

REVUE D'ENSEMBLESÉPARATION D'ISOTOPES PAR CHROMATOGRAPHIE  
ET PAR ÉLECTROPHORÈSE

MARIUS CHEMLA

*Physique et Chimie Nucléaires, Collège de France, Paris (France)*

Dès la découverte des isotopes par ASTON, et après les brillants résultats obtenus par HERTZ sur la séparation du  $^{20}\text{Ne}$  et du  $^{22}\text{Ne}$ , de très nombreuses expériences de séparation d'isotopes ont été réalisées depuis 1920.

Avec le développement de l'industrie nucléaire, la possibilité de séparer des isotopes en quantités importantes, par des moyens économiquement rentables, a acquis un intérêt considérable; c'est ce qui a poussé les divers expérimentateurs à s'intéresser plus particulièrement aux méthodes physico-chimiques. De telles études présentent en outre, du point de vue théorique, l'intérêt de préciser le mécanisme des transformations physico-chimiques par la mesure des effets isotopiques.

La chimie a acquis tout récemment deux nouvelles techniques, la chromatographie et l'électrophorèse, qui ont permis de réaliser très facilement des séparations réputées difficiles, comme les terres rares ou les divers acides aminés. Ces deux techniques ont évidemment été appliquées à la séparation des isotopes. Cet exposé énumère les résultats auxquels elles ont conduit.

Précisons dès maintenant que ces techniques opèrent le plus souvent en milieu liquide; c'est pourquoi elles s'adaptent particulièrement à la séparation des isotopes de certains éléments, certains métaux, qui ne donnent pas de composés gazeux et pour lesquels les techniques de diffusion, distillation, échange chimique ne peuvent pas s'appliquer. Pour ces éléments, la chromatographie et l'électrophorèse apparaissent comme les deux seules techniques utilisables. L'élément le plus important de cette catégorie est le lithium. Les isotopes séparés du lithium trouvent de nombreuses applications dans le domaine de l'énergie atomique. Le  $^6\text{Li}$  donne lieu, avec une section efficace très élevée, à la réaction nucléaire  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  et sert à la préparation du tritium. Le  $^7\text{Li}$  au contraire a une section efficace de capture des neutrons extrêmement faible et peut être utilisé à l'état métallique comme fluide échangeur de température dans les réacteurs produisant de l'énergie.

## I. CHROMATOGRAPHIE

Il existe plusieurs mécanismes de chromatographie pour lesquels les processus élémentaires, et par conséquent les efficacités de séparation, sont très différents. Ainsi jusqu'à présent, la chromatographie de partition n'a donné lieu à aucune

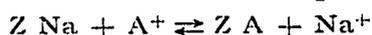
publication concernant la séparation des isotopes. Quelques séparations ont été réalisées par chromatographie d'adsorption en phase gazeuse. Enfin, en phase uide, seul l'échange d'ions a permis d'obtenir une séparation isotopique.

Quel que soit le mécanisme de la chromatographie, la séparation est basée sur l'équilibre de répartition de deux ou plusieurs isotopes entre deux phases. A ce point de vue, la colonne à chromatographie présente de nombreuses analogies avec une colonne de distillation fractionnée. C'est pourquoi la longueur d'une colonne est souvent exprimée par le nombre de "plateaux théoriques" qu'elle représente. Dans les séparations d'isotopes, ce nombre de plateaux doit être aussi élevé que possible car on n'observe jamais une séparation totale de deux isotopes; mais on obtient seulement des fractions plus ou moins enrichies en l'un ou l'autre des isotopes. C'est pourquoi GLUECKAUF<sup>1</sup> a étudié théoriquement l'influence, sur ce nombre de plateaux théoriques, de différents facteurs: dimensions des grains, volume du liquide interstitiel, vitesse d'écoulement, en relation avec les constantes de diffusion dans les deux phases. Cependant, pour une colonne donnée, il est possible de connaître approximativement le nombre  $p$  de plateaux théoriques, à condition d'admettre un certain nombre d'hypothèses simplificatrices dont les principales sont: (a) l'isotherme d'adsorption est linéaire; (b) la vitesse d'écoulement du liquide est suffisamment faible pour que les deux phases en présence soient constamment en équilibre. Si l'on admet que ces conditions sont remplies, le nombre de plateaux théoriques  $p$  peut être calculé, d'après une théorie exposée par MAYER ET TOMPKINS<sup>2</sup>, en étudiant la forme de la courbe d'éluion d'un élément donné. En général, d'ailleurs ce nombre  $p$  varie suivant l'élément qui est étudié.

Chaque mécanisme de chromatographie est caractérisé par son facteur de séparation élémentaire  $\alpha$  qui est égal au quotient des rapports des teneurs isotopiques de l'élément dans les deux phases en présence. Si  $R_1$  est le rapport isotopique dans la phase liquide, et  $R_2$  est le rapport isotopique dans la phase adsorbée,  $\alpha = R_1/R_2$ . Ce rapport pourrait être déterminé directement en faisant l'analyse isotopique dans les deux phases lorsque l'équilibre est atteint. Mais la précision serait mauvaise, car la différence des rapports est extrêmement faible. Le facteur  $\alpha$  peut être atteint avec plus de précision en suivant la variation du rapport isotopique le long de la bande d'éluion à condition de connaître le nombre de plateaux théoriques  $p$ , et en appliquant toujours la théorie de MAYER ET TOMPKINS. Cette théorie indique que  $\log R$  varie linéairement en fonction du volume élué.

#### (a) *Chromatographie d'échange d'ions*

Les travaux les plus anciens dans ce domaine sont ceux de TAYLOR ET UREY<sup>3</sup>. Ces auteurs ont préparé une zéolite artificielle dont la composition est approximativement  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , le sodium étant remplaçable par d'autres ions positifs. Si la zéolite sous forme Na est mise en contact avec une solution saline contenant le cation  $A^+$ , un équilibre ionique a lieu au bout de quelques minutes:



Cet équilibre suit approximativement la loi d'action de masse. Pour deux isotopes, les constantes d'équilibre respectives sont légèrement différentes.

TAYLOR ET UREY étudient particulièrement la séparation des isotopes du lithium et cherchent à déterminer le facteur de séparation  $\alpha$  directement par la méthode des phases en équilibre:

$$\alpha = \frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} (\text{zéolite}) : \frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} (\text{solution})$$

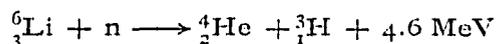
Mais étant donné la faible différence de comportement des deux isotopes, il est nécessaire de répéter les extractions un grand nombre de fois. La méthode choisie est celle qui consiste à extraire une grande quantité de solution de LiCl par de nombreuses petites quantités successives de zéolite, en sorte que la formule de distillation de RAYLEIGH peut être appliquée:

$$\left( \frac{1 - N_0}{1 - N} \right)^{\frac{1}{\alpha - 1}} \left( \frac{N}{N_0} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha - 1}} = \frac{W_0}{W}$$

où  $N_0$  est la fraction d'isotope lourd dans la quantité initiale  $W_0$  de produit et  $N$  est la fraction finale dans la quantité  $W$  finale.

Pratiquement, une solution contenant 300 g de LiCl a été extraite par un grand nombre de portions successives de 30 g de zéolite de sodium. Quand la quantité de lithium a été réduite d'un facteur 70, le rapport  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  qui était initialement égal à 11.6 a atteint la valeur finale 12.7, ce qui donne un facteur de séparation  $\alpha = 1.022$ . Les analyses isotopiques étaient effectuées par spectrométrie de masse, l'appareil étant celui décrit par BREWER<sup>4</sup>.

Plus récemment, GLUECKAUF<sup>1</sup> étudie à nouveau le cas des isotopes de Li afin de vérifier quantitativement les équations déduites de sa théorie permettant le calcul de la hauteur d'un plateau théorique. Il utilise une colonne longue de 90 cm remplie de résine échangeuse d'ions zeo-karb H.I. Le solvant est une solution d'acétate de Li et la séparation des isotopes est étudiée par une méthode de migration de frontière. L'analyse isotopique est effectuée par application de la réaction nucléaire:



Pour cela, chaque échantillon évaporé sur un disque de platine est introduit dans une petite chambre d'ionisation contenant une source de neutrons au Ra-Be. Le nombre d'impulsions comptées est proportionnel à la quantité de  ${}^6\text{Li}$  présente. Dans ces expériences, GLUECKAUF obtient une fraction de tête dans laquelle la concentration de  ${}^6\text{Li}$  est seulement de 0.5% alors qu'elle est de 7.5% dans l'échantillon naturel. Sans interpréter ce résultat en détail, il conclut seulement que le facteur de séparation doit être bien inférieur à celui trouvé par TAYLOR ET UREY.

On peut encore mentionner un travail de GROSSE<sup>5</sup> qui élue une zone de lithium sur une colonne longue de 145 cm remplie d'une résine divinyl styrène sulfonée. La fraction de tête, correspondant à 0.05% du lithium total contient 94.6% de  ${}^7\text{Li}$  alors que la fraction de queue correspondant à 0.2% de lithium total contient seulement 89.6% de  ${}^7\text{Li}$ . Le travail le plus récent concernant le lithium est celui de MENES, SAÏTO ET ROTH<sup>6</sup>. Les auteurs utilisent une colonne longue de 1 m, remplie de résine Dowex-50. Ils étudient l'élution d'une zone de lithium de 0.4 cm correspondant à

150 mg de Li, par une solution d'acide sulfurique 0.3 N. La courbe d'éluion (Fig. 1) concorde avec celle prévue par la théorie de MAYER ET TOMPKINS, le nombre de plateaux théoriques étant d'environ 4,000. La variation du rapport isotopique le long de la bande d'éluion permet de déduire le facteur de séparation  $\alpha$  qui a été trouvé compris entre 1.001 et 1.002. Les analyses isotopiques ont été effectuées aussi bien par spectrométrie de masse que par irradiation aux neutrons.

