

EFFET DU RAYONNEMENT γ DU COBALT-60 SUR LE DIPHENYL-MERCURE ET LE TRIPHENYL-BISMUTH EN SOLUTION DANS LE BENZENE ET LE CHLOROFORME

CHARLES HEITZ ET JEAN-PIERRE ADLOFF

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

(Reçu le 10 janvier, 1964)

INTRODUCTION

Peu de travaux ont été consacrés à l'étude du comportement des composés organométalliques sous l'effet d'une irradiation par des rayonnements γ ou corpusculaires. Ces composés sont pourtant fréquemment utilisés pour séparer des isotopes radioactifs par effet Szilard et Chalmers, et il importe de connaître leur radiorésistance qui détermine le facteur d'enrichissement pouvant être atteint. Par ailleurs il est intéressant de comparer la dégradation radiolytique aux réactions de décomposition thermique et photolytique, génératrices de radicaux libres, qui ont été étudiées principalement pour les composés organomercuriques.

Les principaux résultats de l'irradiation par le rayonnement γ de ^{60}Co du diphenyl-mercure (Ph_2Hg) en solution dans le benzène et le chloroforme ont déjà été décrits¹. Ils ont montré une radiosensibilité élevée des liaisons entre le mercure et les radicaux organiques. Au cours de l'irradiation des solutions dans le *benzène*, le mercure est libéré à l'état métallique Hg^0 . L'analyse des courbes de destruction de Ph_2Hg en fonction de la concentration initiale du soluté a montré l'existence d'un effet direct du rayonnement sur Ph_2Hg pour les concentrations supérieures à $10^{-2} M$; l'effet indirect aux concentrations plus faibles, résulte du transfert de l'énergie absorbée par le solvant aux molécules du soluté. La destruction de Ph_2Hg est accompagnée de la formation de radicaux libres $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ dont près de la moitié dimérisent en diphenyle (pour une concentration initiale $10^{-2} M$); les radicaux restants forment des "polymères" plus élevés qui n'ont pas été identifiés.

Pour une dose suffisamment élevée, l'irradiation de Ph_2Hg en solution dans le *chloroforme* est accompagnée de la formation de chlorure mercurique et le rendement de décomposition est indépendant de la concentration initiale du soluté. La dégradation de Ph_2Hg résulte de l'action des produits radiolytiques du solvant et conduit, dans une première étape, au chlorure de phényl-mercure.

Les composés organiques du mercure sont connus pour leur stabilité attribuée à l'électronégativité du métal (i.e. d'après Pauling); le caractère partiellement covalent et polaire de la liaison C-Hg a pu être mis en évidence². L'électronégativité du bismuth est proche de celle du mercure et la réactivité du triphényl-bismuth (Ph_3Bi) est comparable, dans une certaine mesure, à celle³ de Ph_2Hg . Ph_3Bi irradié dans les mêmes conditions que Ph_2Hg manifeste cependant une résistance à la décomposition radiolytique beaucoup plus grande. Nous nous proposons de décrire dans ce mémoire les

effets du rayonnement γ de ^{60}Co sur Ph_3Bi (composé utilisé par ailleurs pour la préparation de ^{210}Bi par effet Szilard et Chalmers¹) en solution dans le benzène et le chloroforme et de confronter les résultats avec ceux de l'irradiation de Ph_2Hg .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ph_3Bi préparé à partir de chlorure de bismuth et de bromure de phényl-magnésium est recristallisé dans l'alcool. Le point de fusion est 78°C . Certaines expériences ont été réalisées avec Ph_3Bi marqué par ^{210}Bi ($T = 5$ jours), préparé de la même manière à partir de $\text{BiCl}_3 + ^{210}\text{BiCl}_3$. Le produit marqué est purifié jusqu'à ce que l'activité spécifique ait une valeur constante. Les solvants utilisés ont été purifiés par les méthodes usuelles.

