

# SUR LE MARQUAGE DU TRIPHÉNYL-BISMUTH PAR LE RADIO-BISMUTH: ÉTUDE CHROMATOGRAPHIQUE

M. ADLOFF-BACHER ET J. P. ADLOFF

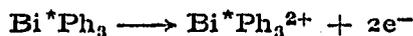
*Centre de Recherches Nucléaires, Département de Chimie Nucléaire,  
Strasbourg-Cronembourg (France)*

(Reçu le 28 octobre 1963)

## INTRODUCTION

Dans un travail précédent<sup>1</sup>, l'analyse chromatographique du mélange  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ - $^{203}\text{HgCl}_2$  avait permis de mettre en évidence le rôle du chlorure de phényl-mercure dans le marquage du diphényl-mercure par  $^{203}\text{Hg}$ . Une analyse similaire intéressante des composés du bismuth s'est avérée nécessaire dans l'étude des conséquences chimiques accompagnant la transmutation d'isotopes du plomb en bismuth, lorsque l'atome de plomb est engagé dans un composé organométallique. Dans ce système, en effet, la présence simultanée de formes organiques, organométalliques et minérales du bismuth n'est pas exclue et il est indispensable de connaître l'importance d'éventuelles réactions d'échange isotopique.

L'échange isotopique du bismuth entre le triphényl-bismuth  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (en abrégé  $\text{BiPh}_3$ ) et le dichlorure de triphényl-bismuth  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$  (ou  $\text{BiPh}_3\text{Cl}_2$ ) a été examiné par NEFEDOV, SINOTOVA ET TRENIN<sup>2</sup> qui ont déterminé l'énergie d'activation de la réaction d'échange (15,9 kcal/mol) et montré que la vitesse de la réaction était du premier ordre par rapport à chacune des espèces en réaction. Considérant  $\text{BiPh}_3$  comme un "pseudoatome" dont  $\text{BiPh}_3\text{Cl}_2$  serait le sel, et admettant la règle de Grimm selon laquelle l'addition de  $n$  radicaux organiques à un atome d'un élément de numéro atomique  $Z$  lui confère les propriétés d'un pseudoatome de propriétés voisines de celles de l'élément  $Z-n$ , ces auteurs concluent à un mécanisme d'échange par transfert d'électrons :



dont le bilan net est :



Ce raisonnement est étayé par la faible valeur de l'énergie d'activation et par les essais négatifs d'échange isotopique entre l'atome de bismuth d'un composé organométallique et des ions  $\text{Bi}^{3+}$ . Cette dernière assertion est cependant sujette à caution : à partir d'une solution homogène, dans un solvant organique, de  $\text{BiPh}_3$  et de  $\text{BiCl}_3$  marqué par  $^{210}\text{Bi}$ , il est possible de séparer après 1 h de contact à la température de 40°, un composé dont le point de fusion et les propriétés sont caractéristiques de  $\text{BiPh}_3$  et qui retient la presque totalité du bismuth radioactif. L'observation de cet

échange isotopique apparent entre un composé organobismuthique et des ions minéraux du métal, nous a incités à examiner les conditions de ce marquage à l'aide de la chromatographie sur papier dont l'emploi s'était déjà révélé fécond dans le précédent travail<sup>1</sup>.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Marquage du triphényl-bismuth par  $^{210}\text{Bi}$  ou  $^{212}\text{Bi}$* 

Le triphényl-bismuth, préparé à partir de chlorure de bismuth et de bromure de phényl-magnésium, est recristallisé dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion soit constant ( $78^\circ$ ).  $\text{BiPh}_3$  est soluble dans l'alcool, le benzène, l'éther, mais décomposé par les acides concentrés ( $N > 1$ ). En solution dans l'éther ou le benzène, il réagit avec le chlorure de bismuth en formant du chlorure de diphenyl-bismuth,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (ou  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$ ) peu stable, qui précipite. Sous l'action du chlore,  $\text{BiPh}_3$  est transformé en  $\text{BiPh}_3\text{Cl}_2$ , dérivé organométallique du bismuth pentavalent.