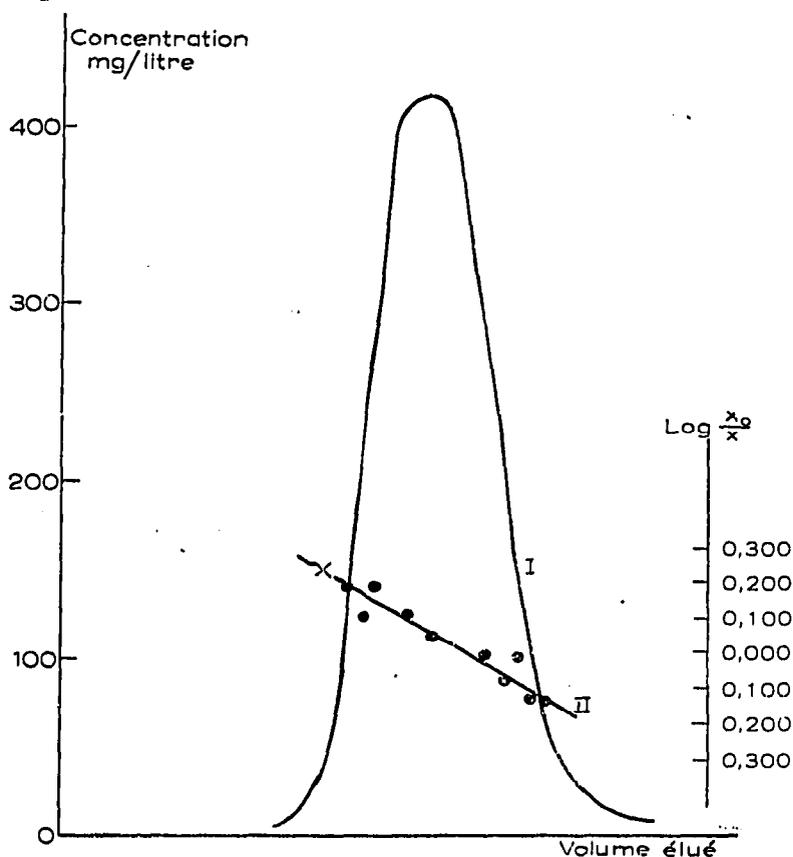


Fig. 1. I: Courbe d'éluion de LiCl sur Dowex-50. II: Rapports  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  exprimés en  $\log x_0/x$ . (D'après MÉNES, SAITO ET ROTH<sup>6</sup>).

Une technique semblable à cette dernière a été utilisée par BETTS *et al.*<sup>7</sup> pour étudier cette fois la séparation des deux isotopes radioactifs du sodium  ${}^{22}\text{Na}$  et  ${}^{24}\text{Na}$ . Le  ${}^{22}\text{Na}$  est émetteur de rayons  $\beta^+$  et  $\gamma$ , de période 2.6 ans. Le  ${}^{24}\text{Na}$  émet des rayons  $\beta$  et  $\gamma$  avec une période de 14.8 heures. Ces deux isotopes sont très utiles pour la mesure des effets isotopiques car leur différence relative de masse est élevée ( $\Delta M/M = 9\%$ ); en outre, le rapport  ${}^{22}\text{Na}/{}^{24}\text{Na}$  peut être mesuré avec précision en suivant la décroissance de la radioactivité en fonction du temps. En principe, la détermination du rapport isotopique<sup>13</sup> est obtenue par deux mesures d'activité  $a$  et  $a'$  effectuées à des instant  $t$  et  $t'$  distants d'environ 48 heures:

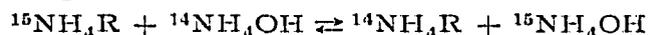
$$\begin{aligned} a &= \exp. (-\lambda t) {}^{24}\text{Na} + {}^{22}\text{Na} \\ a' &= \exp. (-\lambda t') {}^{24}\text{Na} + {}^{22}\text{Na} \end{aligned}$$

La résolution de ce système d'équations conduit aux valeurs de  ${}^{22}\text{Na}$  et  ${}^{24}\text{Na}$  ramenées au temps  $t = 0$ , choisi arbitrairement comme origine.

D'une façon générale, l'usage d'isotopes radioactifs est très avantageux, car il est alors facile de mesurer rapidement un grand nombre de rapports isotopiques. En outre, il devient possible de mesurer l'effet isotopique sur des éléments qui ne comportent qu'un seul isotope stable comme le sodium et le césium. Dans les expériences de BETTS *et al.*, l'élution d'une zone d'un mélange de  $^{22}\text{Na}$  et  $^{24}\text{Na}$  sur une colonne de Dowex-50 de 1 mètre, a permis d'observer des variations de teneur isotopique atteignant au maximum 10% d'une extrémité à l'autre de la zone éluee. Le facteur de séparation déduit est extrêmement faible  $\alpha = 1.00016$ . Il est intéressant de remarquer que ces auteurs ont observé une diminution très importante de la séparation isotopique lorsque la température de la colonne est élevée; mais ils attribuent cet effet plus à une augmentation des perturbations qu'à une diminution du facteur de séparation.

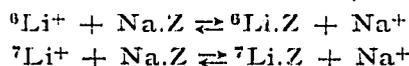
Les résultats les plus brillants de la chromatographie d'échange d'ions sont ceux obtenus par SPEDDING ET POWELL<sup>8</sup> pour la séparation des isotopes de l'azote. Une bande d'ammoniaque est éluee le long d'une colonne de Dowex-50; cette zone se déplace en conservant des bords très nets grâce à des réactions chimiques ayant lieu à ses deux extrémités. En effet, la résine sous forme  $\text{NH}_4$  est éluee par de la soude qui libère  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; à l'autre extrémité de la bande, l'ammoniaque se combine directement à la résine qui se trouve sous forme hydrogène. La séparation a été effectuée dans plusieurs colonnes disposées en série en sorte que le parcours effectif de la zone d'ammoniaque a été de 200 m. Dans ces conditions, une fraction de queue a été obtenue contenant 74% de  $^{15}\text{N}$  alors que le produit de départ était naturel, c'est-à-dire à 0.365% de  $^{15}\text{N}$ .

Dans cette dernière expérience, la séparation d'isotopes est commandée par la réaction d'échange chimique:

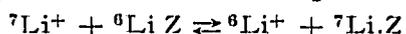


La constante d'équilibre de réaction, c'est-à-dire aussi le facteur de séparation  $\alpha$ , est égale à 1.0257. En fait, cette expérience rejoint la méthode classique de séparation d'isotopes par équilibre d'échange isotopique. La séparation de  $^{15}\text{N}$  peut être réalisée dans des colonnes à distiller. L'emploi de résine échangeuse d'ions est simplement un moyen commode d'appliquer cette méthode à l'échelle du laboratoire.

D'une façon générale, la séparation d'isotopes par échange d'ions apparaît, du point de vue du principe, comme un cas particulier de la méthode des échanges isotopiques. En effet, lors de la chromatographie, deux réactions d'échange ionique ont lieu:



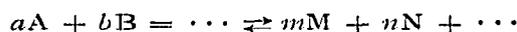
La séparation d'isotopes est due au fait que les constantes d'équilibre de ces deux réactions ne sont pas identiques. On en déduit que dans la réaction d'échange:



la constante d'équilibre est légèrement différente de 1.

Théoriquement, il est possible de prévoir la constante d'équilibre de ces échanges isotopiques par l'application de la thermodynamique statistique. Mais actuellement, ces calculs ne sont possibles que dans des cas simples où les molécules en équilibre

sont à l'état gazeux. UREY ET GREIF<sup>9</sup> les premiers ont développé une théorie qui permet de prévoir la constante d'équilibre d'un grand nombre d'échanges isotopiques à partir des données des spectres moléculaires. Pour une réaction réversible quelconque:



la constante de la loi d'action de masse  $K = P_A^a \cdot P_B^b / P_M^m \cdot P_N^n$  est égale au rapport des

fonctions de distribution  $f_A$  des diverses molécules. 
$$K = \frac{f_M^m \cdot f_N^n}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

Cette fonction de distribution  $f$  de chaque molécule est reliée directement à la somme d'état  $Q$  qui contient les différents niveaux d'énergie de rotation et de vibration de la molécule:

$$Q = \sum_{v,j} p \exp. - \frac{E(j,v)}{kT}$$

où  $E(j,v)$  est un niveau énergétique caractérisé par les nombres quantiques de rotation et de vibration  $j$  et  $v$ ; et  $p$  est le poids statistique de cet état. Ces états énergétiques sont connus à partir du spectre de rotation-vibration des molécules; et par suite la constante  $K$  peut être déduite.

Malheureusement le système eau-zéolite est beaucoup trop compliqué et UREY<sup>3</sup> lui-même déclare qu'aucun calcul n'est possible. La possibilité du fractionnement dépend de la différence de liaison des deux isotopes avec l'eau et avec la zéolite. La constante d'équilibre fait intervenir les différences des énergies au point zéro, et des fréquences de rotation et de vibration des deux combinaisons isotopiques. La solvation des ions ou le type de zéolite jouent un rôle important. Tout ce qui peut modifier les liaisons chimiques, la solvation, modifie aussi le facteur de séparation; mais il est impossible de prédire dans quel sens.

