

Harold C. Urey (1893-1981) et la découverte du deutérium

par Józef Hurwic

(Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3)



H. C. Urey.

Le 6 janvier 1981, le grand physico-chimiste américain, Harold Clayton Urey, mourait à La Jolla, en Californie, à l'âge de quatre-vingt-sept ans.

Il naquit, le 29 avril 1893, à Walkerton (Indiana), dans une famille d'enseignant (1). En 1917, il termine ses études en zoologie à la Montana State University. Le contact avec les explosifs, pendant la première guerre mondiale, dirige son intérêt vers la chimie. Il étudie donc cette science à l'University of California où il collabore avec Gilbert Newton Lewis, célèbre thermodynamicien mais connu également par ses travaux sur la valence et les propriétés acido-basiques prévues à partir du comportement des paires électroniques. Après avoir obtenu, en 1923, son doctorat (Ph. D.), Urey passe un an à Copenhague où il participe aux recherches de Niels Bohr sur la structure de l'atome. Ensuite, pendant quelques années (1924-1929), il enseigne à la Johns Hopkins University, à Baltimore. De 1929 à 1945, il travaille à la Columbia University, à New York, où il se consacre au domaine qu'on peut aujourd'hui appeler la chimie des isotopes.

En 1931, le neutron n'était pas encore connu; on pensait que le noyau atomique était composé de protons et d'électrons. Urey s'intéresse à la relation entre le nombre des protons et celui des électrons nucléaires dans les atomes de différents isotopes. En portant le nombre des électrons en abscisses et le nombre des protons en ordonnées, il obtient un diagramme dont la régularité, jusqu'à $A = 36$, lui permet de prédire certains isotopes (2) (C'est en réalité la relation entre le nombre total des nucléons et celui des neutrons).

A partir de ce diagramme, Urey suggère l'existence possible des noyaux inconnus: ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$ et ${}^5\text{He}$. En même temps, R. T. Birge et D. H. Menzel (3), après la découverte par W. F. Giaque et H. L. Johnston (4) des isotopes de l'oxygène, étudiaient la composition isotopique de cet élément, sur la base de la masse atomique. En marge de cette étude, comparant la masse atomique de l'hydrogène, 1,00777, trouvée par les

méthodes chimiques, avec la valeur 1,00756, obtenue par Francis William Aston (5) à l'aide d'un spectrographe de masse de son invention, ils constatent que la différence dépasse notablement l'erreur de la détermination. Ils essayent d'expliquer ce désaccord par la présence possible d'un isotope de l'hydrogène de nombre de masse 2 dans la proportion d'une partie pour 4 500 parties d'hydrogène de nombre de masse 1, et proposent de vérifier cette hypothèse par des recherches spectroscopiques. C'est Urey qui entreprit ces recherches. Afin de détecter les isotopes hypothétiques, il fallait obtenir un échantillon d'hydrogène enrichi en des isotopes lourds. Le calcul théorique des pressions partielles des ${}^1\text{H}_2$, ${}^1\text{H}^2\text{H}$ et ${}^1\text{H}^3\text{H}$, aux basses températures, indique que la concentration en molécules lourdes augmente rapidement dans le résidu liquide au cours de la vaporisation. La distillation fut effectuée par F. G. Brickwedde au Bureau of Standards, à Washington. Il prépara trois échantillons d'hydrogène par vaporisation de grandes quantités d'hydrogène liquide et récupération du gaz provenant de la dernière fraction du dernier centimètre cube. Le premier échantillon gazeux fut obtenu à partir de 6 l de liquide soumis à une vaporisation à la pression atmosphérique. Le deuxième et le troisième échantillons furent recueillis par vaporisation de 4 l sous une pression de quelques millimètres de mercure au-dessus du point triple (13,95 K, 54 mm Hg). Les spectres atomiques de ces échantillons furent étudiés par Urey et son collaborateur G. M. Murphy, à la Columbia University, à l'aide d'un spectrographe. Sur la plaque photographique, après une longue exposition, à côté des raies H_β , H_γ et H_δ de la série de Balmer de l'hydrogène ordinaire (${}^1\text{H}$), se trouvaient ces mêmes raies pour ${}^2\text{H}$, mais très faibles, déplacées vers le violet, dans des positions calculées à l'aide de la mécanique quantique (avec une erreur ne dépassant pas 0,02 Å). On trouva aussi la raie H_α de ${}^2\text{H}$ dans les échantillons II et III. Les déplacements (en Å) de ces quatre raies pour ${}^2\text{H}$ par rapport à ${}^1\text{H}$, dans les trois échantillons préparés et dans l'hydrogène ordinaire, étudié de la même façon, sont rassemblés dans le tableau suivant:

Déplacement	H _α	H _β	H _γ	H _δ
Calculé	1,793	1,326	1,185	1,119
Observé :				
• Hydrogène ordinaire	—	1,346	1,206	1,145
• Échantillon I	—	1,330	1,199	1,103
• Échantillons II et III	1,791	1,313	1,176	1,088

Les raies correspondant à l'isotope de nombre de masse 3 n'ont pas été détectées dans ces conditions expérimentales. (Son existence n'a été mise en évidence qu'en 1934, par Ernest Rutherford et ses collaborateurs, dans une réaction nucléaire.) Pour chacune des quatre raies observées, dans le même échantillon étudié, le rapport d'intensités correspondant à ¹H et ²H, trouvé à l'aide d'un microphotomètre, était presque identique. Pour le deuxième échantillon ce rapport s'avéra égal à 800; pour le troisième entre 500 et 600; pour l'hydrogène non soumis à la distillation, il correspondait, à peu près, à l'abondance relative de deux isotopes suivant l'estimation de Birge et Menzel. (D'après les données d'aujourd'hui, D : H = 6 800.)

C'est ainsi que l'isotope lourd ²H d'hydrogène a été découvert. Cette découverte, annoncée au début décembre 1931, sous forme d'une « Lettre à la Rédaction » envoyée à *The Physical Review* (6), fut exposée, le même mois, à la réunion de l'American Physical Society tenue à La Nouvelle-Orléans (7) et, au début de l'année suivante, décrite en détail (8).

Walker Blackney (9), à Princeton, en utilisant un échantillon du résidu de la distillation fractionnée de l'hydrogène, fourni par Urey, mit en évidence, dans le spectre de masse, l'ion moléculaire (¹H²H)⁺ de masse 3, distinct d'un autre ion de masse 3, bien connu (¹H¹H)⁺. C'était une preuve supplémentaire de l'existence de l'isotope ²H.

Urey a donné à cet isotope le nom de deutérium et a proposé de le désigner simplement par la lettre D sans autres indications.

La tâche suivante, qui se présenta à Urey après la découverte du deutérium, était de le séparer.

Déjà, en 1923, James Kendall et E. D. Crittenden (10), de la même Université, indiquaient la possibilité de séparer les isotopes par électrolyse. Cette méthode convient particulièrement pour le fractionnement des isotopes de l'hydrogène, grâce au rapport 1 : 2 des masses des atomes de ¹H et D. C'est pourquoi, ce procédé fut retenu par Urey pour concentrer, en grandes quantités, le deutérium qu'il avait découvert. En collaboration avec Edward W. Washburn (11), l'électrolyse prolongée de l'eau, dans certaines conditions, fut effectuée au Bureau of Standards. La

composition isotopique de l'hydrogène, provenant du résidu de cette électrolyse, fut étudiée, par la spectroscopie, à la Columbia University. On constata une augmentation notable du rapport : D : ¹H. On a trouvé un enrichissement en D, encore plus important, dans les solutions résiduelles après quelques années d'électrolyse industrielle de l'eau pour la production d'oxygène.

La concentration de l'isotope lourd de l'hydrogène, par électrolyse fractionnée de l'eau, est le résultat de l'addition de deux phénomènes : l'existence d'une petite différence entre les potentiels normaux des deux isotopes et des cinétiques différentes dans la formation et le dégagement, à la cathode, de molécules gazeuses diatomiques. Par conséquent, la teneur de l'électrolyse en D₂O augmente rapidement.