$\text{BiPh}_3$  est marqué à partir d'une solution homogène de  $\text{BiPh}_3$   $2 \cdot 10^{-2} M$  et  $\text{BiCl}_3$   $2.5 \cdot 10^{-4} M$  marqué par  $^{210}\text{Bi}$  (RaE,  $T = 5 j$ ) dans l'alcool ou dans le mélange alcool-benzène (1:1), à la température de  $40^\circ$ . Des parties aliquantes de la solution sont prélevées à intervalles réguliers; les phases organique et minérale sont séparées par addition soit de benzène et d'acide nitrique très dilué (pour la solution dans l'alcool), soit d'acide nitrique très dilué (solution dans le mélange alcool-benzène). Dans tous les cas,  $\text{BiPh}_3$  est extrait dans le benzène, la solution est lavée avec  $\text{HNO}_3$  très dilué, le solvant est séparé par distillation et  $\text{BiPh}_3$  recristallisé jusqu'à ce que les critères de pureté radiochimique (activité spécifique constante) et chimique (point de fusion  $78^\circ$ ) soient atteints. L'introduction de  $^{210}\text{Bi}$  dans  $\text{BiPh}_3$ , en fonction du temps, est représentée par la courbe de la Fig. 1. Après 1 h, 97 % de l'activité est retenue sous

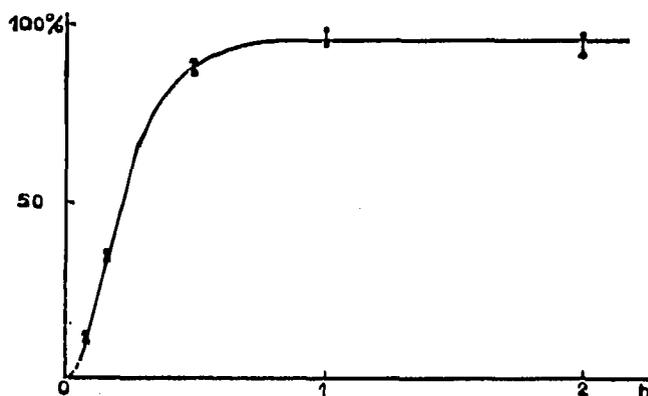


Fig. 1. Fraction de  $^{210}\text{Bi}$  incorporée dans  $\text{BiPh}_3$  en fonction de l'âge d'une solution de  $\text{Bi}(\text{RaE})\text{Cl}_3$   $2.5 \cdot 10^{-4} M$  et de  $\text{BiPh}_3$   $2 \cdot 10^{-2} M$  dans le mélange alcool-benzène.

forme de  $\text{BiPh}_3$ , dans le mélange alcool-benzène. Le marquage est encore plus rapide en solution alcoolique.

Une expérience similaire a été réalisée avec  $^{212}\text{Bi}$  (ThC,  $T = 1 h$ ). A cet effet,  $\text{BiCl}_3$  est marqué par  $^{212}\text{Bi}$  en équilibre de régime avec  $^{212}\text{Pb}$  (ThB,  $T = 10.6 h$ ). La présence de  $^{212}\text{Pb}$ , générateur de  $^{212}\text{Bi}$ , ne gêne en rien la spécificité du marquage de  $\text{BiPh}_3$ , dont l'activité décroît avec la période d'1 h caractéristique de  $^{212}\text{Bi}$  (Fig. 2).

