

Préparation de chlorure de deutérium de teneur isotopique élevée et contrôle de sa pureté

E. BENGSCHE

C. N. R. S., Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences,
11, rue Pierre Curie, Paris V^e — France.

Reçu le 10 mai 1967.

SUMMARY

Hydrochloric acid-d was prepared from heavy water and benzoyl chloride with a yield of 90 % and an isotopic purity nearly identical to that of the initial heavy water. Two problems connected with the above were also studied : a relation between the weight percentage of DCl in the solution and the normality of the latter established, and the dosage conditions of traces of benzoic acid was determined

RÉSUMÉ

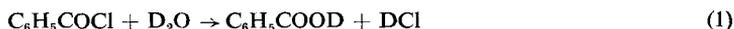
Le chlorure de deutérium a été préparé à partir d'eau lourde et de chlorure de benzoyle avec un rendement de 90 % et une pureté isotopique pratiquement identique à celle de l'eau lourde de départ. Deux problèmes annexes sont traités : une relation est établie entre la teneur en poids de DCl dans la solution et la normalité de celle-ci. Les conditions du dosage de traces d'acide benzoïque dans DCl ont été déterminées.

INTRODUCTION.

Le chlorure de deutérium a été fréquemment préparé, en utilisant différentes méthodes :

- action de l'eau lourde sur divers réactifs : chlorure de benzoyle ^(1, 2), chlorure de thionyle ^(3, 4, 5, 6), trichlorure de phosphore ⁽⁷⁾, pentachlorure de phosphore ^(8, 9), tétrachlorure de silicium ⁽¹⁰⁾, chlorure d'aluminium ⁽¹¹⁾, chlorure de magnésium ⁽¹²⁾ et trichlorure de bore ⁽¹³⁾;
- action de l'acide sulfurique lourd sur le chlorure de sodium ^(14, 15, 16);
- synthèse à partir des éléments ⁽¹⁷⁾.

Nous avons effectué la préparation de DCl à partir d'un mélange équimoléculaire de chlorure de benzoyle et d'eau lourde, selon la réaction suivante :



qui nous a paru susceptible de fournir en quantité importante un composé très pur, et pour laquelle il existe une description détaillée du mode opératoire ^(1, 2). Néanmoins, désirant obtenir des solutions de DCl dans l'eau lourde de pureté chimique et isotopique aussi élevée que possible, nous avons apporté quelques modifications à la méthode décrite par Brown et Groot ⁽³⁾ et Crespy et Katz ⁽²⁾, visant en particulier à contrôler avec précision la collecte du réactif produit. Nous avons aussi étudié un moyen de doser et éventuellement d'éliminer des traces d'acide benzoïque lourd qui peuvent être accidentellement entraînées avec DCl.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1) Préparation de DCl.

Nous avons utilisé l'appareillage présenté figure 1, où tous les raccords sont, dans la partie en contact avec DCl, des rodages sphériques ou coniques. L'installation a été séchée sous vide, puis la surface de la verrerie a été maintenue pendant 12 heures en contact avec de la vapeur d'eau lourde en vue d'échanger les hydroxyles superficiels avant un nouveau séchage sous vide.

Pendant toute la durée de l'addition de D_2O contenue dans le récipient E au chlorure de benzoyle du ballon R, un courant lent d'azote sec, réglé de telle sorte qu'il ne se produise pas de remontées de liquide dans R, B_1 , B_2 , traverse toute l'installation. Si la couleur de l'indicateur du récipient B_2

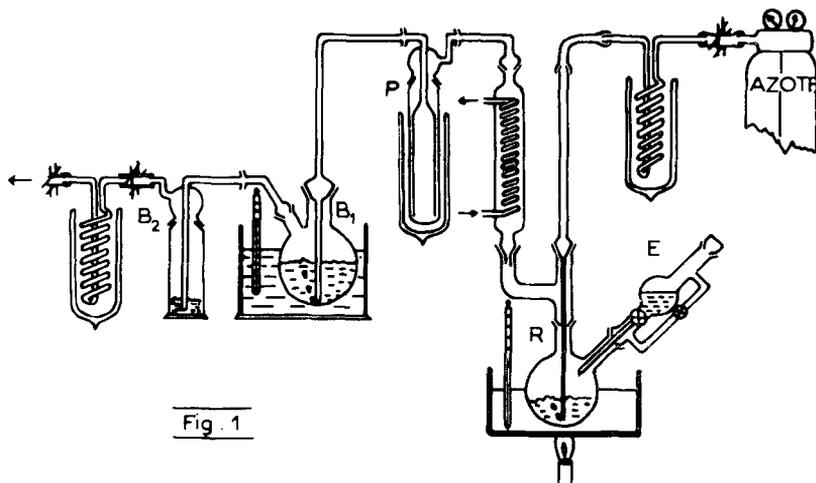
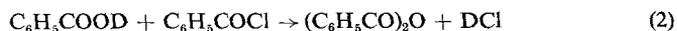


Fig. 1

(rouge de méthyle dans D₂O faiblement alcaline) vire de jaune à rouge, l'absorption de DCl par D₂O dans B₁ n'est pas quantitative, et il faut ralentir l'addition de D₂O. L'ensemble de la réaction, à l'échelle de 2 moles, dure environ 3 heures.

