

ÉTUDE DE L'EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LES DÉRIVÉS BROMÉS

(I)

NATURE CHIMIQUE DU BROME RADIOACTIF OBTENU
PAR EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LE BROMATE DE POTASSIUM

Par R. HENRY, C. AUBERTIN et E. DE LA GUÉRONNIÈRE,

Service des Radioéléments Artificiels, Commissariat à l'Énergie Atomique.

Notre étude a eu pour point de départ les expériences de Boyd, Cobble et Wexler [1] qui, après irradiation de BrO_3K dans un flux de 10^{12} n/cm²/s, et dissolution en présence de quelques milligrammes de Br^0 entraîneur, extraient 70 % de ^{82}Br dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons répété ces expériences après irradiation de BrO_3K dans un flux de 10^{10} n/cm²/s sans pouvoir obtenir un rendement d'extraction qui dépasse 10 %. C'est pour expliquer cette différence qu'il nous a paru nécessaire d'approfondir le mécanisme de l'effet Szilard-Chalmers sur le bromate de potassium.

Nous avons tout d'abord, en adoptant la méthode d'extraction utilisée par Boyd et ses collaborateurs, effectué un certain nombre d'essais dans des flux de neutrons de plus en plus élevés. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau I.

Il apparaît que le flux de neutrons influence fortement la proportion de ^{82}Br extractible après une simple addition de Br^0 entraîneur. L'essai n° 5 n'est pas directement comparable à ceux de Boyd à cause de la longue durée d'irradiation ; il n'a malheureusement pas été possible de choisir, dans ce flux, une durée d'irradiation plus courte. L'augmentation du flux de neutrons a pour résultat d'accroître la concentration des atomes radioactifs, et il nous a semblé que l'on pouvait rechercher si cet accroissement était à l'origine des effets observés. Nous avons divisé notre étude en deux parties : 1° Nature chimique des atomes de brome 82 éjectés par recul, 2° Comportement des formes chimiques mises en évidence en fonction de leur concentration.

Première partie. — Nature chimique du brome de recul. — (Étude dans un flux de 10^{10} neutrons/cm²/sec.)

L'étude de la nature des formes chimiques existant à la fin de l'irradiation est difficile à cause de leur faible concentration et de leur forte réactivité. Les atomes de recul, trappés dans le cristal, peuvent réagir immédiatement après la mise en solution de la cible.

Dans l'étude des dérivés halogénés organiques, il est souvent admis, sans beaucoup de preuves à

TABLEAU I

ESSAI N°	FLUX (n/cm ² /s)	DURÉE D'IRRADIATION	% ^{82}Br EXTRAIT
1	$0,7 \cdot 10^{10}$	15 h	10
2	$1,4 \cdot 10^{10}$	15 h	21
3	$1,0 \cdot 10^{11}$	8 h	57
4	$1,4 \cdot 10^{11}$	8 h	63
5	$1,6 \cdot 10^{12}$	300 h	33

TABLEAU II

ESSAI N°	FLUX DE NEUTRONS ($\times 10^{10}$ n/cm ² /s)	CONDITIONS DE DISSOLUTION	RENDEMENT D'EXTRACTION DANS CCl_4 (%)
1	0,7	Eau distillée	2
2	0,7	Eau + 2 mg brome	10
3	1,4	pH 3 (+ SO_4H_2)	21
4	1,15	MnO_4K + SO_4H_2 (pH 4)	20
5	0,5	+ 10 γ AsO_3Na_3 et ensuite + 2 mg Br_2	11
6	0,7	+ SO_3HNa	8
7	1,15	AsO_3Na_3 (10 γ) puis MnO_4K + SO_4H_2 (pH 4)	68
8	1,6	AsO_3Na_3 puis MnO_4K W + SO_4H_2 (pH 1,5)	70
9	1,6	Même essai pH 3,5	70
10	1,6	Même essai pH 5	55
11	1,6	Même essai pH 7	28

Durée d'irradiation : 15 h. Poids de BrO_3K irradié : 500 mg. Volume de la solution de dissolution : 25 cm³; de la solution d'extraction : 25 cm³.

l'appui, que les formes primaires sont Br^- et Br_2 et quelquefois Br^0 [2]. Wexler [3] a trouvé des ions Br^+ en irradiant du bromure de méthyle, et les mesures de vitesse d'halogénéation de dérivés benzéniques par du radiobrome de recul font penser à l'existence de formes Br^+ et Br atomique [4]. Ces résultats concernent ^{82}Br qui sera seul pris en considération.

Dans le cas des composés oxygénés des halogènes, Libby pense que le recul se fait avec éjection d'un ou plusieurs atomes d'oxygène, mais que les états finaux sont Br^- et Br^0 [2].

Pour vérifier la nature du radiobrome présent après irradiation dans le bromate de potassium cristallisé, nous avons étudié son comportement vis-à-vis de solutions de dissolution à différents pH et à différents potentiels d'oxydo-réduction. Toutes les irradiations ont eu lieu pendant 15 heures dans des flux voisins de 10^{10} n/cm²/s ; seules les conditions de dissolution ont varié d'un essai à l'autre, l'extraction du brome à l'état élémentaire se faisant toujours par le tétrachlorure de carbone. Les résultats sont groupés dans le tableau II.

Les essais 1 à 3 qui se rapprochent des expériences de Boyd conduisent à des rendements d'extraction faibles. L'hydrolyse éventuelle du brome moléculaire, plus dilué que dans les essais de Boyd, n'est pas seule en cause puisque l'acidification du milieu à pH 3 (limite possible pour la réaction $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$) n'améliore pas sensiblement l'extraction.