Les solutions de Ph_3Bi dans le benzène ou le chloroforme sont dégazées par congélation à la température de l'air liquide, pompage à 10^{-5} mm et réchauffement. Cette succession d'opérations est répétée plusieurs fois. Des échantillons de 2 cm^3 sont mis en ampoules scellées, sous une pression de 10^{-3} mm.

Les irradiations sont effectuées à l'aide d'une source de ^{60}Co de plusieurs milliers de curies; l'intensité de la source, déterminée par la mesure du rendement d'oxydation du sulfate ferreux (dosimètre de Fricke) est de 25×10^{18} eV $\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les doses d'irradiation ont atteint 10^{22} eV $\cdot\text{cm}^{-2}$.

TECHNIQUES ANALYTIQUES

Au cours de l'irradiation des solutions de Ph_3Bi marqué dans le benzène il précipite du bismuth métallique que l'on élimine par centrifugation. La mesure des activités spécifiques des solutions avant et après irradiation permet la détermination de la destruction de Ph_3Bi . Il est tenu compte de la décroissance de l'indicateur radioactif et les mesures sont effectuées dans des conditions telles que le rayonnement de ^{210}Po (émetteur α , $T = 140$ jours) formé par désintégration de ^{210}Bi ne soit pas détecté. Les effets radiolytiques des rayonnements de ^{210}Bi et ^{210}Po sont négligeables dans nos conditions expérimentales.

L'irradiation de solutions de Ph_3Bi dans le benzène en présence de DPPH (diphényl-picryl-hydrazyle), technique courante en chimie sous rayonnement, a permis de déterminer les rendements en radicaux libres $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$. L'analyse de l'hydrogène, du diphényle (Ph_2) et des produits hydrogénés du diphényle (Ph_2H) a été

TABLEAU I
ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DE H_2 , Ph_2 ET Ph_2H FORMÉS PAR
IRRADIATION DE Ph_3Bi DANS LE BENZÈNE

	H_2	Ph_2 et Ph_2H
support	tamis moléculaire	sterchamol
phase stationnaire	—	apiezon 20%
gaz vecteur	N_2	H_2 - N_2
débit de gaz	$20\text{ cm}^3/\text{min}$	$20\text{ cm}^3/\text{min}$
longueur de colonne	2 m	1 m
température	25°C	195 - 200°C
détecteur	catharomètre	ionisation de flamme

effectuée par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions groupées dans le Tableau 1.

Les solutions de Ph_3Bi marqué dans le chloroforme ont été analysées après irradiation par chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1 à la température de 25° C. Deux solvants ont été utilisés: le benzène jusqu'à ce que le déplacement du front de l'éluant ait atteint 7 cm, puis l'éther de pétrole jusqu'à déplacement total de 15 cm. La position des composés du bismuth est repérée par la mesure de leur radioactivité; l'identification est faite par comparaison avec les chromatogrammes de composés purs, marqués par ^{210}Bi .

Les rendements de destruction et de formation sont exprimés en unités G qui expriment le nombre de molécules détruites ou formées par 100 eV d'énergie absorbée.

RÉSULTATS

A) Irradiation de Ph_3Bi en solution dans le benzène

1) Pour une même dose et une même concentration initiale, la destruction de Ph_3Bi est nettement inférieure à celle de Ph_2Hg (Fig. 1 et Tableau 2).