### (b) Chromatographie d'adsorption en phase gazeuse

Dans cette méthode, le gaz est en équilibre avec une phase condensée; il n'y a donc à proprement parler pas de transformation chimique entre les deux phases. A ce titre, le processus du fractionnement est tout à fait identique à celui qui a lieu dans une distillation fractionnée. La possibilité de séparer des isotopes par de telles méthode avait déjà été prévue théoriquement par LINDEMANN<sup>10</sup>. La première tentative de séparation d'isotopes par cette technique a été celle de ASTON<sup>11</sup> en 1919, sur le néon. Quoique infructueuse, cette tentative présente un intérêt historique considérable puisqu'elle a conduit à la découverte des isotopes. Le néon avait une masse atomique égale à 20.200 et c'était l'élément le plus léger dont la masse atomique ne fût pas un nombre entier d'une manière indubitable. En 1913, J. J. THOMSON, étudiant les rayons positifs produits dans le néon, découvre à côté de la masse 20 prévue une raie correspondant à la masse 22, qu'il attribue d'abord à une impureté. ASTON alors tente de séparer ces deux gaz de masses 20 et 22, par adsorption fractionnée sur charbon actif refroidi par de l'air liquide. Son appareil est constitué par une succession de tubes remplis de charbon et de tubes vides que le gaz traverse par une série d'ad-

sorptions et de désorptions successives. Après une longue et pénible opération correspondant à environ 3000 fractionnements, la densité du néon n'a pas varié à la précision des mesures près (environ 1%). ASTON en conclut que le néon naturel est constitué

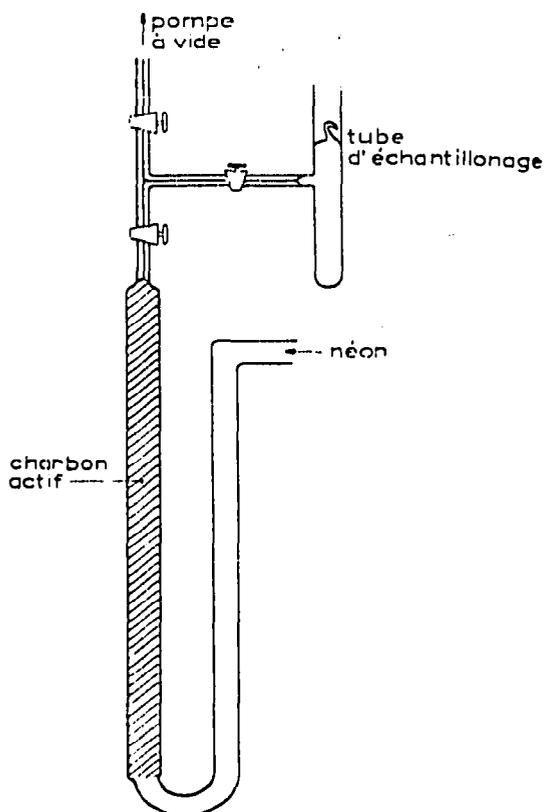


Fig. 2. Chromatographie du néon sur charbon actif.

par un mélange de 2 gaz, l'un de masse 20 et l'autre de masse 22; ces deux gaz sont absolument inséparables par les méthodes habituelles; ce sont des isotopes.

Les seuls résultats positifs obtenus par adsorption fractionnée sont ceux de GLUECKAUF. Cet auteur étudie<sup>1</sup> en 1949 la séparation des isotopes du néon par chromatographie d'adsorption sur charbon actif, à la température de l'azote liquide. Un tube long de 25 cm et de 0.7 cm de diamètre est rempli de charbon actif et plongé dans un Dewar rempli d'azote liquide. Ce tube est en communication par un capillaire avec une pompe à vide et un dispositif d'échantillonnage en vue de l'analyse par spectrométrie de masse (Fig. 2.) Plusieurs types d'essais sont effectués en variant les conditions expérimentales. Le plus souvent, il s'agit d'une migration de frontière. La fraction de tête présente alors un enrichissement en  $^{20}\text{Ne}$  pouvant atteindre 15%.

En appliquant les équations de sa théorie, GLUECKAUF trouve que la hauteur des plateaux théoriques de sa colonne est d'environ 0.2 mm; il en déduit le facteur de séparation  $\alpha = 1.002$ .

Plus récemment, GLUECKAUF ET KITT<sup>12</sup> ont décrit une méthode de séparation complète des isotopes de l'hydrogène par chromatographie gazeuse. L'adsorbant est une dispersion de noir de Pd dans de l'amiante. Le coefficient d'adsorption décroît quand la masse atomique augmente:  $\text{H} > \text{D} > \text{T}$ . Le seul gaz qui puisse déplacer H, D ou T du palladium est l'hydrogène lui-même. La méthode employée est une migration de frontière qui permet d'obtenir des fractions de tête contenant les isotopes lourds de l'hydrogène complètement séparés. L'opération a lieu à température ordinaire, mais le facteur de séparation décroît quand la température s'élève.

## II. ÉLECTROPHORÈSE

La migration de particules chargées soumises à un champ électrique est un phénomène statistique associé à la diffusion; ce phénomène entre dans le cadre général de la diffusion de particules soumises à un champ extérieur. En effet l'électrophorèse imprime aux ions un mouvement unidirectionnel qui se superpose aux mouvements désordonnés dus à l'agitation thermique. Dans un espace où nous supposerons pour

simplifier que les déplacements ne sont possibles que suivant un seul axe, la concentration  $C$  des particules varie le long de cet axe et en fonction du temps  $t$  suivant l'équation aux dérivées partielles, généralisation de la loi de FICK.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $V$  la vitesse imprimée aux particules suivant l'axe des  $x$  par le champ électrique,  $V = E \cdot v$  où  $E$  est le champ électrique et  $v$  la mobilité des ions.

Cette équation décrit le mouvement général des particules soumises au champ électrique. Elle admet des intégrales particulières suivant les conditions opératoires; en particulier les intégrales sont différentes suivant qu'il s'agit d'une électromigration de zone ou d'une électromigration en contre-courant. La séparation de deux types de particules est due à la superposition d'une séparation par suite de la différence des coefficients de diffusion, et d'une séparation plus efficace encore due à la différence de mobilité. Ces deux grandeurs  $v$  et  $D$  varient dans le même sens d'après une formule démontrée par EINSTEIN en 1905 à condition que les mécanismes élémentaires du déplacement des particules soient les mêmes dans les deux cas :

$$\frac{v}{D} = \frac{e}{kT}$$

Pour deux isotopes l'application élémentaire de la théorie cinétique des gaz  $D\sqrt{M} = C^te$ , indique que la différence relative de mobilité est liée à la différence de masse  $\Delta M$  par la relation :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta D}{D} = \frac{1}{2} \frac{\Delta M}{M}$$

En réalité cette relation n'est valable que dans le cas de gaz parfaits. Les expériences qui vont être décrites montrent que dans les milieux liquides les effets isotopiques sont bien moindres, par suite de l'interaction des ions avec les particules du milieu environnant (solvatation par exemple).

#### (a) *Electromigration d'une zone de deux isotopes*

Dans le cas d'une zone susceptible de se déplacer librement dans un milieu indéfini, le mouvement des ions se traduit par une translation pure et simple. En effet, si dans l'équation aux dérivées partielles (1) on effectue le changement de variable  $X = x - Vt$ , cette équation se transforme en une équation de FICK ordinaire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

Cela signifie que la répartition finale des ions est tout à fait identique à une répartition due à la diffusion pure, mais que l'ensemble s'est déplacé dans le sens du champ électrique d'une distance  $l = Vt$ . Mais en réalité l'élargissement de la zone au cours de sa migration n'est pas dû seulement à la diffusion qui est en général très faible; l'élargissement est surtout provoqué par les inhomogénéités du milieu diffusant et du champ électrique.

Dans le cas d'un mélange de deux isotopes, la migration conduit à deux zones

distantes l'une de l'autre d'une longueur  $\Delta l$  telle que  $\Delta l/l = \Delta v/v$ . Remarquons tout de suite que la distance de migration  $l$  doit être mesurée par rapport au milieu diffusant; si ce dernier se déplace, par exemple par électroosmose, il faut tenir compte de son déplacement propre. Mais dans les expériences qui vont être décrites l'électroosmose est faible et a été négligée.

Expérimentalement la différence relative de mobilité est obtenue de la façon suivante: Après migration, la zone contenant les 2 isotopes est découpée en une série d'échantillons. Puis dans chaque échantillon, sont déterminées les concentrations  $C_1$  et  $C_2$  des deux isotopes ainsi que la valeur du rapport isotopique. Les courbes de répartition de chacun des deux isotopes peuvent être alors calculées; leurs barycentres sont distants d'une longueur  $\Delta l$  telle que  $\Delta l/l = \Delta v/v$ ,  $l$  étant la distance totale parcourue par la zone soumise au champ électrique. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle conduit directement à une mesure précise de  $\Delta v/v$  sans qu'il soit utile d'interpréter longuement les résultats expérimentaux. Une série d'expériences a été effectuée au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France, dans le but de déterminer la différence relative de mobilité de deux ions isotopes dans des sels à l'état solide, fondu ou en solution aqueuse. Ces mesures permettent de connaître l'effet de masse  $\mu = \frac{\Delta v/v}{\Delta M/M}$  dans ces divers milieux et d'étudier la variation de  $\mu$  pour des ions de masse  $M$  différente.

(1) *Electromigration dans des monocristaux.* CHEMLA ET SUE<sup>13</sup> ont observé un enrichissement isotopique au cours de la migration du mélange  $^{22}\text{Na}$ - $^{24}\text{Na}$  dans des monocristaux de NaCl soumis à un champ électrique à température élevée. Les cristaux utilisés ont 12 mm de côté et 3 mm d'épaisseur. Une couche mince de  $(^{22}\text{Na} + ^{24}\text{Na})\text{Cl}$  est déposée par sublimation sur leur surface. Puis chaque cristal, serré entre deux électrodes de graphite, est introduit dans un four électrique porté à  $750^\circ \text{C}$  et y est soumis pendant 20 heures à une différence de potentiel de 10 volts.

A la fin de l'opération, les cristaux sont découpés en tranches de 0.08 mm au moyen d'un microtome; la radioactivité de chaque échantillon est mesurée; et le rapport  $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$  dans chacun d'eux est déterminé par étude de la décroissance. Ce rapport varie de 1.2 à 1.7 d'une extrémité à l'autre de la zone radioactive. L'interprétation de ce résultat a permis d'évaluer le rapport  $\Delta v/v$  trouvé ainsi égal à 4%.

Des résultats analogues ont été obtenus lors de la migration de  $^{22}\text{Na}$ - $^{24}\text{Na}$  dans des cristaux de KCl et aussi dans une pastille de poudre de KCl comprimée sous  $5 \text{ t/cm}^2$ . Seulement dans le cas de la pastille, l'enrichissement isotopique est plus faible, sans doute par suite d'une migration intergranulaire.

(2) *Electromigration en solution aqueuse.* Les premières expériences d'électrophorèse sont celles de KENDALL<sup>14</sup> qui tenta de séparer les isotopes du lithium par électromigration dans un gel d'agar. Cette tentative fut infructueuse sans doute parce que le procédé d'analyse isotopique par détermination de la masse atomique était trop peu sensible.