La réalité du marquage de  $\text{BiPh}_3$  (contrairement à un entraînement de bismuth

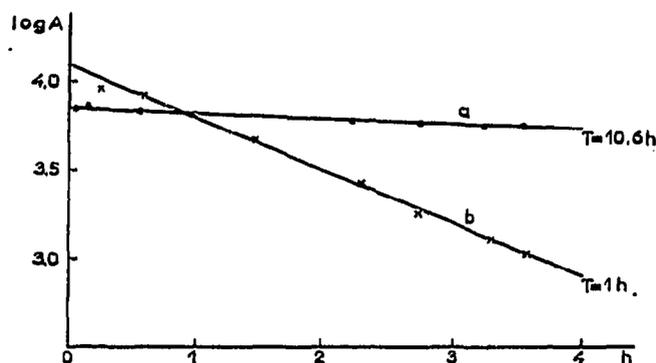


Fig. 2. (a) Évolution de l'activité d'une solution de  $\text{BiCl}_3$  marqué par  $^{212}\text{Bi}$  en équilibre avec  $^{212}\text{Pb}$ . (b) Évolution de l'activité de  $\text{BiPh}_3$  après contact avec la solution précédente.

radioactif par adsorption) prouvée par la constance de l'activité spécifique a encore été vérifiée par la synthèse, à partir de  $\text{BiPh}_3$  marqué, de  $\text{BiPh}_3\text{Cl}_2$  qui a satisfait aux mêmes critères de pureté chimique et radiochimique, ainsi que par chromatographie sur papier (Fig. 3 a et b).

#### Analyse chromatographique

La séparation d'organobismuthiques par chromatographie ascendante sur papier a été étudiée par NEFEDOV ET GRACHEV<sup>3</sup>;  $\text{BiPh}_3$  est élué par le benzène et l'éther de pétrole ( $R_F = 1$ ), pour  $\text{BiPh}_3\text{Cl}_2$ , les valeurs  $R_F$  avec ces solvants sont respectivement 1 et 0.  $\text{BiCl}_3$  n'est entraîné par aucun solvant ( $R_F = 0$ ).

L'analyse chromatographique ascendante sur papier Whatman No. 1 de la solution âgée d'1 h, de  $\text{BiPh}_3$  et  $\text{Bi}^*\text{Cl}_3$  dans le benzène a été effectuée avec deux solvants: le benzène jusqu'à ce que le déplacement du front de l'éluant ait atteint 7 cm,

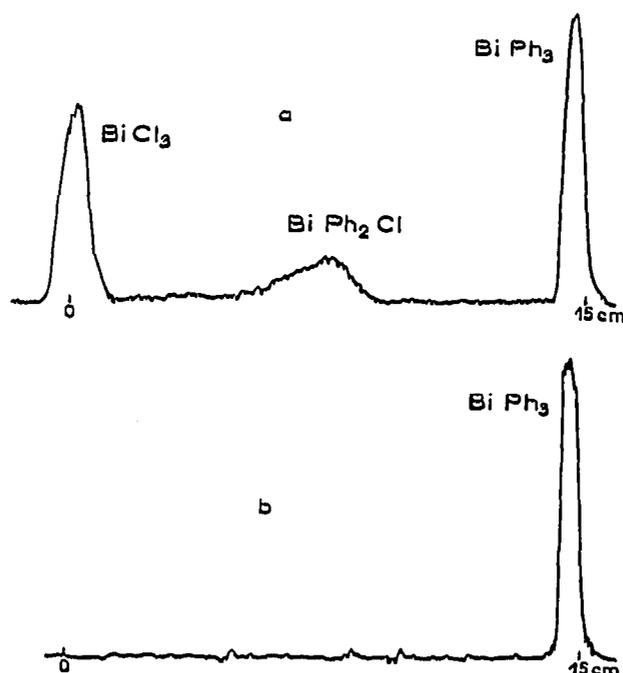


Fig. 3. (a) Analyse radiochromatographique du mélange  $\text{BiPh}_3 + \text{Bi}(\text{RaE})\text{Cl}_3$ . (b) Analyse radiochromatographique après recristallisation de  $\text{BiPh}_3$  marqué par échange avec  $\text{Bi}(\text{RaE})\text{Cl}_3$ .

puis l'éther de pétrole jusqu'à un déplacement total de 15 cm. La mesure de la radioactivité du chromatogramme révèle un pic au point de départ attribué à  $\text{BiCl}_3$ , un pic au front de l'éluant correspondant à  $\text{BiPh}_3$ , ainsi que la présence d'un composé entièrement élué par le benzène, non entraîné par l'éther de pétrole et qui pourrait correspondre à une étape intermédiaire dans le marquage de  $\text{BiPh}_3$  (Fig. 3a).