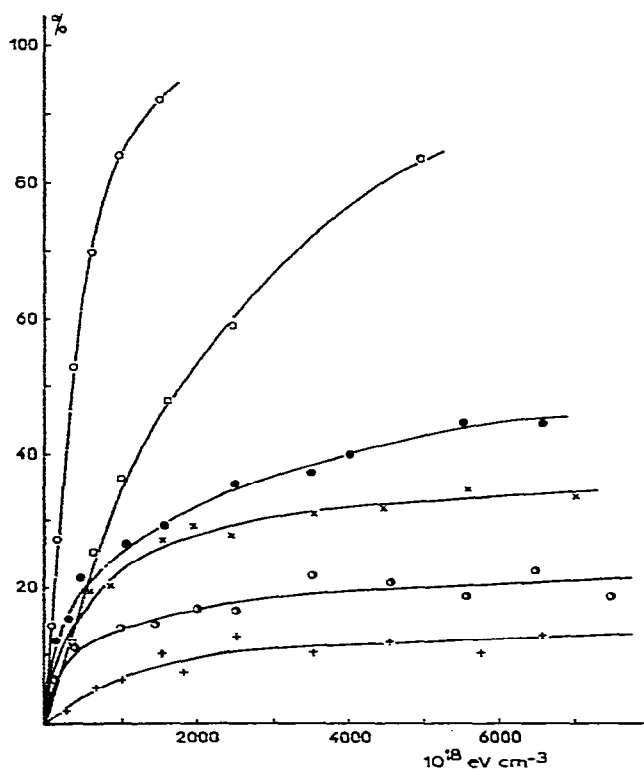


Fig. 1. Radiolyse de Ph_3Bi et Ph_2Hg en solution dans le benzène en fonction de l'énergie absorbée, pour diverses concentrations initiales: Ph_2Hg $10^{-1} M$ O, $10^{-2} M$ □; Ph_3Bi $10^{-1} M$ +, $5 \cdot 10^{-2} M$ ●, $2 \cdot 10^{-2} M$ ×, $10^{-2} M$ ○.

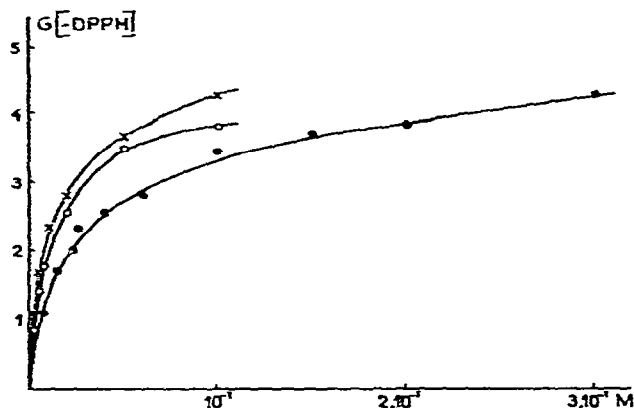


Fig. 2. Rendement en radicaux libres (mesuré par $G(-DPPH)$) en fonction de la concentration du soluté dans le benzène (\times Ph_3Bi , \circ Ph_2Hg) et de la concentration en liaisons carbone-métal \bullet .

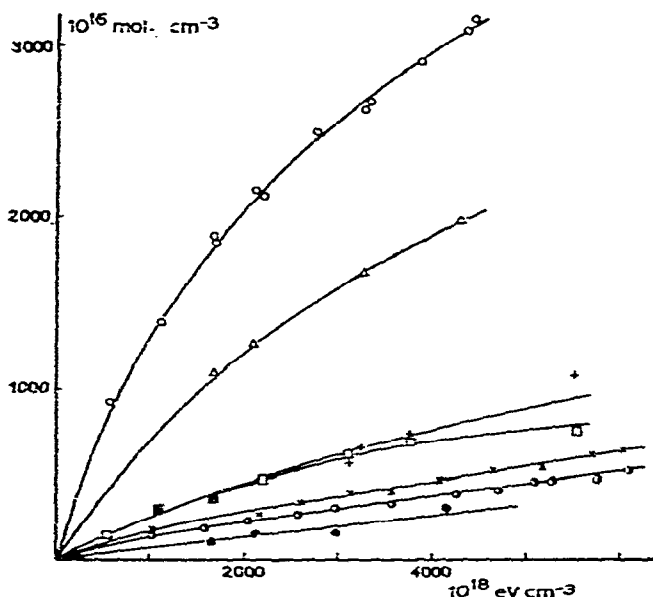


Fig. 3. Formation de diphényle au cours de l'irradiation de Ph_3Bi et Ph_2Hg en solution dans le benzène à diverses concentrations: Ph_2Hg $10^{-1} M$ \circ , $5 \cdot 10^{-2} M$ \triangle ; Ph_3Bi $10^{-1} M$ $+$, $5 \cdot 10^{-2} M$ \square , $2 \cdot 10^{-2} M$ \times , $10^{-2} M$ \bullet , Benzène \circ .