Depuis, l'expérience de KENDALL a été reproduite par ARNIKAR ET CHEMLA<sup>15</sup>. L'électrophorèse a été effectuée dans un tube de verre de 1 cm de diamètre, long de

1 m, rempli d'un gel à 2.5% de Bactogar contenant 1% de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . La zone initiale est constituée par 1 ml de gel contenant 10 mg de  $\text{LiNO}_3$ . Une tension électrique de 150 volts a été appliquée pendant 24 heures. Au bout de ce temps, le gel est extrait de son tube et découpé en échantillons de 5 mm. La zone de lithium déterminée par photométrie de flamme a parcouru 67 cm. Le rapport  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  mesuré au spectromètre de masse varie de 8.8 à 15.2 d'une extrémité à l'autre de la zone. La différence relative de mobilité a été ainsi évaluée à:  $\Delta v/v = 0.0036$ .

La méthode la plus commode d'étudier l'électromigration en solution est la technique classique de l'électrophorèse sur papier. La première expérience de ce type est la séparation de  ${}^{22}\text{Na}$ - ${}^{24}\text{Na}$  par BONNIN, CHEMLA ET SUE<sup>16</sup>. La différence de mobilité de  ${}^{22}\text{Na}$  et  ${}^{24}\text{Na}$  est très faible, ce qui impose de longues distances de migration. Un dispositif a été conçu permettant de faire parcourir aux ions de longues distances en un temps assez court, de l'ordre de quelques heures. La tension appliquée aux compartiments anodique et cathodique est de 5,000 volts. Pour éviter l'échauffement du papier, celui-ci est immergé dans du tétrachlorure de carbone. Enfin au fur et à mesure de la migration de la zone radioactive, la bande de papier est déplacée en sens inverse, ce qui permet d'effectuer des parcours de plusieurs mètres avec un appareil de dimensions restreintes 40 cm.

La position de la zone radioactive au cours de l'expérience est repérée au moyen d'un compteur Geiger-Müller, Fig. 3.

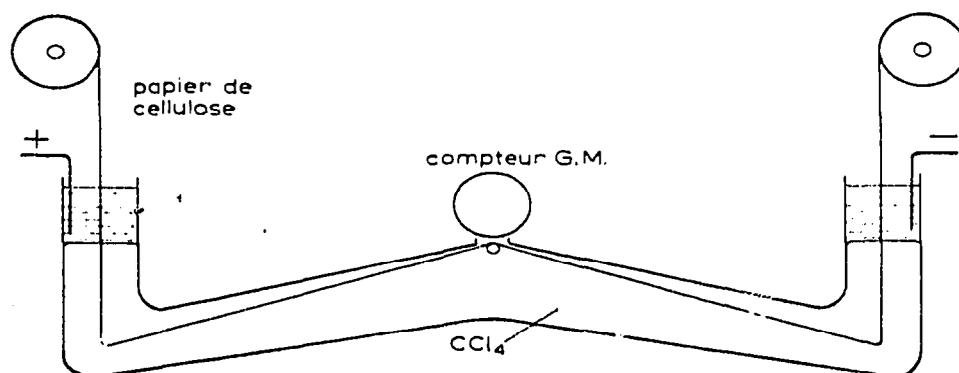


Fig. 3. Électromigration en solution aqueuse sur de longues distances.

Dans une expérience effectuée à température voisine de la température ordinaire, la distance parcourue par la zone radioactive a été de 280 cm en 1 h 45 min. Le rapport isotopique  ${}^{22}\text{Na}/{}^{24}\text{Na}$ , mesuré par décroissance de la radioactivité, varie de 0.28 à 1.83 d'une extrémité à l'autre de la zone radioactive. Les mesures ont permis de construire les courbes de répartition de  ${}^{22}\text{Na}$  et  ${}^{24}\text{Na}$  individuellement; celles-ci sont distantes d'environ 1 cm (Fig. 4).

Cette expérience permet de calculer la différence relative de mobilité de  ${}^{22}\text{Na}^+$  et  ${}^{24}\text{Na}^+$  qui a été trouvée égale à  $\Delta v/v = 0.003$ . Cette valeur est incomparablement plus petite que celle déduite d'une loi en  $1/\sqrt{M}$ , même en admettant que les ions  $\text{Na}^+$  sont hydratés. Un tel résultat se retrouve régulièrement dans les expériences de migration en milieu liquide.

L'influence de l'hydratation des ions peut être mise en évidence par l'étude de variation de l'effet isotopique avec la température. BONNIN<sup>17</sup> a construit un appareil de principe analogue à celui de la Fig. 3, mais dans lequel circule du tétrachlorure de carbone maintenu à température constante par un échangeur de température. Cet auteur a pu ainsi observer que la différence relative de mobilité de  $^{22}\text{Na}$  et  $^{24}\text{Na}$  augmente de façon très notable lorsque la température s'élève variant de 0.003 à

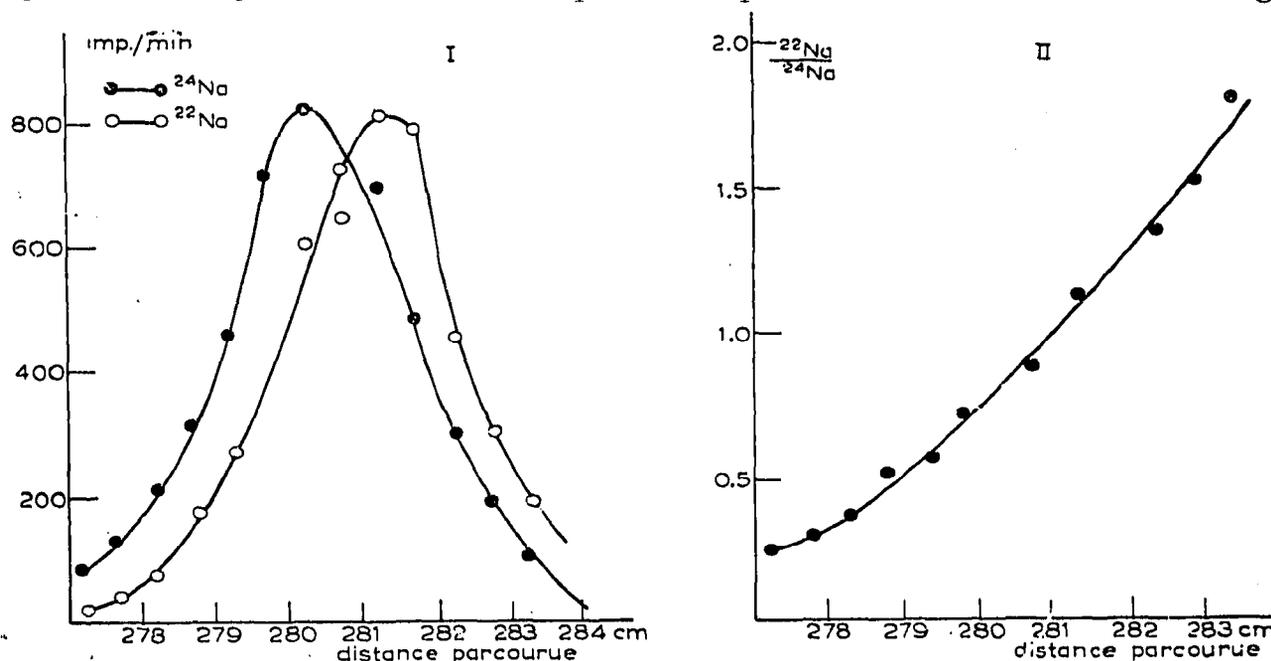


Fig. 4. Electromigration du mélange  $^{22}\text{Na}$ - $^{24}\text{Na}$  en solution aqueuse. I. Répartition de  $^{22}\text{Na}$  et  $^{24}\text{Na}$ . II. Rapport  $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$  le long de la zone radioactive.

$1^\circ\text{C}$  jusqu'à 0.008 à  $49^\circ\text{C}$ . Cet effet important montre que la structure de la solution aqueuse se modifie entre 0 et  $50^\circ\text{C}$  ou bien que l'hydratation des ions  $\text{Na}^+$  diminue lorsque la température s'élève.

L'électromigration sur papier a été appliquée à la séparation des isotopes du lithium par BONNIN ET CHEMLA<sup>18</sup>. L'opération a lieu sur une bande de papier Durieux de  $85 \times 4$  cm, imprégnée d'une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à 10%, refroidie par immersion dans du tétrachlorure de carbone. Après électromigration pendant 14 h 30 min. sous 300 V, la zone a parcouru 56 cm. Le rapport isotopique, déterminé par spectrométrie de masse varie de  $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 7.6$  en tête de la tache à  $^7\text{Li}/^6\text{Li} = 15.0$  en queue. La courbe de répartition du lithium total déterminée par dilution isotopique au moyen de  $^6\text{Li}$  pur a permis de mesurer la différence relative de mobilité de  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  trouvée égale à  $\Delta v/v = 0.0038$ .

(3) *Electromigration dans des sels fondus*. La méthode d'électromigration d'une zone a pu être étendue aux sels fondus. Pour cela un support poreux est nécessaire pour éviter les courants de convection. Parmi les matériaux utilisables, le papier d'amiante s'est avéré le plus avantageux, car la méthode devient tout à fait semblable à une classique électrophorèse sur papier de cellulose. Elle paraît plus compliquée que cette dernière car elle nécessite une température élevée; par contre, elle permet

de faire passer sans inconvénient un courant électrique beaucoup plus intense et de traiter ainsi des quantités de matière environ 10 fois plus importantes.

L'électrophorèse est effectuée sur des bandes de papier d'amiante longues de 62 cm, larges de 12 mm et épaisses de 0.3 mm, imprégnées de nitrates alcalins fondus. La zone initiale est constituée par environ 20 mg du sel étudié. L'opération a lieu dans un four horizontal constitué par un tube de pyrex chauffé électriquement à 350° C (Fig. 5).

