

78. Effets physico-chimiques accompagnant les réactions nucléaires dans les solides finement divisés exposés aux neutrons¹⁾

par Pierre Jordan.

(1 II 51)

Lorsqu'une substance est exposée à un flux de neutrons, il peut se former, selon sa composition, une ou plusieurs espèces radioactives. Si la réaction nucléaire est engendrée par des neutrons rapides et que la substance irradiée se trouve à l'état solide très divisé, une fraction relativement importante des atomes radioactifs produits franchissent la surface des grains et participent à divers effets physicochimiques. Ils se laissent notamment concentrer sous une forme impondérable dans une autre phase constituée de préférence par un liquide.

1^o Effets conditionnant l'extraction des radioéléments.

Les atomes participant à une réaction nucléaire subissent un recul dont l'énergie peut varier de 10^{-6} à 10^3 eV et sont ainsi projetés à travers le réseau de la substance mère à une distance allant de une à plus de mille couches atomiques. Ils perdent en même temps des électrons, qu'ils recouvrent en tout ou en partie vers la fin de leur course, selon leurs propriétés chimiques et celles du milieu. Dans le cas des réactions (n, γ) et $(n, 2n)$, cette ionisation peut conduire l'isotope radioactif à un état chimique différent de celui dans lequel se trouve l'élément soumis à l'irradiation (effet *Szilard*).

Les atomes radioactifs qu'il est possible de séparer du solide sans le dissoudre sont ceux dont la trajectoire se termine en un point accessible à l'action d'un agent d'extraction étranger, à la surface des grains irradiés ou dans les couches atomiques immédiatement sous-jacentes. Signalons à ce propos l'élégant procédé d'enrichissement employé par *Bleuler* et *Ziunti*²⁾, dont le principe consiste à intercepter, par un liquide qui baigne la poudre pendant l'irradiation, tous les atomes expulsés des grains par suite de leur recul, et qui, en l'absence de liquide, auraient pénétré dans un grain voisin en échappant ainsi à l'extraction.

L'expérience montra que l'extraction des radioéléments au moyen d'un liquide est encore subordonnée à d'autres facteurs constitués principalement par des effets d'adsorption d'une part et par des effets de recristallisation et d'échange d'autre part.

¹⁾ Extrait de la thèse No. 1942 EPF Zurich, à paraître prochainement.

²⁾ *Helv. Phys. Acta* **20**, 195 (1947).

Les effets d'adsorption jouent un rôle important du fait que les radioéléments à extraire se trouvent à une concentration extrêmement faible et que le solide irradié constituant l'adsorbant est toujours présent en quantité relativement très grande. Les facteurs déterminants au point de vue de l'adsorption sont la structure superficielle du solide irradié, la nature du liquide et la solubilité du radioélément dans celui-ci. Ce dernier point se révéla essentiel, et une extraction de l'activité ne fut observée que dans les cas où le radioélément était soluble dans le liquide utilisé.

L'influence de l'adsorption put être déterminée d'une manière simple en observant la décroissance de l'activité spécifique du liquide servant à l'extraction du solide irradié: ce dernier était traité sur filtre par des petites quantités successives de liquide dont l'activité était mesurée séparément, chaque quantité étant repassée une fois ou deux à travers la préparation de manière que l'activité pût se mettre en équilibre entre les deux phases. La diminution de la concentration radioactive d'une quantité de liquide à la suivante au cours d'un tel essai peut être évaluée en considérant les deux cas limites suivants: a) il ne se manifeste aucune adsorption; b) le radioélément est en équilibre d'adsorption entre la substance irradiée et le solvant. Le calcul montre¹⁾ que, dans le premier cas, l'activité décroît rapidement d'un filtrat au suivant comme les termes d'une progression géométrique, et que, dans le second, l'activité entraînée chaque fois est beaucoup plus faibles, mais diminue très lentement d'une extraction à la suivante. On peut ainsi facilement établir si une adsorption se manifeste ou non d'après l'aspect d'une courbe d'extraction. L'analyse d'une telle courbe permet même de déterminer les constantes empiriques intervenant dans l'équation choisie pour traduire les caractéristiques d'adsorption du système considéré.

Le rôle de la solubilité du radioélément dans le liquide d'extraction peut être illustré par l'exemple suivant: de l'oxyde de zinc fut irradié sous forme d'une bouillie aqueuse légèrement acide (pH 5—6). Aucune trace d'activité de Cu^{66} formé selon la réaction (n,p) n'apparut dans le filtrat après séparation des phases. Quelques mg d'ammoniaque ou de sel de *Seignette* suffirent pour solubiliser le cuivre à l'état de complexe et entraîner une fraction notable de son activité.

Les courbes d'extraction obtenues expérimentalement présentaient généralement un caractère intermédiaire qui les situait entre les deux cas extrêmes envisagés plus haut. Comme les substances à irradiier étaient choisies parmi celles qui avaient les propriétés adsorbantes les plus faibles, une adsorption n'apparut qu'après un certain nombre d'extractions.