Dans les conditions expérimentales du marquage, la formation de  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  est possible:



et le composé intermédiaire peut être identifié avec le chlorure de diphényl-bismuth. Effectivement la chromatographie de  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  préparé selon la réaction (1) à partir de  $\text{BiPh}_3$  ou de  $\text{BiCl}_3$  marqués, dévoile non seulement que les conditions d'éluion sont celles de ce composé intermédiaire, mais révèle aussi l'instabilité de  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  qui est décomposé en cours de chromatographie selon la réaction inverse de (1). Ce n'est qu'en solution suffisamment diluée que le pic de  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  est nettement mis en évidence.

Le radiochromatogramme d'un mélange de  $\text{BiPh}_3$  et de  $\text{BiCl}_3$  marqué par  $^{36}\text{Cl}$ , obtenu avec le benzène, présente deux pics correspondant à  $\text{BiCl}_3^*$  ( $R_F = 0$ ) et  $\text{BiPh}_2\text{Cl}^*$  ( $R_F = 1$ ).

Le composé intermédiaire identifié, il est possible de suivre par analyse chromatographique l'évolution de l'activité de  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiPh}_3$  et  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  en fonction de l'âge de la solution. La durée relativement longue de la chromatographie au cours de laquelle peuvent se poursuivre des réactions rend le calcul de la cinétique de la réaction aléatoire. Un exemple de la répartition du radio-bismuth entre les trois formes, en fonction de l'âge de la solution, est représenté sur la Fig. 4. Après un marquage initial

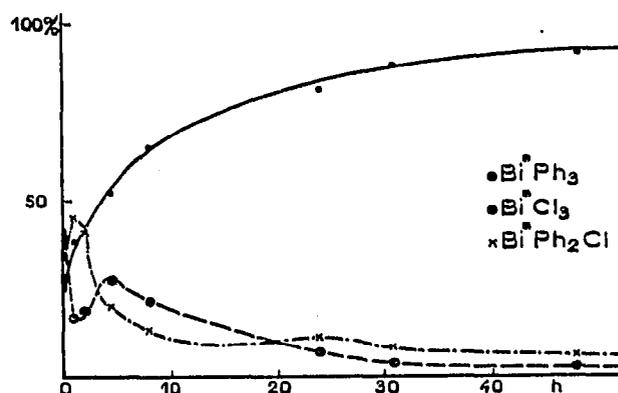
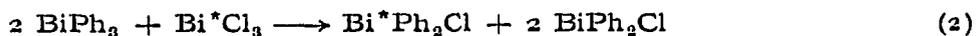


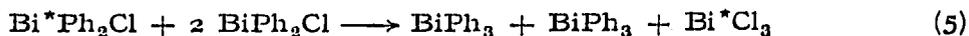
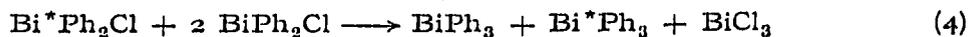
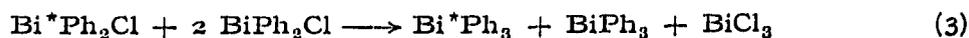
Fig. 4. Répartition du bismuth radioactif en fonction de l'âge d'une solution de  $\text{Bi}(\text{RaE})\text{Cl}_3$   $0.5 \cdot 10^{-3} M$  et  $\text{BiPh}_3$   $2 \cdot 10^{-2} M$  dans le mélange alcool-benzène.

rapide, l'augmentation de l'activité de  $\text{BiPh}_3$  est plus lente et tend régulièrement vers un palier, atteint d'autant plus vite que la température est plus élevée. Les activités de  $\text{BiCl}_3$  et de  $\text{BiPh}_2\text{Cl}$  varient périodiquement et en sens inverse pour atteindre finalement des valeurs très faibles.