En général la tension appliquée est de 600 volts, le courant de 200 mA. Dans

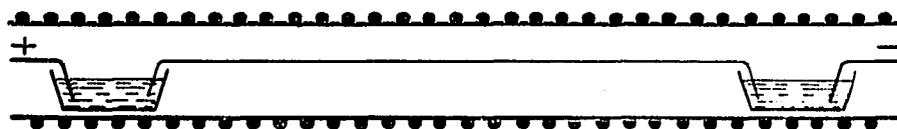


Fig. 5. Électromigration sur papier d'amiante imprégné de sels fondus.

ces conditions, la distance parcourue par les ions atteint une trentaine de centimètres en 2 ou 3 heures.

Cette méthode a été appliquée tout d'abord par CHEMLA ET BONNIN<sup>19</sup> à la séparation  $^{22}\text{Na}$ - $^{24}\text{Na}$ . Avec un champ électrique de 14 V/cm, la zone de  $^{22}\text{Na}$  +  $^{24}\text{Na}$  a parcouru 35 cm en 4 heures. Le rapport isotopique varie de 0.6 à 1.8 d'une extrémité à l'autre de la zone radioactive. La différence relative de mobilité a été trouvée égale à  $\Delta v/v = 0.01$  (Fig. 6).

Ensuite CHEMLA<sup>20</sup> a pu étudier très facilement la séparation des isotopes du lithium, puisque l'électrophorèse dans les sels fondus permet de traiter des quantités

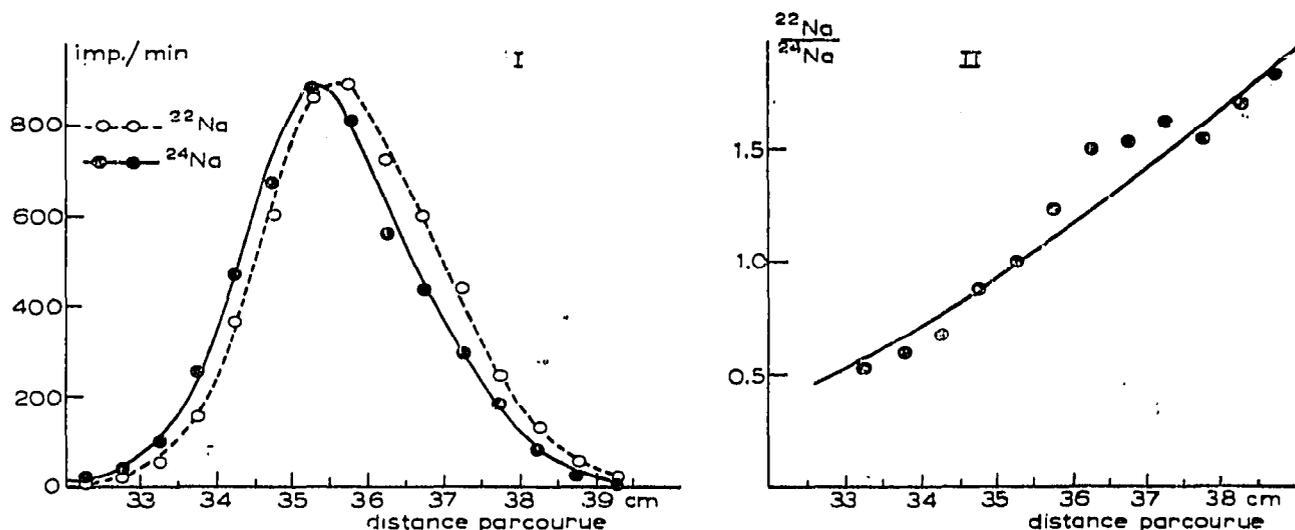


Fig. 6. Électromigration du mélange  $^{22}\text{Na}$ - $^{24}\text{Na}$  dans  $\text{NaNO}_3$ . I. Répartition de  $^{22}\text{Na}$  et  $^{24}\text{Na}$ . II. Rapport  $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$  le long de la zone radioactive.

appréciables de matière. La zone initiale est constituée par un dépôt de 30 mg de  $\text{LiNO}_3$  pur. Après un parcours de 31 cm, la zone de lithium est déterminée par photométrie de flamme; le rapport  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  varie de 6.8 en avant de la zone à 14.7 en arrière. La différence relative de mobilité des deux isotopes  $^7\text{Li}$  et  $^6\text{Li}$  trouvée égale à  $\Delta v/v = 0.014$  à 350° C.

La même technique a été utilisée par MANGALO, ARNIKAR ET CHEMLA<sup>22</sup> pour étudier la séparation des isotopes du rubidium <sup>85</sup>Rb et <sup>87</sup>Rb. La répartition de la zone finale est déterminée par l'emploi de l'indicateur radioactif <sup>86</sup>Rb. Le rapport <sup>85</sup>Rb/<sup>87</sup>Rb, mesuré au spectromètre de masse a pour valeurs extrêmes 3.00 en avant de la zone et 2.40 en arrière. La différence de mobilité de ces deux isotopes a été trouvée égale à 0.00117.

Enfin ARNIKAR ET CHEMLA<sup>15</sup> ont appliqué cette technique à la séparation des deux isotopes radioactifs <sup>131</sup>Cs - <sup>137</sup>Cs. La mesure du rapport isotopique est obtenue par analyse des rayonnements émis, au moyen d'un écran absorbant. Après un parcours de 41 cm, le rapport <sup>131</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs aux deux extrémités de la zone radioactive prend les valeurs 0.59 en avant et 0.35 en queue. La différence de mobilité est de  $\Delta v/v = 0.0027$ .

Les résultats obtenus par électromigration dans NaNO<sub>3</sub> fondu sont résumés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Isotopes	$\Delta v/v$	$\mu = \Delta v/v : \Delta M/M$
<sup>6</sup> Li- <sup>7</sup> Li	0.014	0.089
<sup>22</sup> Na- <sup>24</sup> Na	0.010	0.10
<sup>85</sup> Rb- <sup>87</sup> Rb	0.0016	0.069
<sup>131</sup> Cs- <sup>137</sup> Cs	0.0027	0.06

Ces résultats montrent que  $\Delta v/v$  ne dépend pas seulement de la différence relative de masse, mais aussi de la masse absolue des isotopes considérés. Il serait possible d'interpréter qualitativement cette variation par une théorie cinétique qui ferait intervenir la remarque suivante: Dans le champ électrique, les ions les plus légers subissent une accélération plus grande, mais par contre, dans les chocs avec les particules du solvant des ions les plus lourds sont moins ralentis. Ce mécanisme aurait pour effet de rapprocher les vitesses de migration des deux isotopes. Cependant les interactions entre particules dans un milieu condensé sont mal connues, et le mécanisme élémentaire de la migration est certainement très complexe.

#### (b) *Electromigration en contre-courant*

Si la méthode d'électromigration de zone permet de mesurer très facilement la différence relative de mobilité, par contre elle ne paraît pas rentable pour la production d'isotopes séparés en quantités notables. Il est possible de préciser les conditions qui rendent rentable la séparation des isotopes par électromigration. Tout d'abord le parcours du mélange d'isotopes doit être le plus long possible. Mais pour diminuer la consommation d'énergie, le champ électrique doit être appliqué seulement entre les extrémités de la zone des deux isotopes; les électrodes doivent donc suivre cette zone au fur et à mesure de son déplacement. Ces conditions sont réalisées dans les appareils d'électromigration à contre-courant. Dans ces dispositifs, le liquide soumis au champ électrique se déplace avec une vitesse égale à la vitesse de migration des ions à séparer mais en sens inverse; en sorte que la vitesse nette de ces ions est nulle.

Cette technique permet ainsi de faire parcourir au mélange d'isotopes des distances effectives très longues dans des appareils de dimensions modestes. Ce principe a donné lieu à des réalisations extrêmement intéressantes aux U.S.A. et en Allemagne. Les premières utilisent les sels en solution aqueuse; les dernières opèrent sur des sels fondus.

(1) *Electromigration en contre-courant dans des solutions aqueuse.* Cette technique de séparation d'isotopes avait été mise au point dès 1941 mais avait été tenue secrète à cause des hostilités. C'est en 1946 qu'apparaît la première publication de BREWER, MADORSKY ET WESTHAVER<sup>22</sup> concernant la séparation des isotopes du potassium. Puis, dans une publication suivante, BREWER, MADORSKY *et al.*<sup>23</sup> décrivent en détail la mise au point de leur méthode. Le principe du contre-courant est le suivant: considérons un tube en U, rempli de sable en son milieu, et contenant une solution de  $K_2SO_4$ . Une différence de potentiel est appliquée entre les 2 extrémités du tube; les ions  $K^+$  migrent vers la cathode, et les ions  $SO_4^-$  vers l'anode. Un reflux total peut être assuré en ajoutant de l'acide sulfurique au compartiment cathodique en quantité telle que le pH reste neutre, et à une concentration telle que la solution cathodique ne change pas de titre. Dans ces conditions l'électrolyte s'écoule dans le diaphragme poreux avec un débit qui compense exactement la vitesse de migration des ions  $K^+$ . Comme les ions  $^{39}K^+$  ont une mobilité légèrement supérieure à celle de  $^{41}K$ , ils pourront remonter le courant tandis que les ions  $^{41}K$  seront entraînés vers le compartiment anodique. Ainsi le compartiment anodique s'enrichit en  $^{41}K$ . Le compartiment cathodique est alimenté constamment en KOH afin de compenser la formation de  $H_2SO_4$ ; sa composition isotopique ne varie donc pas.

De telles expériences peuvent aussi être utilisées en vue de déterminer la différence de mobilité de deux isotopes à partir des enrichissements isotopiques observés.

Si  $C_1$  et  $C_2$  sont les concentrations des isotopes  $^{39}K$  et  $^{41}K$  dont les mobilités sont  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , le flux des ions à travers la surface réelle  $A$  de la section de tube est:

$$AC_1 \left( \mu_1 \frac{P}{l} - v \right) \text{ ions } ^{39}K, \text{ et } AC_2 \left( \mu_2 \frac{P}{l} - v \right) \text{ ions } ^{41}K$$

où  $P$  est la différence de potentiel appliquée,  $l$  la longueur de diaphragme et  $v$  la vitesse d'écoulement du liquide en cm/sec.