La figure 1 se rapporte à l'extraction du radiomanganèse bivalent formé par effet *Szilard* lors de l'irradiation de 65 g de bioxyde de manganèse (pyrolusite); chaque extraction partielle fut effectuée avec 80 cm³ d'acide acétique 0,1-n. L'expérience montra que

¹⁾ Thèse *Jordan* citée, § 10.

l'équilibre s'établit rapidement entre le solide et le solvant, et il fut en général suffisant de faire passer chaque quantité de liquide deux fois à travers la substance irradiée. Les 2 points de la figure 1 situés au-dessus de la courbe se rapportent aux extractions 2 et 3 et représentent les activités extraites au cours de chacune des premières filtrations.

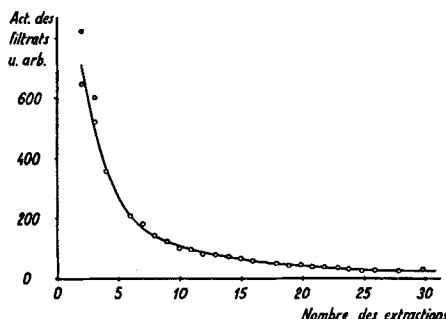


Fig. 1.

La vérification expérimentale du calcul de l'activité adsorbée qui est susceptible d'être extraite fut effectuée de la manière suivante: une préparation irradiée de MnO_2 fut extraite une dizaine de fois avec de l'eau et l'activité encore extrayable calculée sur la base de l'équation de *Freundlich* après en avoir déterminé les constantes d'après l'allure de la courbe relative aux dix premières extractions. L'oxyde fut alors extrait avec une solution assez concentrée de sel manganéux qui élimina les effets de l'adsorption et entraîna d'un coup le reste de l'activité extrayable. Les deux valeurs furent trouvées en bon accord.

Effets de recristallisation et d'échange.

La surface des substances irradiées n'est généralement pas à son état structuré le plus stable. Lorsque le solide est légèrement soluble dans le liquide considéré, la surface de celui-ci se modifie par dissolutions et recristallisations locales, d'où un transport de matière auquel participent les atomes radioactifs qui étaient occlus dans les régions cristallines en question. Une modification beaucoup plus profonde de la structure superficielle se produit lorsqu'un corps susceptible d'entrer en échange avec la substance irradiée est présent dans la phase liquide du système. Ces phénomènes de transport peuvent avoir un effet négatif ou positif sur l'extraction de l'activité, suivant les propriétés chimiques et cristallographiques de la substance mère et du radioélément et selon la nature du solvant, comme le montrent les expériences relatives au comportement des systèmes Cu^{1+} — ZnO et Mn^{1+} — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formés par irradiation des oxydes de zinc et de fer. Dans le premier cas, la participation de l'oxyde de zinc à des effets de transport diminua l'extraction du radio cuivre, tandis que dans le second, les mêmes effets entraînèrent une élimination massive du radiomanganèse occlus dans l'hydroxyde de fer¹). Un radioélément peut même, dans un cas analogue au second, servir d'indicateur d'échange bien qu'il ne soit pas un isotope de l'élément échangeant.

¹⁾ Pour les détails expérimentaux voir thèse *Jordan* citée, § 10 B.

Signalons en passant que des réactions d'échange nous paraissent susceptibles, dans certains conditions, de produire un effet analogue à une réaction catalytique, et qui peut se traduire, par exemple, par l'élimination de la passivité manifestée par un solide. Nous avons relevé un indice de ce genre en attaquant deux cylindres de zinc pur coulé avec deux solutions de HCl dont l'une contenait un sel de zinc. Le cylindre plongeant dans cette dernière fut immédiatement attaqué sur toute sa surface tandis que l'autre n'entra en réaction qu'au bout de plusieurs minutes et d'une manière sporadique.

2^o *Calcul et mesure de l'activité extrayable.*

L'activité extrayable d'une poudre irradiée à l'état mouillé provient des atomes compris dans la couche située à la surface des grains et dont l'épaisseur est déterminée par la longueur des trajectoires de recul. En faisant abstraction des effets secondaires de surface, le calcul du taux d'extraction revient donc à évaluer la fraction des atomes de recul dont les trajectoires franchissent la surface des grains du solide irradié; il se décompose comme suit:

A. Détermination d'une grandeur que nous appellerons parcours moyen des atomes et dont la définition ressort du calcul dont elle fait l'objet.

B. Détermination d'une grandeur dépendant de la forme des grains de la substance irradiée et liée d'une manière simple au rapport surface/volume de ces grains.

A. *Parcours moyen des atomes.*

Le problème est le suivant: les atomes de la substance irradiée sont soumis à un flux de neutrons présentant un spectre d'énergies continu allant de 1 à 15 MeV. Chaque atome activé subit un recul et parcourt une trajectoire dont la longueur et la direction dépendent de l'énergie du neutron impliqué dans la réaction et des conditions de la collision nucléaire. Il s'agit de déterminer la valeur moyenne des longueurs de ces trajectoires tout en tenant compte de leur distribution spatiale.

