l'échange ne progresse qu'en vertu de l'augmentation d'entropie du système. Place particulière en ceci encore que le système demeure chimiquement identique à lui-même au cours de la réaction, d'où la possibilité de faire des études de cinétique à l'équilibre. Une autre conséquence intéressante de cet état de choses est que toutes les réactions d'échange isotopique homogènes progressent selon une cinétique du premier ordre, quelle que soit la molécularité du mécanisme chimique responsable de l'échange. Si toutes les positions occupées par les atomes échangeants sont équivalentes au sein des molécules participant à l'échange, l'équation cinétique de ce dernier ne comporte qu'une seule constante caractéristique de temps, l'échange est dit simple. Si les positions en question ne sont pas équivalentes, l'échange est complexe, avec, par exemple, deux périodes, comme cela se présente dans le cas de l'échange  $\text{Cl}_2/\text{PCl}_5$ , la molécule de pentachlorure de phosphore ayant la structure d'une bipyramide trigonale, et les atomes de chlore situés aux sommets échangeant moins rapidement que ceux de la base. Les faits qui viennent d'être relatés sont familiers à tous les utilisateurs d'isotopes; les lecteurs pour qui ils sont nouveaux trouveront les renseignements voulus par exemple dans les ouvrages spécialisés de WAHL et BONNER<sup>1</sup>, HAISSINSKY<sup>2</sup>, ROGINSKY<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> A. C. WAHL et N. A. BONNER, *Radioactivity Applied to Chemistry*, J. Wiley, New York 1951.

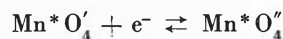
<sup>2</sup> M. HAISSINSKY, *La chimie nucléaire et ses applications*, Masson, Paris 1957.

Les réactions d'échange isotopique procèdent selon plusieurs mécanismes, qui peuvent même varier, pour une réaction donnée, selon l'énergie cinétique des atomes échangeants. C'est ainsi que dans le cas de l'échange entre un atome d'hydrogène et une molécule de méthane trisubstitué, l'échange se fait selon le même mécanisme que la réaction de WALDEN, avec inversion du pouvoir rotatoire si l'atome d'hydrogène ne possède qu'une énergie thermique. Le même échange n'est par contre possible que par collision tangentielle sans inversion si cet atome est doué d'une grande énergie cinétique, comme cela se présente dans le cas des atomes de tritium issus de processus nucléaires tels que la réaction  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ <sup>4</sup>.

Il n'est d'ailleurs même pas toujours nécessaire qu'il y ait transfert effectif d'atomes entre les composantes d'un système pour que l'on puisse parler d'échange isotopique. C'est ainsi que dans une classe importante de réactions, il y a en quelque sorte simulation d'un véritable échange par simple transfert d'électron entre deux ions analogues de valences différentes; exemple:



qui peut aussi s'écrire



L'étude d'un tel échange, qui a ordinairement lieu en solution aqueuse, se ramène en fait à celle du processus de transfert électronique dans les conditions en question, dont LIBBY<sup>5</sup> a fait une analyse passionnante.

L'étude des réactions d'échange isotopique hétérogènes n'est pas moins instructive que celle des réactions homogènes et livre de nombreux renseignements sur la structure des solides qui y prennent part. Les radiochimistes s'aperçurent très tôt du parti qu'ils pouvaient en tirer, et les recherches de ce genre figurent parmi les premières qui aient été entreprises au moyen d'indicateurs radioactifs. Elles montrèrent: a) Que l'échange s'arrête à la première couche superficielle du solide si celui-ci possède un réseau sans défauts, compact et stable, comme par exemple le sulfate ou le chromate de baryum. b) Que cet échange peut s'étendre à tout le solide, par diffusion homogène, à des vitesses extrêmement variables selon l'énergie d'activation, cette dernière dépendant directement de la structure du solide ainsi que des dimensions relatives de l'espèce diffusante et de la maille du réseau. c) Qu'il peut progresser par

<sup>3a</sup> S. S. ROGINSKI, *Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.

<sup>3b</sup> A. I. SCHATENSTEIN, *Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.

<sup>4</sup> R. WOLFGANG, *The Hot Atom Chemistry of Gas-Phase Systems*, *Progr. Reaction Kinetics* 3 (1965) 97-169.