La vitesse  $v$  est ajustée de façon que le flux net en ion  $K^+$  est nul,

$$v = \frac{P C_1 \mu_1 + C_2 \mu_2}{C_1 + C_2}$$

En sorte que le flux des ions est égal

$$\pm A \frac{P}{l} C_1 C_2 \frac{\mu_1 - \mu_2}{C_1 + C_2}$$

Le signe est positif ou négatif suivant qu'il s'agit d'un isotope ou de l'autre.

En sorte que l'évolution de la composition isotopique du compartiment cathodique en fonction de temps est

$$\frac{d}{dt} \log \frac{C_1}{C_2} = \frac{AP}{V_c l} (\mu_1 - \mu_2)$$

où  $V_c$  est le volume cathodique.

Le succès de la séparation des isotopes dépend de la qualité du remplissage constituant le diaphragme, de la nature de l'électrolyte et surtout de la précision du dispositif qui assure l'équilibre exact entre la vitesse de migration des ions et celle de l'écoulement du liquide.

L'appareil adopté pour ces expériences est représenté schématiquement sur la Fig. 7.

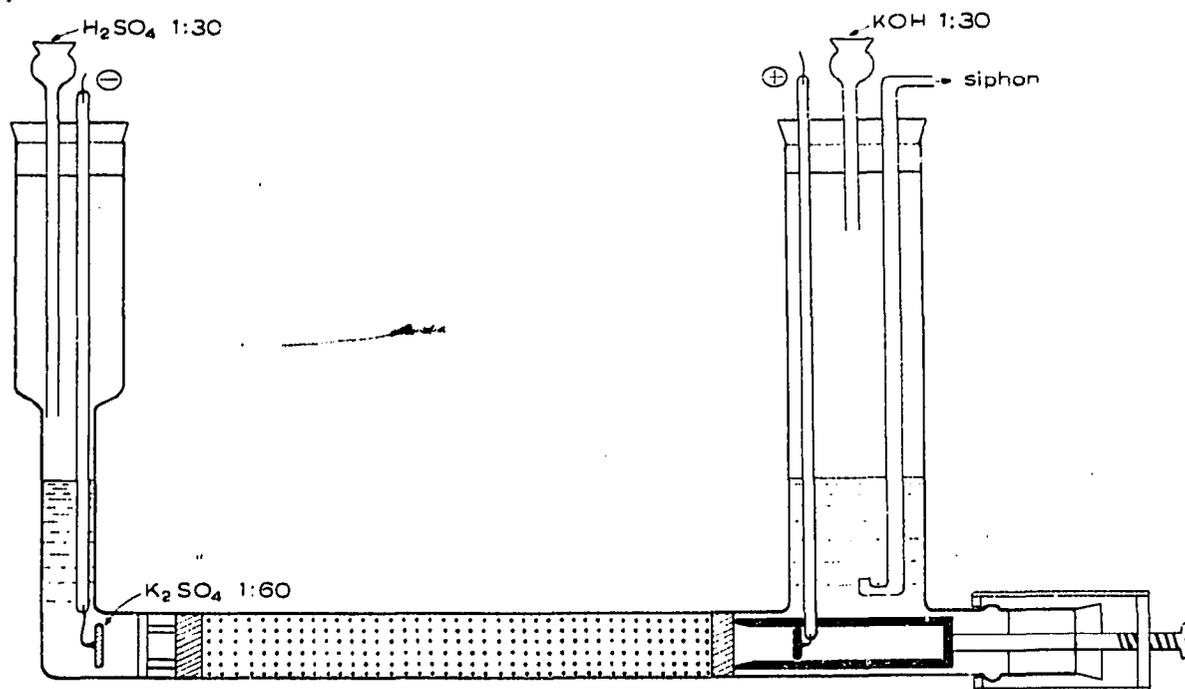


Fig. 7. Appareil de BREWER ET MADORSKY pour la séparation de  $^{41}\text{K}$  par électromigration en contrecourant.

Après une étude systématique de tous les facteurs qui peuvent influencer la séparation, BREWER ET MADORSKY, trouvent que l'efficacité de la séparation, est pratiquement indépendante des dimensions du tube de séparation, de la nature du remplissage, de l'anion combiné au potassium, du courant d'électrolyse et de la température. La principale source de difficultés est la non-uniformité du milieu poreux, qui peut donner lieu à la formation de chemins préférentiels; cette non-uniformité pouvant être provoquée par un dégagement de bulles d'air dans la masse du remplissage. Parmi les matériaux utilisables pour constituer le diaphragme, un remplissage de sable fin (mesh 100) s'est avéré bien supérieur à ceux constitués de verre fritté, de laine de verre, d'amiante ou de tubes de capillaire.

Avec un appareil du type de la Fig. 7, le tube de séparation rempli de sable fin ayant 10 cm de long et 1.4 cm de diamètre, une expérience de séparation d'isotopes du potassium est conduite de la façon suivante: le tube est rempli d'une solution de KCl de concentration  $\text{KCl}/\text{H}_2\text{O} = 1/60$ ; le compartiment cathodique est alimenté d'une solution de HCl à 1/30 qui maintient le pH neutre; le compartiment anodique reçoit une solution de KOH à 1/30. L'appareil est plongé dans un thermostat. Le courant est de l'ordre 0.5 Amp sous une tension de 93 volts. Le volume cathodique

est de 11 cm<sup>3</sup>. Périodiquement la composition isotopique de ce compartiment est mesurée au spectromètre de masse (Tableau II). Les auteurs en déduisent que la différence relative de mobilité a <sup>39</sup>K et <sup>41</sup>K et voisine de 0.0022.

TABLEAU II

Heures	<sup>39</sup> K/ <sup>41</sup> K
0	14.20 (K naturel)
41	15.30
131	16.4
209	19.2
377	22.2
449	24.0

L'appareil décrit Fig. 7 ne peut servir qu'à la production de fractions enrichies en isotope léger. Une légère modification permet d'obtenir aussi un enrichissement en <sup>41</sup>K. Pour cela le compartiment anodique est rempli de LiCl, tandis que le tube de séparation est rempli de KCl; la frontière entre les deux solutions est nette; elle est maintenue stable tout au long de l'expérience. Cette frontière devient extrêmement fine lorsque le champ électrique est appliqué en raison de la mobilité plus faible de l'ion Li<sup>+</sup>. Le compartiment anodique est alimenté alors continuellement en LiCl pour éliminer les produits de l'électrolyse. Par cette méthode le rapport <sup>39</sup>K/<sup>41</sup>K a pu être abaissé à 9.1.

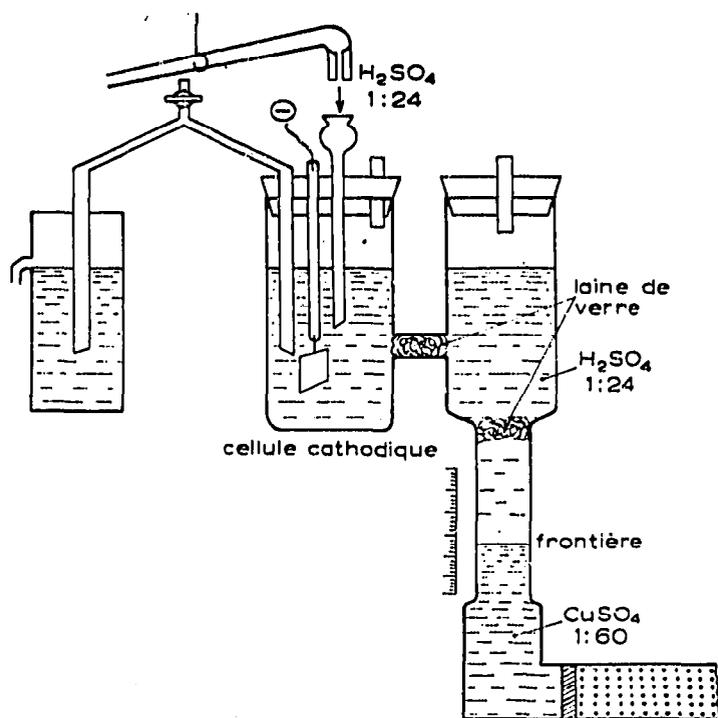


Fig. 8. Dispositif utilisé pour concentrer <sup>63</sup>Cu. La frontière entre CuSO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> évite le dépôt de cuivre à la cathode.

Le dispositif précédent peut aussi bien être utilisé à séparation d'isotopes en utilisant la migration des anions. MADORSKY ET STRAUS<sup>24</sup> séparent ainsi les isotopes

de chlore. Des variations du rapport  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , atteignant 30% ont pu être ainsi obtenues. L'usage des frontières séparant le tube des compartiments d'électrodes permet d'éviter les transformations chimiques qui risqueraient de perturber l'opération. Ainsi, pour la séparation des isotopes du cuivre, MADORSKY ET STRAUS<sup>25</sup> maintiennent au voisinage du compartiment cathodique une frontière nette entre la solution de  $\text{CuSO}_4$  et une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fig. 8). Les enrichissements isotopiques obtenus atteignent à peine 1 à 2%. La différence de mobilité de  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  paraît extrêmement faible. De même l'usage des frontières a été appliqué à la séparation des isotopes de l'uranium en utilisant comme électrolyte  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Un enrichissement de 2.8% en  $^{235}\text{U}$  a été ainsi observé. L'ensemble de ces résultats a fait l'objet d'un brevet d'invention<sup>26</sup>. Signalons pour finir un travail de RAMIREZ<sup>27</sup> qui obtient de légers enrichissements isotopiques sur le rubidium, par électromigration en contre courant, dans un dispositif semblable à celui de BREWER ET MADORSKY. La colonne à remplissage est remplacée par un empilement serré de membranes semi-perméables. Dans sa publication cet auteur déclare avoir observé un léger effet de température qu'il attribue à une variation de l'hydratation des ions.