2) La formation de radicaux mesurée par le rendement de disparition $G(-DPPH)$ est, pour une même concentration en soluté, plus forte pour Ph_3Bi . Par contre les valeurs $G(-DPPH)$ de Ph_2Bi et Ph_2Hg se situent sur une même courbe si l'on considère le rendement en radicaux libres en fonction de la concentration en liaison carbone-métal (Fig. 2).

3) Le rendement en hydrogène augmente légèrement avec la concentration initiale en soluté.

Ph_3Bi	0	$10^{-2} M$	$2 \cdot 10^{-2} M$	$10^{-1} M$
$G(H_2)$	0.038	0.047	0.051	0.061

Pour Ph_2Hg , $G(H_2)$ est constant et égal à 0.038, rendement en hydrogène du benzène pur.

4) Le rendement en diphenyle est beaucoup plus faible pour Ph_3Bi (Fig. 3). $G(Ph_2)$ est le même pour Ph_2Hg $10^{-2} M$ et Ph_3Bi $10^{-1} M$. L'effet inverse est observé pour les produits hydrogénés du diphenyle (phénylcyclohexadiène, phénylcyclohexane et phénylcyclohexène) (Fig. 4).

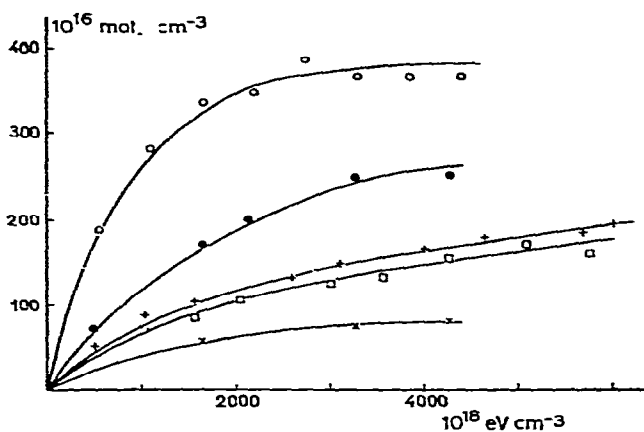


Fig. 4. Formation de produits hydrogénés du diphenyle au cours de l'irradiation de Ph_3Bi et Ph_2Hg en solution dans le benzène à diverses concentrations: Ph_2Hg $10^{-1} M$ \circ , $5 \cdot 10^{-2} M$ \bullet , $10^{-2} M$ \times ; Ph_3Bi $2 \cdot 10^{-2} M$ \div , $10^{-2} M$ \square .

Les rendements initiaux sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2
RENDEMENTS RADIOLYTIQUES INITIAUX (EN UNITÉS G) DE L'IRRADIATION DE
 Ph_3Bi ET Ph_2Hg DANS LE BENZÈNE

	Ph_3Bi		Ph_2Hg	
	$10^{-2} M$	$10^{-1} M$	$10^{-2} M$	$10^{-1} M$
$G(-soluté)$	0.5 \pm 0.05	1.1 \pm 0.1	1.1 \pm 0.05	2.2 \pm 0.1
$G(-DPPH)$	2.34 \pm 0.04	4.3 \pm 0.08	2.2 \pm 0.04	3.4 \pm 0.07
$G(H_2)$	0.047 \pm 0.004	0.061 \pm 0.006	0.038 \pm 0.004	0.038 \pm 0.004
$G(Ph_2)$	0.16 \pm 0.02	0.21 \pm 0.03	0.48 \pm 0.03	1.34 \pm 0.07
$G(Ph_2H)$	0.12 \pm 0.01	—	0.05 \pm 0.005	0.13 \pm 0.01

(B) Irradiation de Ph_3Bi en solution dans le chloroforme (Fig. 5)

La destruction de Ph_3Bi évolue linéairement avec l'énergie absorbée. L'analyse chromatographique révèle trois formes du bismuth: une forme "minérale" BiCl ou