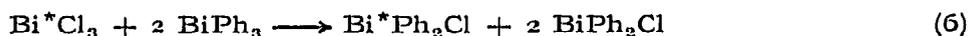
A partir de ces résultats, il est possible de proposer le mécanisme de marquage suivant. Dans une première étape,  $\text{BiPh}_3$  et  $\text{BiCl}_3$  s'additionnent pour former le chlorure de diphényl-bismuth:



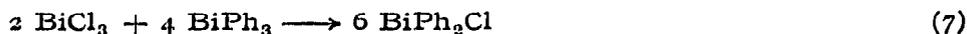
C'est la réaction de formation d'un corps instable dans le milieu expérimental, décomposé par l'alcool selon la réaction inverse au cours de laquelle la répartition du bismuth radioactif se fait statistiquement entre  $\text{BiPh}_3$  et  $\text{BiCl}_3$ :



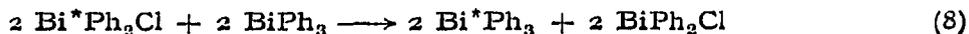
Les réactions (3), (4) et (5) traduisent la diminution de l'activité du chlorure de diphényl-bismuth formé selon (2) et l'augmentation simultanée de celle du triphényl-bismuth et du chlorure de bismuth. La réaction (6) analogue à (2) régénère le chlorure de diphényl-bismuth:



Cependant le radiobismuth passant progressivement dans le triphényl-bismuth, la probabilité de la réaction (7) entre des espèces non marquées s'accroît continuellement au détriment de la réaction (2)



Le bilan des réactions (3) à (7) est un échange isotopique apparent selon:



#### CONCLUSIONS

1. Le triphényl-bismuth est rapidement marqué en système homogène par contact avec du chlorure de radio-bismuth. La réaction est spécifique et permet la séparation de Bi d'autres espèces radioactives (Pb, Hg, Po, Sb).

2. Malgré l'absence de réaction d'échange isotopique entre  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{BiPh}_3$ , en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$  le radio-bismuth se répartit rapidement entre les formes organiques et minérale du bismuth à la suite de réactions chimiques simulant un échange d'atomes de bismuth.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame G. PAULUS pour son aide technique. Mademoiselle Y. QUIRI a préparé les sources de RaE selon la technique mise au point par SHUKLA ET ADLOFF<sup>4</sup>.

#### RÉSUMÉ

Le triphényl-bismuth  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  a été marqué par contact en milieu homogène avec du chlorure de radio-bismuth. L'analyse chromatographique du mélange  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ - $\text{Bi}^*\text{Cl}_3$  a montré que le chlorure de diphényl-bismuth était un composé intermédiaire dans la réaction de marquage.

## SUMMARY

In a homogeneous medium, triphenyl-bismuth,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , is readily labelled by contact with radioactive bismuth chloride. The labelling reaction has been studied by paper chromatographic analysis of the mixture  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-Bi}^*\text{Cl}_3$ ; diphenyl-bismuth chloride was found to be an intermediate species in the reaction.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> M. ADLOFF-BACHER ET J. P. ADLOFF, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 497.
- <sup>2</sup> V. D. NEFEDOV, E. N. SINOTOVA ET V. D. TRENIN, *Radiokhimiya*, 2 (1960) 739.
- <sup>3</sup> V. D. NEFEDOV ET S. A. GRACHEV, *Radiokhimiya*, 4 (1960) 464.
- <sup>4</sup> S. K. SHUKLA ET J. P. ADLOFF, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 501.

*J. Chromatog.*, 15 (1964) 70-75