H. S. Taylor, H. Eyring et A. A. Frost (12), en introduisant le facteur de séparation (enrichissement) électrolytique :

$$s = \left(\frac{^1\text{H}}{\text{D}} \right)_{\text{gaz}} / \left(\frac{^1\text{H}}{\text{D}} \right)_{\text{liquide}}$$

où H et D représentent les concentrations correspondantes de deux isotopes dans les phases indiquées, déduisent la formule :

$$\left(\frac{^1\text{H}_0}{^1\text{H}} \right) \left(\frac{\text{D}}{\text{D}_0} \right)^s = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{s-1}$$

exprimant la variation du rapport des concentrations de ces isotopes provoquée par l'électrolyse, où *v* est le volume de l'eau et l'indice « 0 » désigne les valeurs avant l'électrolyse, tandis que les valeurs sans indice correspondent à l'état après l'électrolyse. Pour les électrodes d'argent, de nickel et de platine, les valeurs de *s* sont comprises entre 6 et 8. Il est nécessaire de réduire, par électrolyse, 100 000 fois le volume initial de l'eau ordinaire électrolysée pour que, dans le résidu, l'hydrogène contienne 99 % de D. Le premier chercheur ayant isolé un échantillon d'eau lourde, D₂O, pratiquement pure fut, en 1933, Lewis, ancien maître d'Urey.

Il fallut donc attendre environ vingt ans après la découverte du phénomène d'isotopie pour découvrir le premier isotope lourd de l'élément le plus simple et, en même temps, un des éléments les plus répandus dans la nature. Les difficultés de la découverte du deutérium provenaient de la faiblesse de sa concentration dans l'hydrogène naturel. Cette circonstance a exigé l'utilisation de méthodes expérimentales

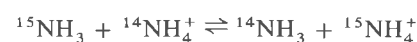
très sensibles de détection. D'autre part, cet isotope se distingue nettement de l'isotope léger, même chimiquement, par le rapport de leurs nombres de masse, tandis que les isotopes des autres éléments possèdent, à l'exception de la stabilité de leurs noyaux atomiques, des propriétés physiques et chimiques très proches et presque identiques. C'est pour cette particularité que, contrairement au principe général, on a attribué aux différents isotopes d'hydrogène des noms et symboles propres. L'importance de la découverte du deutérium était si grande qu'elle a valu à Urey, en 1934, le prix Nobel de chimie.

Après la découverte et la concentration du deutérium, Urey s'occupe de la séparation des isotopes naturels des autres éléments, par différentes méthodes.

Ainsi, Urey et T. Taylor (13) ont été les premiers à fractionner les isotopes du lithium et du potassium par échange d'ions sur une zéolite à Na⁺. Les ions ⁶Li⁺ déplacent plus rapidement que les ions ⁷Li⁺ les ions Na⁺ dans le solide et les ions ⁷Li⁺ sont plus facilement élués par une solution de NaCl. De cette façon, on obtient la fraction de tête enrichie en ⁷Li⁺. Dans le cas du potassium, c'est l'isotope lourd qui se concentre dans la zéolite.

Pour séparer ¹⁵N et ¹³C, qui existent dans la nature dans des proportions très faibles, Urey élabore la méthode de concentration des isotopes par des réactions chimiques d'échange isotopique et l'applique pratiquement (14-16).

Considérons, comme exemple, l'échange isotopique entre l'ammoniac gazeux et la solution aqueuse d'un sel quelconque d'ammonium :



avec la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[^{14}\text{NH}_3][^{15}\text{NH}_4^+]}{[^{15}\text{NH}_3][^{14}\text{NH}_4^+]}$$

Si les isotopes ¹⁴N et ¹⁵N étaient thermodynamiquement équivalents, K serait 1. En réalité, elle est un peu différente de 1. A la température 25 °C, K = 1,034. Alors :

$$\frac{[^{15}\text{NH}_4^+]}{[^{14}\text{NH}_4^+]} \neq \frac{[^{15}\text{NH}_3]}{[^{14}\text{NH}_3]}$$

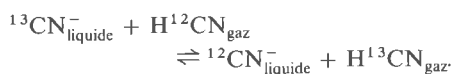
Mais le facteur de séparation :

$$s = \frac{[^{15}\text{NH}_4^+]/[^{14}\text{NH}_4^+]}{[^{15}\text{NH}_3]/[^{14}\text{NH}_3]} = K.$$

Dans l'azote naturel le rapport ¹⁵N/¹⁴N = 1/262. Supposons, qu'avant la réaction, le rapport entre les isotopes, dans les deux espèces, possédait cette valeur. Mais, lorsque l'ammoniac passe dans la solution du sel d'ammonium puis s'en dégage, le rapport ¹⁵N/¹⁴N, dans le sel, augmente 1,034 fois. Par répétition de

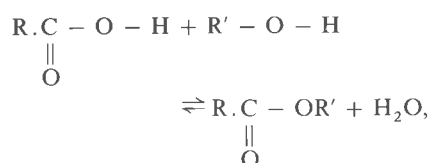
l'opération, on peut obtenir un enrichissement important d'azote en isotope ^{15}N . Urey réalisa lui-même ce processus (17).