Ainsi qu'il est recommandé par Crespy et Katz ⁽²⁾ le résidu du ballon de réaction R doit être versé, avant sa solidification, dans une solution alcaline.

Nous avons renoncé à libérer une deuxième molécule de DCl par la réaction suivante :



Pour cette réaction, se terminant aux environs de 200 °C au lieu de 120 °C pour la réaction (1), l'entraînement d'acide benzoïque risque d'être plus important.

Nous avons obtenu le chlorure de deutérium en solution dans l'eau lourde avec un rendement moyen de 90 %. La pureté isotopique, mesurée par R. M. N., est pratiquement identique à celle de l'eau lourde de départ (99,7 %).

2) Dosage des solutions de DCl.

Lors du dosage de DCl tel que nous l'avons effectué par acidimétrie (indicateur : rouge de méthyle), on obtient la normalité de la solution de DCl dans l'eau lourde, alors que c'est le pourcentage en poids qu'il est en général nécessaire de connaître (DCl étant stocké en ampoules scellées contenant un poids connu de solution).

L'étude de solutions de DCl de teneurs différentes nous a permis d'établir des relations entre la normalité N, la densité d_4^{25} et le pourcentage en poids p (g DCl par 100 g de la solution).

En remarquant que

$$p = \frac{N \cdot M}{10 d_4^{25}} (\text{solution}) \quad (3)$$

et en portant p en fonction de d_4^{25} (solution), on obtient approximativement une droite qui permet d'établir la relation

$$p = 205,4 [d_4^{25} (\text{solution}) - d_4^{25} (\text{D}_2\text{O})] \quad (4)$$

similaire à la relation classique pour le système HCl/H₂O. On peut en déduire la relation (5) qui permet de connaître, à partir d'un simple dosage acidimétrique, le pourcentage en poids de DCl :

$$p = 113,45 + 10 \sqrt{128,71 + 7,7N} \pm 0,05 \quad (5)$$

Les valeurs obtenues à l'aide de cette expression ne s'écartent pas de plus de 0,05 des valeurs déterminées par acidimétrie et mesure de densité, pour des concentrations en DCl inférieures à 25 %.

3) Dosage de traces d'acide benzoïque dans une solution de DCl.

La détection de l'acide benzoïque, son dosage et son élimination éventuelle utilisent des extractions par l'éther diéthylique.

Coefficient de partage de l'acide benzoïque entre phase étherée et phase aqueuse.

La figure 2 montre, pour le système hydrogéné, la variation du coefficient de partage

$$K(c_1) = \frac{c_1}{c_2} \quad (6)$$

c_1 = mg d'acide benzoïque par cc de phase étherée

c_2 = mg d'acide benzoïque par cc de phase aqueuse,

en fonction de la concentration c_1 , et en fonction de l'acidité dans la phase aqueuse (HCl et DCl n'entrent dans la phase étherée que pour une proportion de 0,5 % environ).

Ces courbes sont établies par dosages acidimétriques des deux phases, en utilisant le mode opératoire décrit ci-dessous pour le dosage de l'acide benzoïque dans les solutions de DCl, et en procédant par corrections successives.

La figure 3 montre le partage de l'acide benzoïque entre phase étherée et phase aqueuse hydrogénée (courbe H₂O de la figure 2) ou deutériée, représenté à l'échelle bilogarithmique. Les points expérimentaux s'alignent sensiblement sur deux droites, qui permettent d'établir les relations suivantes :