<sup>5a</sup> W. F. LIBBY, *Theory of Electron Exchange Reactions in Aqueous Solution*, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 863-8.

<sup>5b</sup> N. SUTIN, *Electron Exchange Reactions*, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 12 (1962) 285.

diffusion intergranulaire dans les réseaux microcristallins, ou interplanaire dans les réseaux complexes à structure en couches comme l'a montré BUSER en son temps, dans le cas, par exemple, des oxydes complexes du cobalt et du manganèse<sup>6</sup>. d) Que les métaux sont souvent le siège d'échanges extrêmement rapides correspondant à plusieurs milliers de couches atomiques en quelques secondes. Il s'agit là d'un cas un peu spécial se prêtant assez mal à une étude quantitative, l'échange se faisant à la faveur du transport de métal d'un point à un autre du solide à la suite de processus couplés de dissolution et de déposition dus à des effets électrolytiques locaux.

### Rôle des réactions d'échange en radiochimie analytique

Qu'en est-il, maintenant, des conséquences pratiques qui découlent, pour le radiochimiste, de l'existence des réactions d'échange isotopique. Il convient, pour en juger, de se reporter aux exposés de ce jour sur l'analyse radiométrique et l'analyse par dilution isotopique. Ces techniques, comme toutes les techniques de traçage isotopique, reposent sur l'hypothèse selon laquelle les quantités de l'isotope qui est censé marquer un élément dans une ou plusieurs composantes d'un système sont vraiment proportionnelles aux quantités de l'élément marqué présent dans les diverses phases et composantes du système en question. Le problème est donc de savoir si, du point de vue de la distribution de l'isotope considéré, les diverses composantes ou au moins certaines d'entre elles, constituent ou non un système de vases communicants. Soit par exemple une solution aqueuse contenant des ions des acides iodhydrique et iodique, et un trace impondérable de iode-131 sous forme de iodure <sup>131</sup>I<sup>-</sup>. S'il n'y a pas d'échange entre les deux types d'ions, le radioiode ne marquera que le iodure: La quantité d'iode déterminée par la méthode de la dilution isotopique ne représentera que l'iode présent sous forme de iodure, ou encore, la radioactivité du solide obtenu par précipitation partielle de l'iode à la suite de l'addition d'une quantité substœchiométrique d'une solution de nitrate d'argent ne sera représentative que de la quantité de iode précipitée sous forme de iodure. Si, par contre, il y a échange complet d'iode entre les deux formes chimiques sous lesquelles celui-ci est présent dans le système, les données quantitatives calculées dans les deux exemples considérés s'appliqueront indistinctement à la somme des ions contenant de l'iode. L'analyse par dilution conduira à la totalité de l'iode présent dans le système, l'activité du précipité, dans le deuxième cas, sera représentative de la somme de l'iode précipité soit comme iodure soit comme iodate. La réalité se présente toutefois rarement d'une manière aussi simple. Il n'y a guère de difficulté lorsque l'échange est complet et rapide. Mais il s'en présente, qui peuvent compromettre l'application d'une méthode radiochimique, lorsque

l'échange est lent ou incomplet. Une absence totale d'échange, qui peut être en soi désirable, demande toujours, d'autre part, à être vérifiée soigneusement, car il n'est pas rare d'observer un échange dans tel système où il ne s'en produisait pas dans des conditions légèrement différentes. Les systèmes hétérogènes et ceux en particulier dans lesquels il y a apparition d'une phase solide réclament une attention particulière, le solide fraîchement formé pouvant induire un échange susceptible de varier dans de larges limites au hasard de détails expérimentaux difficiles à définir et à reproduire. Il peut même arriver qu'il faille tenir compte des propriétés échangeantes du verre des récipients dans le cas des systèmes très dilués contenant des ions radioactifs entrant dans la composition du verre en question.