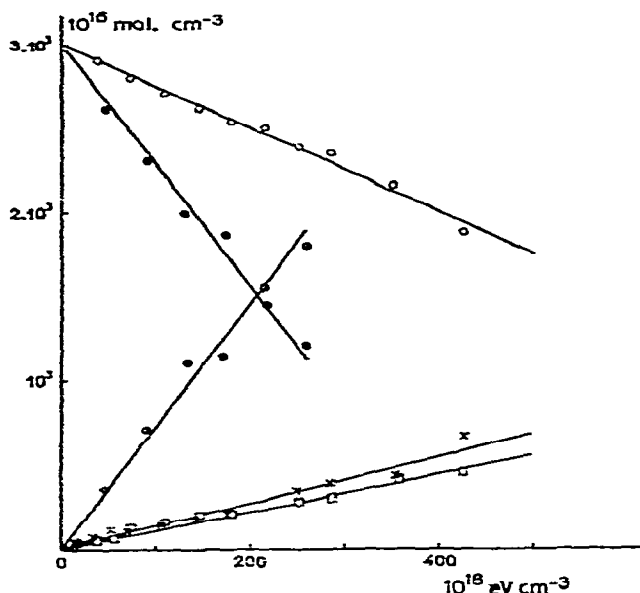


Fig. 5. Radiolyse de Ph_3Bi et Ph_2Hg en solution dans le chloroforme: ○ destruction de Ph_3Bi , ● destruction de Ph_2Hg , × formation de Ph_3BiCl_2 , □ formation de Bi minéral, ● formation de PhHgCl .

BiOCl , le dichlorure de triphénylbismuth Ph_3BiCl_2 et Ph_3Bi dont les R_f ont les valeurs suivantes:

	Benzène	Éther de pétrole
Bi minéral	0	0
Ph_3BiCl_2	1	0
Ph_3Bi	1	1

Dès l'ouverture des ampoules irradiés, il précipite un composé blanc correspondant à la forme minérale.

Les rendements initiaux sont indiqués dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

RENDEMENTS RADIOLYTIQUES INITIAUX (EN UNITÉS G) DE L'IRRADIATION DE Ph_3Bi ET Ph_2Hg DANS LE CHLOROFORME

Ph_3Bi		Ph_2Hg	
$G(-\text{Ph}_3\text{Bi})$	2.51 ± 0.05	$G(-\text{Ph}_2\text{Hg})$	7.3 ± 0.1
$G(\text{Bi minéral})$	1.15 ± 0.02	$G(\text{HgCl}_2)$	0
$G(\text{Ph}_3\text{BiCl}_2)$	1.36 ± 0.02	$G(\text{PhHgCl})$	7.3 ± 0.1

DISCUSSION

L'énergie d'une liaison carbone-métal est approximativement la même dans Ph_3Bi et Ph_2Hg , de l'ordre de 30 kcal/mole. La relation

$$G(-Ph_3Bi) = \frac{2}{3}G(-Ph_2Hg) \quad (1)$$

devrait être vérifiée si l'énergie des liaisons à rompre était le seul facteur déterminant la radiosensibilité.

(A) Irradiation dans le benzène

La relation précédente est à peu près vérifiée dans la limite des erreurs expérimentales pour les concentrations initiales $10^{-1} M$. Le rendement radicalaire exprimé par $G(-DPPH)$, rapporté au nombre de liaisons carbone-métal étant le même pour les deux composés, on devrait avoir en solution $10^{-2} M$