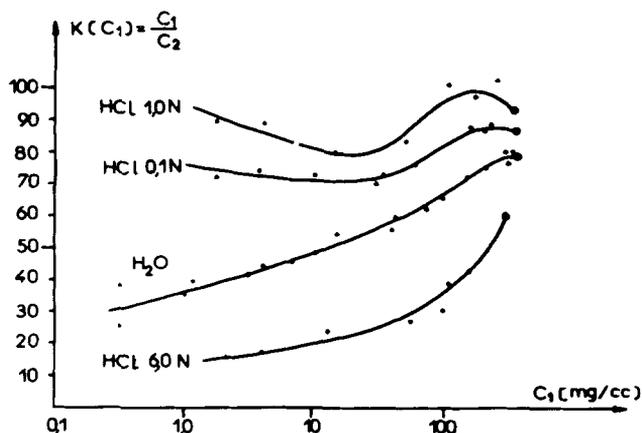


Fig. 2

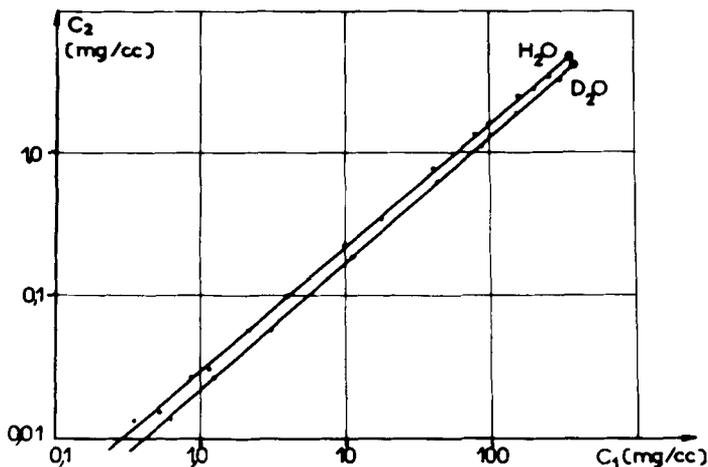


Fig. 3

$$\frac{c_1}{c_2} = 36 \pm 2 \text{ (système hydrogéné)} \quad (7)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 46 \pm 1 \text{ (système deutérié)}$$

Dosage de l'acide benzoïque dans DCl.

La solution à examiner est agitée avec de l'éther diéthylique sec p.p.a. On traite l'extrait étheré plusieurs fois avec la même quantité d'eau ordinaire, préalablement saturée à l'éther et neutralisée.

Après avoir ajouté de nouveau à la phase étherée la même quantité d'eau traitée comme ci-dessus, on titre en maintenant une agitation vive, à l'aide de NaOH 0,05N, jusqu'au virage définitif jaune-bleu de la thymolsulfonéphthaléine ⁽¹⁸⁾.

Pour augmenter la précision, le résultat doit être corrigé en tenant compte du rapport des volumes des deux phases lors de la première extraction. Le résultat doit de plus être multiplié, selon le nombre i d'extractions, par le produit $f_1 \cdot f_2 \dots f_i$ de facteurs

$$f_i = 1 + \frac{1}{K(c_1)_i}$$

$K(c_1)_i$ peut être estimé à partir de la figure 2. Pour le lavage de la phase étherée à l'aide de H₂O, $K(c_1)$ se calcule au moyen de l'expression (7), mise sous la forme suivante :

$$\log K(c_1) = 1,556 + 0,13 \log c_1.$$

RÉFÉRENCES

1. BROWN, H. C. et GROOT, C. — *J. Am. Chem. Soc.*, **64** : 2223 (1942).
2. CRESPIY, H. L. et KATZ, J. J. dans HERBER, R. H., *Inorganic isotopic syntheses*, New York 1962, p. 49-51.
3. KLIT, A. et LANGSETH, A. — *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **176A** : 65 (1936).
4. NEVEL, T. P., DE SALAS, E. et WILSON, C. L. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 1188.
5. HOLMBERG, K. — *Acta Chem. Scand.*, **14** : 1660 (1960).
6. FREEMANN, J. H. et RICHARDS, C. E. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7** : 287 (1958).
7. BRAUNE, H. et ZEHLE, F. — *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **49B** : 247 (1941).
8. SMITS, A. et MULLER, G. J. — *Nature* : **139** : 804 (1937).
9. IVES, D. J. et NETTLETON, M. R. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 1085.
10. CLUSIUS, K. et WOLF, G. — *Z. Naturforsch.*, **2a**, : 495 (1947).
11. POST, B. et HISKEY, C. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73** : 161 (1951).
12. LEWIS, G. N., MAC DONALD, R. T. et SCHUTZ, P. W. — *J. Am. Chem., Soc.*, **56** : 494 (1936).
13. CHATT, J. et DAVIDSON, J. M. — *J. Chem. Soc.*, 1965, 854.
14. SMITS, A., MULLER, G. J. et KROGER, F. A. — *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **28B** : 177 (1937).
15. FRIVOLD, O. E., HASSEL, O. et RUSTAD, S. — *Physik. Z.*, **38** : 191 (1937).
16. HOEGFELDT, E. et BIGELEISEN, F. — *J. Am. Chem. Soc.*, **82** : 15 (1960).
17. BAWN, C. E. et EVANS, A. G. — *Trans. Farad. Soc.*, **31** : 1394 (1935).
18. CLARK, A. B., LUBS, L. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, **40** : 1444 (1918).