### Applications récentes

Ce que nous avons vu jusqu'ici des échanges isotopiques s'est limité à l'intérêt que présentent ceux-ci pour l'étude expérimentale de questions d'un caractère plutôt théorique, ainsi qu'aux aspects plutôt négatifs sous lesquels ils peuvent se manifester si l'on n'y voue une attention suffisante. Ce serait toute fois donner de ceux-ci une image incomplète que de ne pas signaler le renouveau d'activité qui se manifeste depuis une année ou deux dans le sens d'une application purement pratique des réactions d'échange isotopique au service de la radiochimie analytique. Nous allons en donner deux exemples pour terminer. Le premier a trait à l'isolement du zinc-65 dans un mélange de radioéléments<sup>7</sup>. Plongeons dans une solution de ceux-ci une lame de zinc inactif: Tous les éléments dont le potentiel de décharge est inférieur à celui du zinc (c'est-à-dire sont moins «nobles» que celui-ci) vont rester en solution. Le zinc va procéder pour sa part à un échange isotopique entraînant jusqu'à 96% du radiozinc dans le solide si la teneur en zinc de la solution n'est pas trop élevée. Les métaux dont le potentiel de décharge est supérieur à celui du zinc vont se déposer sur ce dernier par cémentation, mais ils y demeureront si la lame de zinc est ensuite plongée dans une solution de zinc inactif, tandis que le radiozinc repassera en solution par échange isotopique, avec un rendement de 95% dans un cas favorable. Ce procédé ne fonctionne bien qu'avec des solutions suffisamment diluées et convient particulièrement bien aux séparations de radioéléments effectuées sans addition d'entraîneurs inactifs. Le second exemple se rapporte à une intéressante application des réactions d'échange isotopique à la séparation d'éléments inorganiques par chromatographie en phase gazeuse. Soit à effectuer la séparation d'un mélange de germanium, d'arsenic et de fer, tous trois inactifs. Le principe de la méthode<sup>8</sup> consiste à faire passer le mélange des chlorures

<sup>6</sup> W. BUSER et P. GRAF, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 810-29.

<sup>7</sup> J. TÖRKÖ, *Kernenergie* 8 (1965) 494-5.

<sup>8</sup> J. TADMOR, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1565.

de ces éléments sur une colonne à remplissage de brique pilée dont la première partie est constituée de brique saturée d'acide chlorhydrique marqué par Cl-36. L'acide, fortement adsorbé, demeure bloqué en tête de la colonne, tandis que les chlorures progressent après avoir subi un marquage isotopique par échange de chlore avec celui-ci. Il est ainsi possible de localiser les diverses composantes du mélange au moyen d'un détecteur de radioactivité, ce qui permet de les isoler sans difficulté.

Les réactions d'échange isotopique ne sont d'ailleurs pas appliquées qu'à des fins analytiques. Elles constituent par exemple un moyen extrêmement utile pour la préparation de composés organiques marqués au tritium, ou renfermant même des quantités massives de deutérium. Un procédé typique à cet égard est celui qui est basé sur l'utilisation du complexe  $H_3PO_4 \cdot BF_3$ , qui est particulièrement efficace pour l'introduction de deutérium ou de tritium dans toute une série de composés

organiques, y compris ceux du type aromatique, et qui a déjà fait l'objet de nombreuses publications<sup>9</sup>.

#### *Autres publications sur le sujet*

- C. B. AMPHLETT, Isotopic Exchange Between Different Oxidation States in Aqueous Solution, *Quart. Rev.* 8 (1954) 219-49.  
V. GOLD et D. P. N. SATCHELL, The Principles of Hydrogen Isotope Exchange Reactions in Solution, *Quart. Rev.* 9 (1955) 51.  
R. H. HERBER, Isotopic Exchange Reactions in Nonaqueous Systems, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 12 (1962) 329.  
T. H. HANDLEY, Selective Determination of Mercury by Isotopic Exchange with Mercuric Di-*n*-butyl Phosphorothioate in an Extraction System, *Anal. Chem.* 36 (1964) 153.  
F. TERA et G. H. MORRISON, Radiochemical Separations by Isotopic Ion Exchange, *Anal. Chem.* 38 (1966) 959.  
H. G. RICHTER, A Radiometric Method for Determination of Iodide in Natural Waters, *Anal. Chem.* 38 (1966) 773.  
I. H. QURESHI et M. SHABIR, Radiochemical Separation of Antimony by Isotopic Exchange, *Talanta* 13 (1966) 847.

<sup>9a</sup> P. M. YAVORSKY et E. GORIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1071.

<sup>9b</sup> P. M. YAVORSKY et E. GORIN, Development of Tritium Labeling of Organic Materials, US AEC NYO 10, 178.