Pour enrichir le carbone en ^{13}C , Urey et ses collaborateurs (18, 19) utilisèrent, entre autres, la réaction suivante d'échange isotopique :

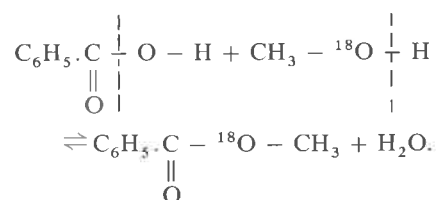


Ces travaux ont permis à Rudolf Schoenheimer d'introduire les traceurs isotopiques dans la recherche biochimique.

Urey, lui-même, utilise les atomes marqués pour éclaircir le mécanisme de différentes réactions chimiques. Dans cet article, nous nous limitons à une seule réaction : l'estérification des acides carboxyliques. Cette réaction, connue depuis longtemps, peut être décrite par l'équation de bilan :



Le résultat global ne permet pas de savoir si la rupture de la liaison O - H a lieu dans le groupement carboxylique (où l'atome H serait remplacé par le groupement R' de l'alcool), ou si la liaison O - H de l'alcool subit la rupture (coupure acide), l'atome d'hydrogène étant substitué par l'acyle de l'acide. Urey et son collaborateur, Irwing Roberts (20), en 1938, ont étudié l'interaction entre un acide carboxylique, aromatique, notamment l'acide benzoïque, et le méthanol. Ils ont fait agir l'acide ordinaire sur l'alcool enrichi en alcool marqué par ^{18}O et ils ont retrouvé de l'oxygène lourd dans l'ester. Ce résultat démontre le mécanisme suivant :



De la même façon, on a montré que, dans le cas des alcools secondaires, la coupure de la molécule est aussi acide, tandis que les alcools tertiaires subissent, dans l'estérification, la coupure basique.

Pendant la seconde guerre mondiale, Urey applique la séparation des isotopes en vue de la construction de la bombe nucléaire. Il dirige, notamment, une partie du Manhattan Project : étudier la séparation de ^{235}U , fissile, de ^{238}U en masse abondante, la concentration industrielle de l'eau lourde comme modérateur dans la réaction de fission, la séparation des isotopes du bore pour l'absorption des neutrons lents. Mais, après l'utilisation, en 1945, des bombes nucléaires sur Hiroshima et Nagasaki, Urey

rejoint le camp des adversaires de l'arme nucléaire. Pourtant, l'ironie de la destinée veut que ce soit le deutérium, qu'il a découvert, qui serve pour la construction de la bombe à hydrogène, encore plus horrible.

Après la guerre, en 1945, Urey rejoint l'University of Chicago et, en 1958, devient professeur titulaire à l'University of California, à La Jolla, où il restera jusqu'à la fin de sa carrière.

Dans la période d'après-guerre, il applique les recherches isotopiques aux études géochimiques qui, comme il le déclare, ne peuvent pas être utilisées à des fins destructrices. Il propose, notamment, d'étudier la composition isotopique de l'oxygène dans les roches calcaires pour déterminer la température de l'eau marine à l'époque de leur sédimentation carbonatée (21). Il suppose qu'entre les carbonates, formés par l'accumulation de débris de coquilles et de tests, et l'eau marine a eu lieu l'échange isotopique suivant l'équation :



Par conséquent, le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ augmente dans le carbonate et diminue dans l'eau. Cette variation de la composition isotopique dépend de la température à laquelle cette réaction s'est déroulée. Les déterminations effectuées par Urey et ses collaborateurs (22) fournirent ainsi des renseignements concernant les conditions climatiques des temps reculés.