(2) *Electromigration en contre-courant dans des sels fondus.* Vers 1944, KLEMM<sup>28</sup>, en Allemagne, suggéra que la séparation d'isotopes par électromigration serait plus efficace en milieu "sec"; car dans les solutions les phénomènes de solvation diminuent la différence relative de masse des ions isotopes. C'est pourquoi il commença par utiliser des sels solides. Ainsi au cours d'une électrolyse prolongée d'un barreau solide de  $\alpha\text{-AgI}$ , à 230° C, la frontière entre l'anode de graphite et  $\text{AgI}$  solide s'enrichit progressivement en  $^{109}\text{Ag}$ . La concentration de cet isotope est passée de 48 à 51%<sup>29</sup>.

Puis en 1947, KLEMM<sup>30</sup> se tourne vers les sels fondus et met au point sa méthode d'électromigration en contre courant qui lui permet d'obtenir d'importants enrichissements isotopiques sur le lithium. Sur la Fig. 9 est représenté schématiquement un dispositif particulièrement simple utilisé pour la séparation des isotopes du lithium<sup>31</sup>. L'appareil est en verre Supremax rempli de  $\text{LiCl}$  fondu porté à 650° C. La partie en U est le tube de séparation, de diamètre 5.6 mm, rempli de poudre de quartz en grains de 0.13 mm. Les électrodes sont en graphite; le courant électrique est de 0.5 Amp. Par suite de l'électrolyse, du chlore se dégage à l'anode; tandis qu'à la cathode le lithium métallique qui se dépose est immédiatement transformé en  $\text{LiCl}$  par un courant de chlore. Cette recombinaison assure le contre-courant. C'est là un avantage de l'emploi des sels fondus: le tube contenant constamment du  $\text{LiCl}$  pur, les conditions de "reflux" total sont toujours remplies; un réglage de la pression de  $\text{N}_2$  sur le compartiment cathodique assure l'égalité des niveaux de liquide de part et d'autre du tube de séparation. Avec un tel appareil, un gramme de  $\text{LiCl}$  dont la teneur en  $^6\text{Li}$  est passée de 7.3 à 16.1% a été obtenu au bout de 4 jours de fonctionnement.

La théorie du processus d'enrichissement isotopique par cette méthode présente évidemment des analogies avec celles de BREWER ET MADORSKY. KLEMM<sup>32</sup> a traité théoriquement le cas général de la séparation d'un mélange binaire dans le cas d'une colonne de longueur infinie. Un calcul laborieux lui permet de construire un graphique donnant la valeur du facteur de séparation, en fonction de la différence de mobilité

des deux isotopes et du temps, pour différentes compositions du mélange. Il observe alors que, pour une durée d'électrolyse donnée, le facteur de séparation dépend de la proportion de l'isotope étudié: plus l'isotope est rare et plus il est difficile de le concentrer d'un facteur donné. Dans le cas d'une colonne de longueur finie, l'enrichissement isotopique atteint une valeur limite d'équilibre.

Dans un calcul simplifié, KLEMM<sup>33</sup> déduit une équation pratique qui lui permet de calculer la différence de mobilité de deux isotopes à partir des analyses de compo-

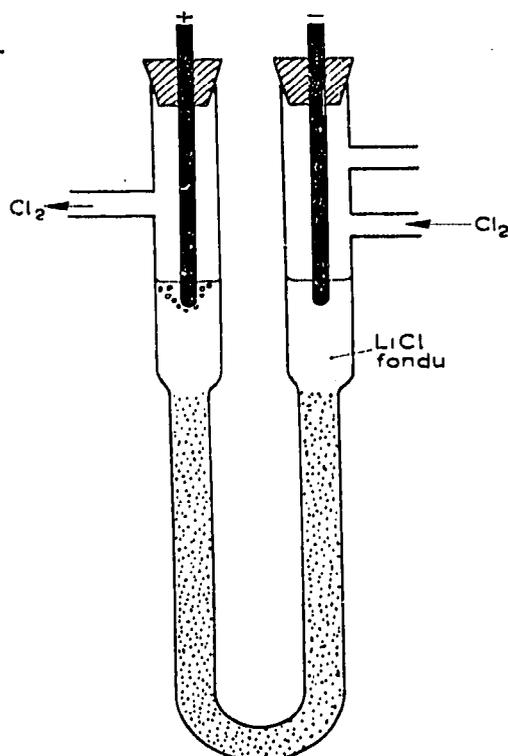


Fig. 9. Dispositif utilisé par KLEMM pour la séparation des isotopes du lithium. Du chlore est envoyé à la cathode pour empêcher le dépôt de lithium métallique.

sitions isotopiques et de la quantité d'électricité qui a traversé le tube. Il considère un volume de liquide constitué par le compartiment cathodique et une partie du tube de séparation telle que la surface limite est à la même composition isotopique que le produit initial. Soit  $W_i$  la vitesse du cation  $i$ , par rapport à celle des ions  $\text{Cl}$ ,  $W^0$  la vitesse moyenne des ions. Si  $N_i$  est la concentration de l'isotope, le flux à travers la surface  $S$  est :

$$\frac{dN_i}{dt} = S n_i (W_i - W^0)$$

où  $N_i$  est le nombre total d'atomes de l'isotope  $i$  dans le volume considéré.

En fonction du temps,  $N_i$  est donc égal à :

$$N_i = N_i^0 - S n_i (W_i - W^0) t$$

D'autre part la charge électrique transportée par les cations à travers la même surface  $S$  est:  $Q = S.F.n^0 \cdot W^0 t$ , où  $F$  est le Faraday.

Ces deux équations donnent :

$$\frac{W_i - W^0}{W^0} = \frac{N_i^0 - N_i}{N_i^0} \cdot \frac{FN^0}{Q}$$

Maintenant si l'on écrit ces équations pour deux isotopes  $i$  et  $j$ , on en déduit :

$$\frac{W_i - W_j}{W^0} = - \left( \frac{N_i}{N_i^0} - \frac{N_j}{N_j^0} \right) \frac{FN^0}{Q}$$

Cette équation permet de déduire la différence relative de mobilité  $\frac{W_i - W_j}{W^0}$  des deux isotopes. Tout récemment KLEMM ET MONSE<sup>34</sup> ont généralisé cette technique pour la mesure des mobilités de divers ions dans un mélange de sels fondus. Ces mobilités peuvent être mesurées directement par observation de frontières migrantes.

Mais elles peuvent être aussi déduites de l'analyse chimique et isotopique des réservoirs anodique et cathodique : Un calcul analogue à celui qui précède s'applique à un mélange quelconque d'ions différents ou isotopiques.

La méthode de KLEMM a été utilisée dans un grand nombre d'expériences, pour la détermination des différences des mobilités d'isotopes dans des sels fondus. L'appareil employé alors est représenté dans la Fig. 10. La colonne de séparation est rectiligne, en verre Supremax, remplie de poudre de verre maintenue par deux disques de verre fritté. Cette colonne sépare le réservoir anodique du réservoir cathodique. L'appareil s'introduit dans un four vertical porté à la température convenable. En particulier cette technique s'adapte très aisément à la séparation des isotopes des halogènes. Ainsi pour séparer les isotopes du chlore KLEMM ET LUNDEN<sup>35</sup> utilisent comme électrolyte du chlorure de plomb fondu. L'anode est en plomb, et se dissout au cours de l'électrolyse en reconstituant continuellement du  $PbCl_2$ . Le "reflux total" est donc assuré constamment. Par cette méthode, la concentration de  $^{35}Cl$  a pu être doublée dans le compartiment anodique après une électrolyse durant 7 jours. La différence de mobilité de  $^{35}Cl$  et  $^{37}Cl$  est trouvée égale à 0.29%. Dans cette technique l'électrolyte peut être aussi du  $ZnCl_2$ ; dans ce cas l'anode est en zinc<sup>36</sup>. De même, pour séparer les isotopes du brome, l'électrolyte utilisé est le bromure de plomb<sup>37</sup>.

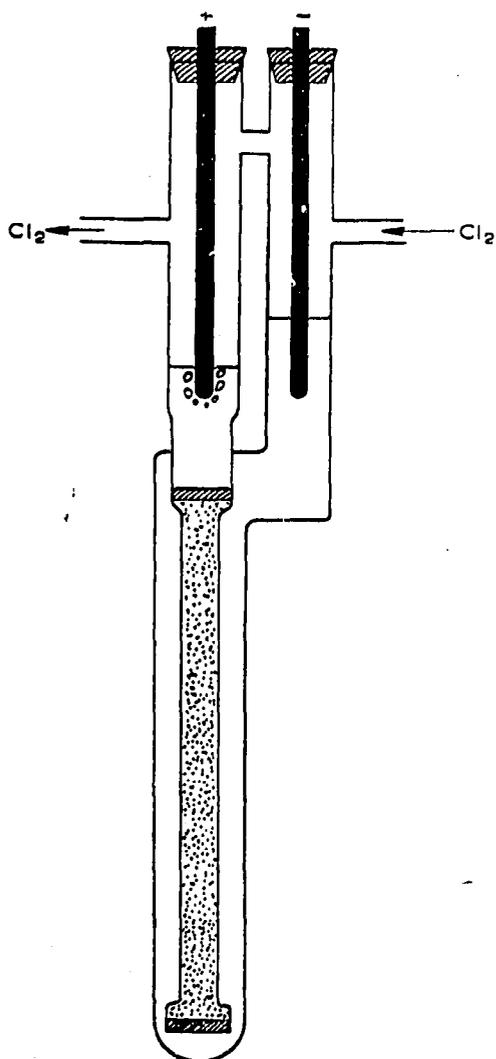


Fig. 10. Électromigration en contre-courant dans des halogénures métalliques fondus.