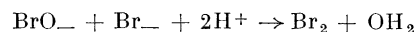
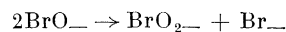
La dissolution oxydante de l'essai 4 ne modifie pas considérablement le rendement d'extraction et il est vraisemblable que le radiobrome n'est pas présent sous la forme Br^- . Il reste la possibilité d'existence des formes partiellement oxydées BrO^- ou BrO_2^- . Les essais 5 et 6 de dissolution réductrice ne les mettent pas en évidence, mais il faut remarquer que dans les conditions expérimentales, l'échange Br^0/Br^- peut être lent. C'est pour cette raison que dans les essais 7 à 11 la réduction par AsO_3Na_3 est suivie d'une réoxydation destinée à ramener tout le brome à l'état Br^0 ; dans ces conditions, la présence d'entraîneur n'est plus nécessaire et le rendement d'extraction est malgré tout excellent. Le fléchissement du rendement d'extraction que l'on observe dans les essais 10 et 11 est dû à l'hydrolyse de Br^0 provoquée par l'augmentation du pH.

En définitive, il semble que dans les conditions de notre travail, on puisse attribuer aux atomes de recul existant dans le cristal de bromate de potassium à la fin de l'irradiation les formes suivantes : Br^- et Br^0 pour 20 % ; BrO^- et BrO_2^- pour 50 %.

Deuxième partie. — Comportement de l'ion BrO^- en solution très diluée.

L'étude des conditions d'extraction dans le tétra-

chlorure de carbone de l'ion hypobromeux en solution très diluée doit nous montrer si le comportement de cet ion permet d'expliquer la variation de la quantité de ^{82}Br extraite en fonction du flux de neutrons pendant l'irradiation. Engel a montré [5] que les ions BrO^- réagissaient de la manière suivante :



(en milieu suffisamment acide) [6].

En fait, il existe d'autres réactions d'oxydo-réduction entre les différents états de valence, mais celles-ci sont les principales. Nous avons préparé une solution d'hypobromite à partir du brome radioactif en précipitant par NO_3Ag l'ion bromure dans l'eau de brome. L'équilibre d'hydrolyse se déplace rapidement, et l'on obtient une solution contenant BrOH . Cette solution a été utilisée dans différents essais, au cours desquels on a mesuré le coefficient de partage

$$D = \frac{|\text{BrO}_2^-| \text{ en phase organique}}{|\text{BrO}_2^-| \text{ en phase aqueuse}}$$

et le % de BrO^- dans la phase organique à différentes concentrations.

1° Les premiers essais ont été effectués en présence d'un excès d'ions Ag^+ qui bloque la formation de Br^- dans les réactions citées ci-dessus et empêche l'évolution vers la forme Br_2 . On a ainsi une valeur du coefficient de partage de BrOH entre le tétrachlorure de carbone et l'eau. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU III

CONCENTRATION INITIALE DE BrOH EN PHASE AQUEUSE (mg/l)	$D_{\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}}$	% BrOH EXTRAIT
10	1,9	65
50	0,28	22
100	0,18	15
150	0,049	4,8
200	0,011	1,1

2° Dans une deuxième série d'essais, on a débarrassé la solution d'ions Ag^+ par précipitation de AgCl . Les résultats sont les suivants :

TABLEAU IV

CONCENTRATION INITIALE DE BrOH EN PHASE AQUEUSE (mg/l)	$D_{\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}}$	% BrOH EXTRAIT
10	0,35	26
50	2,7	73
100	1,2	56
150	0,81	45
200	0,90	47

3° Dans une dernière série d'essais, on a débarassé la solution d'ions Ag^+ et ajouté avant extraction Br^0 entraîneur jusqu'à doubler la concentration. On reproduit ainsi des conditions qui se rapprochent du traitement des solutions actives. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU V

CONCENTRATION INITIALE DE BrOH EN PHASE AQUEUSE (mg/l)	$D_{\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}}$	% BrOH EXTRAIT
10	1	50
50	1,3	56
100	4,1	80
200	3,4	77

Cette dernière série d'essais montre que l'extraction du brome sous la forme BrO^- est facilitée par une augmentation de concentration, sans que nous ayons d'ailleurs exactement déterminé la cause de ce phénomène.

Dans nos essais à flux variable, décrits au tableau I, la concentration du brome est passée de 2 à 5 mg/l pour les essais au flux de 10^{10} n/cm²/s à 100-150 mg/l pour les essais au flux de 10^{11} n/cm²/s. Les résultats des tableaux IV et V montrent qu'une telle augmentation de concentration est favorable à l'extraction du brome comme on l'a observée.

Conclusion. — Il a été mis en évidence :

1° qu'après une irradiation au flux de 10^{10} n/cm²/s de durée 15 h, ^{82}Br est présent partiellement sous les formes oxydées BrO^- et BrO_2^- ;

2° que l'augmentation de concentration de ces espèces radioactives résultant d'une irradiation à un flux plus élevé (10^{11} n/cm²/s) change leur comportement et augmente le rendement d'extraction dans CCl_4 après addition de brome entraîneur.

Manuscrit reçu le 27 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BOYD, COBBLE et WEXLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1, 237.
 [2] LIBBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1930. LEVEY et al., AECU 50.
 [3] WEXLER et DAVIES, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 376.
 [4] IVANOFF et GAVORET, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 10, 524.
 [5] ENGEL, OPLATKA et PERLMUTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 7, 2010.
 [6] BETTS et MEKENZIE, *Canad. J. Chem.*, 1951, **29**, 655.