$$G(-Ph_3Bi) = \frac{1}{3}G(-DPPH) . \quad (2)$$

En effet, pour Ph_2Hg l'égalité

$$G(-Ph_2Hg) = \frac{1}{2}G(-DPPH) \quad (2')$$

se trouve bien vérifiée pour cette concentration, où seul intervient l'effet indirect du rayonnement. Si l'on introduit la valeur expérimentale $G(-DPPH) = 2.34$ dans (2) on trouve $G(-Ph_3Bi) = 0.78$, valeur proche de 0.70 que l'on calcule par la relation (1). Il apparaît que le rendement expérimental $G(-Ph_3Bi)$ est inférieur au rendement réel. Or ce rendement, mesuré par la variation de l'activité spécifique avant et après irradiation, exprime en réalité le rendement de *libération* du bismuth; il se trouve diminué si le métal, une fois libéré par effet radiolytique, peut reprendre une forme soluble dans le benzène. Ceci est peu probable pour le mercure qui se comporte en solution comme un gaz rare inerte, mais n'est pas exclu pour le bismuth. Tandis que Hg est essentiellement bivalent dans ses combinaisons organiques, Bi peut former des combinaisons plus variées dans lesquelles la covalence du métal peut être 3 ou 5 (Ph_3Bi , très instable, est connu). Effectivement, après l'ouverture des ampoules irradiées apparaît progressivement un trouble (contenant du radio-bismuth) qui pourrait résulter de la décomposition, sous l'effet de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques, de formes organo-bismuthiques instables.

En raison de l'effet direct du rayonnement, la relation (2) ne peut être considérée pour les solutions de concentration $10^{-1} M$. L'application de l'égalité (1) conduit dans ce cas à $G(-Ph_3Bi) = 1.5$; la capture des radicaux $C_6H_5^{\bullet}$ par le DPPH est incomplète et les égalités (2) et (2') ne sont plus satisfaites.

Les conclusions que l'on peut tirer de la comparaison du sort des radicaux sont moins sûres puisque les "polymères" $(C_6H_5^{\bullet})_n$ pour $n > 2$ n'ont pas été analysés. La dimérisation des radicaux $C_6H_5^{\bullet}$ résulte d'une recombinaison "en cage" analogue à celle des radicaux CH_3^{\bullet} lors de la photolyse du diméthyl-mercure en phase liquide⁵. La faible valeur du rendement en diphényle pour Ph_3Bi doit être compensée par une plus forte proportion de polymères supérieurs avec libération d'hydrogène, comme le prouve le rendement relativement élevé de Ph_2H , et $G(H_2)$ nettement plus élevé que pour le benzène pur.

Les expériences de radiolyse de solutions benzéniques de composés organo-métalliques [composés tétraphénylés de Si, Ge, Sn, Pb (réfs. 6 et 7); Ph_2Hg (réf. 2)] décrites jusqu'à présent ont montré que les rendements des produits de décomposition radiolytique du benzène n'étaient pas affectés par la présence de ces solutés; le transfert d'énergie entre le solvant et le soluté se fait à partir d'un niveau d'excitation du benzène inférieur au niveau entraînant la décomposition⁸. Cette conclusion doit rester valable pour les solutions de Ph_3Bi dont le comportement particulier est attribué au bismuth ou ses combinaisons.

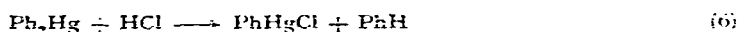
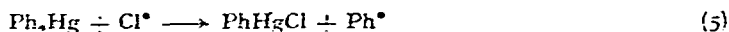
(B) Irradiation dans le chloroforme

Le soluté est attaqué par les produits de radiolyse du chloroforme:



Le rendement $G(\text{HCl})$ du chloroforme irradié à l'état pur et en l'absence d'oxygène est environ 6.3 pour une dose de $10^{20} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{-3}$ (réf. 9).

a) Diphenyl-mercure. Le chlorure de phényl-mercure (mis en évidence par chromatographie) est formé en première étape:



La réaction se poursuit selon



suivie de

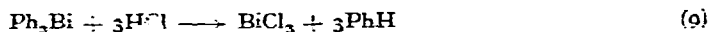


Le chlorure mercurique n'apparaît que pour une dose suffisamment élevée, lorsque la totalité de Ph_2Hg a été transformée. La réaction principale est (6): il est connu que les composés organomercuriques inertes aux acides dilués en solution aqueuse, sont très sensibles à de faibles concentrations en HCl dans de nombreux solvants organiques. Effectivement la comparaison de $G(\text{HCl}) = 6.3$ et $G(-\text{Ph}_2\text{Hg}) = 7.3$ montre que les radicaux (Cl^\bullet , $\cdot\text{CCl}_3$. . .) n'ont qu'un rôle secondaire.