Dans la séparation des isotopes d'éléments électropositifs, le reflux est assuré par une recombinaison constante du métal qui se dépose à la cathode. Le plus souvent l'électrolyte est un chlorure métallique, et la recombinaison est produite par un

barbotage de  $\text{Cl}_2$  dans le compartiment cathodique. Cette technique a été utilisée pour la séparation des isotopes du lithium<sup>31</sup>, la recombinaison des métaux alcalins étant très aisée. Pour les autres métaux il est avantageux de former une "frontière" avec un second sel entre le tube de séparation et le compartiment cathodique. Par exemple KLEMM, HINTENBERGER ET LUNDEN<sup>38</sup> séparent les isotopes du zinc en électrolysant du  $\text{ZnCl}_2$  fondu, le dépôt de zinc étant évité par une réserve de  $\text{PbCl}_2$  placée entre le tube de séparation et la cathode. Ainsi l'électrolyse ne dépose à la cathode que du plomb métallique. La frontière entre les deux sels  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{PbCl}_2$  reste nette pendant toute l'opération. Cette dernière technique est encore améliorée par l'usage d'une réserve de  $\text{LiCl}$  dans le compartiment cathodique; ainsi le  $\text{Li}$  qui se dépose dans la cathode est constamment recyclé sous forme de  $\text{LiCl}$  par un barbotage de  $\text{Cl}_2$  au voisinage de la cathode. Le cation  $\text{Li}^+$  étant très mobile, la frontière entre le  $\text{LiCl}$  et un second chlorure demeure nette au cours d'une électrolyse même prolongée. Par cette méthode, FLOBÉRG, KLEMM ET LANG<sup>39</sup> ont obtenu une séparation partielle des isotopes de l'argent, en faisant passer un courant continu de 300 mA, dans la chaîne: charbon anodique |  $\text{AgCl}$  fondu |  $\text{LiCl}$  fondu | charbon cathodique +  $\text{Cl}_2$ . Au bout de 50 heures, les rapports  $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$  aux extrémités du tube de séparation différaient d'environ 10%.

La méthode devient alors applicable à d'autres éléments, et a ainsi permis une séparation partielle des isotopes du cuivre<sup>40</sup>, puis de ceux du plomb<sup>41</sup>, par électrolyse prolongée du chlorure correspondant avec une cathode de  $\text{LiCl}$  constamment renouvelé.

L'influence de la nature de l'anion a été étudiée par LUNDEN. Cet auteur trouve que la séparation des isotopes du lithium est plus efficace par l'emploi de  $\text{LiBr}$  fondu. La différence relative de mobilité de  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  est environ deux fois plus grande dans  $\text{LiBr}$  que dans  $\text{LiCl}$ .

Les halogénures métalliques ont généralement un point de fusion élevé ce qui rend difficile le choix des matériaux utilisables pour la construction des tubes de séparation. C'est pourquoi LUNDEN a tenté d'appliquer la technique d'électromigration en contre-courant aux nitrates fondus. Mais il devient alors difficile d'assurer la recombinaison des oxydes métalliques qui se déposent à la cathode. Une recombinaison seulement partielle est obtenue au moyen d'un barbotage de  $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Ces expériences ont permis d'observer une légère séparation des isotopes de  $\text{K}$ <sup>43</sup> et de  $\text{Li}$ <sup>44</sup>.

Les expériences qui précèdent ont permis, en outre, de mesurer la différence relative de mobilité  $\Delta v/v$  d'ions isotopes d'éléments divers. Pour que les résultats numériques soient comparables entre eux, il est préférable d'introduire l'effet de masse,

$$\mu = \frac{\Delta v}{v} / \frac{\Delta M}{M}$$

grandeur qui est indépendante de la différence relative de masse  $\Delta M/M$ . Les résultats des mesures sont rassemblés dans les Tableaux III et IV.

Ces tableaux montrent que l'effet de masse varie: (1) avec la masse atomique de l'élément étudié, et (2) avec la masse atomique de l'élément combiné à celui-ci.

TABLEAU III

EFFET DE MASSE DANS L'ÉLECTROMIGRATION DES MÉTAUX

<i>Isotopes</i>	<i>Milieu fondu</i>	<i>Effet de masse</i>
Li	LiCl	0.14
Li	LiBr	0.26
Li	LiNO <sub>3</sub>	0.05
Zn	ZnCl <sub>2</sub>	0.078
Zn	ZnBr <sub>2</sub>	0.11
K	KNO <sub>3</sub>	0.037
Cu	CuCl	0.080
Ag	AgCl	0.064
Cd	CdCl <sub>2</sub>	0.067
Tl	TlCl	0.040
Pb	PbCl <sub>2</sub>	0.024

TABLEAU IV

EFFET DE MASSE DANS L'ÉLECTROMIGRATION DES HALOGÈNES

<i>Isotopes</i>	<i>Milieu fondu</i>	<i>Effet de masse</i>
Cl	ZnCl <sub>2</sub>	0.043
Cl	TlCl	0.086
Cl	PbCl <sub>2</sub>	0.052
Br	PbBr <sub>2</sub>	0.042

Une théorie cinétique simplifiée, indiquerait que la mobilité est directement proportionnelle à  $1/\sqrt{M}$  et que l'effet de masse est constant pour tous les éléments. Ces résultats expérimentaux montrent qu'une théorie plus complète doit tenir compte des masses relatives des ions isotopes et des particules du solvant. KLEMM a tenté d'expliquer le mécanisme de la migration en attribuant au milieu liquide une structure quasi cristalline. Le déplacement d'un ion se ferait par une succession de "sauts" d'une position à une autre. Mais, pour que les résultats théoriques vérifient l'expérience, KLEMM<sup>45</sup> admet que les sauts peuvent être de deux types: des "sauts spontanés" dont la fréquence dépend des masses relatives des particules migrantes et des molécules du solvant; et des "sauts induits" indépendants de la masse, et provoqués par l'agitation des particules voisines.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> E. GLUECKAUF, K. H. BARKER ET G. P. KITT, *Disc. Faraday Soc.*, 7 (1949) 199.
- <sup>2</sup> S. W. MAYER ET E. R. TOMPKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2866.
- <sup>3</sup> T. I. TAYLOR ET H. C. UREY, *J. Chem. Phys.*, 6 (1938) 429.
- <sup>4</sup> A. K. BREWER, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 365.
- <sup>5</sup> J. H. GROSSE, *Report A. E. C. D.*, No. 2952, 29 Nov. 1950.
- <sup>6</sup> F. MÉNES, E. SAÏTO ET E. ROTH, Communication présentée au Symposium International de Séparation des Isotopes, Amsterdam, Avril 1957.
- <sup>7</sup> R. H. BETTS, W. E. HARRIS ET M. D. STEVENSON, *Canad. J. Chem.*, 34 (1956) 65.
- <sup>8</sup> F. M. SPEDDING, J. E. POWELL ET H. J. SVEE, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1393.
- <sup>9</sup> H. C. UREY ET L. J. GREIFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 321.

- 10 LINDEMANN, *Phil. Mag.*, 38 (1919) 173
- 11 F. W. ASTON, *Mass Spectra and Isotopes*, Edward Arnold and Co., London 1942, p. 33.
- 12 E. GLUECKAUF ET G. P. KITT, Communication présentée au Symposium International de Séparation des Isotopes, Amsterdam, Avril 1957.
- 13 M. CHEMLA ET P. SUE, *Compt. rend.*, 236 (1953) 2397.
- 14 J. KENDALL, *Nature*, 150 (1942) 136.
- 15 M. CHEMLA, Communication présentée au Symposium International de Séparation des Isotopes, Amsterdam, Avril 1957.
- 16 A. BONNIN, M. CHEMLA ET P. SUE, *Compt. rend.*, 241 (1955) 40.
- 17 A. BONNIN, *ibid.*, 244 (1957) 2708.
- 18 A. BONNIN ET M. CHEMLA, *ibid.*, 243 (1956) 1112.
- 19 M. CHEMLA ET A. BONNIN, *ibid.*, 241 (1955) 1288.
- 20 M. CHEMLA, *ibid.*, 242 (1956) 1450.
- 21 C. MANGALO, H. J. ARNIKAR ET M. CHEMLA, *ibid.*, 244 (1957) 2796.
- 22 A. K. BREWER, S. L. MADORSKY ET J. W. WESTHAVER, *Science*, 104 (1946) 156.
- 23 A. K. BREWER, S. L. MADORSKY *et al.*, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 38 (1947) 137.
- 24 S. L. MADORSKY ET S. STRAUS, *ibid.*, 38 (1947) 185.
- 25 S. L. MADORSKY ET S. STRAUS, *ibid.*, 41 (1948) 41.
- 26 S. L. MADORSKY *et al.*, U.S. Patent No. 2,645,610, 14 Juillet 1953.
- 27 E. R. RAMIREZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6237.
- 28 A. KLEMM, *Naturwiss.*, 32 (1944) 69.
- 29 A. KLEMM, *Z. Naturforsch.*, 2a (1947) 9.
- 30 A. KLEMM, H. HINTENBERG ET P. HOERNES, *ibid.*, 2a (1947) 245.
- 31 A. KLEMM, *ibid.*, 6a (1951) 512.
- 32 A. KLEMM, *ibid.*, 7a (1952) 417.
- 33 A. KLEMM, *ibid.*, 1 (1946) 252.
- 34 A. KLEMM ET E. U. MONSE, *ibid.*, 12a (1957) 319.
- 35 A. KLEMM ET A. LUNDEN, *ibid.*, 10a (1955) 282.
- 36 A. LUNDEN ET W. HERZOG, *ibid.*, 11a (1956) 520.
- 37 A. E. CAMERON, W. HERR, W. HERZOG ET A. LUNDEN, *ibid.*, 11a (1956) 203.
- 38 A. KLEMM, H. HINTENBERGER ET A. LUNDEN, *ibid.*, 6a (1951) 489.
- 39 S. FLOBERG, A. KLEMM ET C. LANG, *ibid.*, 8a (1953) 562.
- 40 A. LUNDEN ET E. BERNE, *ibid.*, 9a (1954) 684.
- 41 A. LUNDEN, G. HORLITZ ET P. SIGNER, *ibid.*, 11a (1956) 280.
- 42 A. LUNDEN, *ibid.*, 11a (1956) 590.
- 43 A. LUNDEN, C. REUTERSWARD ET N. G. SJÖBERG, *ibid.*, 10a (1955) 279.
- 44 A. LUNDEN, E. U. MONSE ET N. G. SJÖBERG, *ibid.*, 11a (1956) 75.
- 45 A. KLEMM, *J. Chim. Phys.*, 49 (1952) C 18.

Reçu le 17 septembre 1957