Les recherches sur l'histoire des changements de températures de la Terre au cours des âges géologiques conduisent Urey vers les questions de l'origine de la vie. Il émet l'hypothèse, qu'au début, l'atmosphère de notre planète était, comme l'est aujourd'hui celle de Jupiter, réductrice, riche en hydrogène, ammoniac, méthane. Son élève, Stanley Lloyd Miller, a démontré expérimentalement que ces substances, sous l'action du rayonnement ultraviolet, entrent en réaction avec la vapeur d'eau en donnant des produits nécessaires à la formation de la matière vivante.

Dans ses travaux cosmochimiques, Urey s'intéresse à la composition des météorites (23-25). Selon son hypothèse, ils représentent les débris des collisions entre les astéroïdes, petites planètes dont les orbites sont situées entre celles de Mars et de Jupiter. Urey distingue, parmi les météorites pierreuses, celles produites au centre de telles collisions, dans la zone de haute température, et celles qui sont des fragments périphériques.

Pour expliquer l'abondance relative de différents nucléides, observée dans la nature, Urey avec H. E. Suess (26), a élaboré une théorie sur la genèse des éléments chimiques dans le Soleil et dans les autres étoiles.

Grâce à tous ces travaux, Urey est, en 1958, reçu à la Branche des Sciences de l'Espace de la National Academy of Sciences of the United States of America.

Après la mission « Apollo 11 », en 1969, il étudie les premiers échantillons des roches lunaires rapportés sur la Terre par les astronautes américains, N. Armstrong et E. Aldrin.

Les recherches de Harold Clayton Urey couvrent donc un vaste domaine, allant de l'entropie des gaz à la cosmochimie, en passant par une énorme contribution dans la chimie des isotopes.

Bibliographie

- (1) Les données biographiques proviennent de : Isaac Asimov's « Biographical Encyclopedia of Science and Technology », Avon Books, New York, 1976.
- (2) H. C. Urey, *J. amer. chem. Soc.*, 1931, **53**, 2872.
- (3) R. T. Birge et D. H. Menzel, *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 1669.
- (4) W. F. Giaque et H. L. Johnston, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 1436, 3528.
- (5) F. W. Aston, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1927, **A 115**, 487.
- (6) H. C. Urey, F. G. Brickwedde et G. M. Murphy, *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 164.
- (7) H. C. Urey, F. G. Brickwedde et G. M. Murphy, *Bull. amer. phys. Soc.*, New Orleans Meeting, December 1931; *Phys. Rev.*, 1932, **39**, 864.
- (8) H. C. Urey, F. G. Brickwedde et G. M. Murphy, *Ibid.*, 1932, **40**, 1.
- (9) W. Bleakney, *Ibid.*, 1932, **39**, 536, **41**, 32.
- (10) J. Kendall et E. D. Crittenden, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1923, **9**, 75.
- (11) E. W. Washburn et H. C. Urey, *Ibid.*, 1932, **18**, 496.
- (12) H. S. Taylor, H. Eyring et A. A. Frost, *J. chem. Phys.*, 1933, **1**, 1823.
- (13) T. Taylor et H. C. Urey, *Ibid.*, 1938, **6**, 429.
- (14) H. C. Urey et D. Rittenberg, *Ibid.*, 1933, **1**, 137.
- (15) H. C. Urey et L. J. Greiff, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 321.
- (16) H. C. Urey, *J. chem. Soc.*, 1947, p. 562.
- (17) H. G. Thode et H. C. Urey, *J. chem. Phys.*, 1939, **7**, 34.
- (18) I. Roberts, H. G. Thode et H. C. Urey, *Ibid.*, 1939, **7**, 137.
- (19) C. A. Hutchinson, D. W. Stewart et H. C. Urey, *Ibid.*, 1940, **8**, 532.
- (20) I. Roberts et H. C. Urey, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 2391.
- (21) H. C. Urey, *Science*, 1948, **108**, 489.
- (22) H. C. Urey, H. A. Lowenstam, S. Epstein et C. R. McKinney, *Bull. Soc. Geol. Amer.*, 1951, **62**, 398.
- (23) H. C. Urey, *The Planets*, Yale University Press, New Haven, 1952.
- (24) H. C. Urey, *Geochim. Acta*, 1952, **2**, 269.
- (25) H. C. Urey et H. Craig, *Ibid.*, 1953, **4**, 36.
- (26) H. E. Suess et H. C. Urey, *Rev. mod. Phys.*, 1956, **28**, 53.