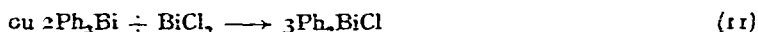
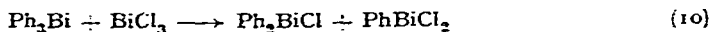
b) Triphényl-bismuth. L'encombrement stérique plus élevé de Bi diminue la probabilité de l'attaque de la liaison carbone-métal. L'égalité (1) n'est pas vérifiée et

$$G(-\text{Ph}_3\text{Bi}) < \frac{2}{3}G(-\text{Ph}_2\text{Hg})$$

Les groupements $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ de Ph_3Bi sont facilement éliminés par les acides:



cette réaction pouvant se faire par les étapes intermédiaires de PhBiCl_2 et Ph_2BiCl qui résultent aussi de



Ces composés sont cependant instables à l'air humide et sont décomposés dès l'ouverture des ampoules irradiées, le bismuth libéré s'ajoutant à celui de la forme "minérale".

L'intervention des radicaux $Cl\cdot$ ne peut plus être négligée. Ph_3Bi additionne facilement le chlore pour conduire au dichlorure de triphénylbismuth, composé stable du bismuth pentavalent :



Dans l'établissement du bilan de destruction de Ph_3Bi , il faut tenir compte de la compétition entre les réactions (4) et (12). D'après (9) et (12)

$$G(-Ph_3Bi) = \frac{1}{2}G(HCl) + G(Ph_3BiCl_2),$$

mais $G(HCl) = 6.3 - 2 G(Ph_3BiCl_2) = 6.3 - 2 \times 1.36 = 3.6$. D'où $G(-Ph_3Bi) = 1.2 + 1.36 = 2.56$ en accord avec la valeur expérimentale 2.51. Le bilan $G(-Ph_3Bi) = G(Ph_3BiCl_2) + G(Bi \text{ minéral}) = 1.15 + 1.36 = 2.51$ est également vérifié expérimentalement.

RÉSUMÉ

On décrit les effets du rayonnement γ de ^{60}Co sur le diphenylmercure et le triphénylbismuth en solution dans le benzène et le chloroforme. La dégradation radiolytique de Ph_2Hg est supérieure à celle de Ph_3Bi . Dans le benzène, elle entraîne la libération du métal et la formation de radicaux libres. La destruction dans le chloroforme résulte de l'attaque du soluté par les produits de décomposition radiolytique du solvant; on met en évidence la formation des dérivés chlorés $PhHgCl$ et Ph_3BiCl_2 .

SUMMARY

The effects of ^{60}Co γ radiation on solutions of diphenylmercury and triphenylbismuth in benzene and chloroform are described. Radiation sensitivity is greater for Ph_2Hg . In benzene, the radiolytic decomposition leads to the metal and free radicals whereas in chloroform organometallic halides $PhHgCl$ and Ph_3BiCl_2 are formed. In the latter case, reaction occurs through the radiolytic products of the solvent.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. HEITZ ET J. P. ADLOFF, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 416.
- 2 K. BRODERSEN ET U. SCHLENKER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 3304.
- 3 H. GILMAN ET H. L. YALE, *Chem. Rev.*, 30 (1942) 281.
- 4 D. S. POPPLEWELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 318.
- 5 R. E. REBBERT ET P. AUSLOOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3086.
- 6 W. CRAMER ET M. BURTON, *Radiation Res.*, 12 (1960) 429.
- 7 M. BURTON, *Z. Elektrochem.*, 64 (1962) 975.
- 8 J. L. KROPP ET M. BURTON, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 1752.
- 9 M. OTTOLENGHI ET G. STEIN, *Radiation Res.*, 14 (1961) 281.