Le calcul, dans les détails duquel nous ne pouvons entrer ici¹⁾, montre qu'en ce qui concerne le rendement de l'extraction des atomes radioactifs, l'ensemble des trajectoires de recul peut être assimilé à un faisceau parallèle composé de particules ayant toutes un même parcours égal à une valeur moyenne R . Dans le cas du carborundum SiC, le calcul donna pour le parcours moyen des atomes d'aluminium formés la valeur de $0,67 \cdot 10^{-3}$ mm.

¹⁾ Cf. thèse *Jordan* citée, § 11.

B. Dimensions et forme des particules.

Nous avons indiqué que les trajectoires de recul pouvaient être considérées comme étant toutes parallèles à la direction d'incidence des neutrons. Avec cette hypothèse simplificatrice, on voit immédiatement que les atomes extrayables d'un grain irradié sont contenus dans un volume égal au produit par R de la surface délimitée par la projection du contour du grain sur un plan perpendiculaire aux trajectoires, et que la fraction extraite de l'activité est égale au quotient du volume en question par le volume total du grain. La suite du calcul consista à évaluer la moyenne des projections d'un grain dans toutes les positions possibles de ce dernier par rapport au plan de projection, puis à déterminer l'activité moyenne extrayable de ce grain dans les conditions indiquées. Il ne resta plus qu'à étendre ce calcul à l'ensemble des grains de la préparation pour obtenir le taux d'extraction A.

Les dimensions des particules furent déterminées au microscope et par mesure de leur vitesse de sédimentation. Nous reproduisons au tableau I les valeurs relatives au carborundum; elles apparaissent sur la figure 2 en compagnie des résultats expérimentaux correspondants.

Tableau I.

SiC	180	400	600	800	1000
$\sqrt{\bar{F}} 10^{-3} \text{ mm}$	114	42	17,3	11,2	5,7
$\bar{V} 10^{-8} \text{ mm}^3$	$740 \cdot 10^3$	$37,1 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	705	94
A %	1,17	3,2	7,8	11,9	23,6

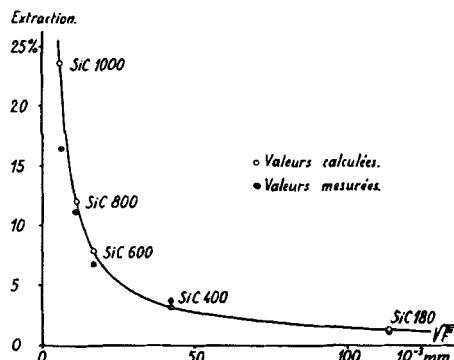


Fig. 2.

A la première ligne figurent les nombres désignant les échantillons de carborundum. A la 2ème ligne, la racine carrée de la moyenne des projections dans toutes les positions possibles d'un «grain moyen» caractéristique de chaque fraction; cette grandeur est une mesure des dimensions linéaires des grains. A la 3ème ligne, le volume des «grains moyens» en question. A la 4ème ligne, le taux d'extraction attendu.

La détermination expérimentale du taux d'extraction de l'activité formée dans un solide irradié consista à mesurer dans des conditions comparables l'activité extraite et l'activité totale engendrée dans le solide. Son exécution différa d'un cas à l'autre selon qu'il était possible ou non de dissoudre une partie du solide dans un solvant approprié dans le délai imposé par la période du radioélément formé. Lorsque cette dissolution n'était pas réalisable, le solide fut suspendu dans un liquide suffisamment visqueux pour éviter une sédimentation pendant la mesure.

Dans le cas du carborundum, chaque fraction fut homogénéisée par une quinzaine de sédimentations dans l'eau. Les mesures de taux d'extraction furent effectuées comme suit: la préparation, d'un poids de 50 à 70 g, immergée dans une même quantité d'eau était exposée 10 minutes aux neutrons du tensateur de l'Institut. Les opérations qui suivaient devaient être conduites rapidement, car l'activité engendrée était celle de ^{28}Al dont la période n'est que de 2,30 minutes. Après l'irradiation, la suspension était additionnée de quelques mg d'un sel d'aluminium, puis bien brassée et filtrée, sur quoi l'activité du filtrat était immédiatement mesurée. La comparaison des activités extraites des différentes préparations fut effectuée en tenant compte des quantités de liquide retenues par les poudres lors des filtrations et en considérant l'efficacité relative de chaque irradiation, mesurée par l'activité induite dans une lame de quartz placée au fond du récipient irradié. Les valeurs relatives ainsi obtenues pour l'activité des filtrats permirent de calculer les taux d'extraction après avoir évalué l'activité totale formée dans les préparations. Cette mesure ne fut entreprise que dans le cas de SiC 800; l'activité totale des autres échantillons fut ensuite calculée sur la base des activités induites dans le témoin de quartz. L'opération en question consista à mesurer l'activité d'une petite quantité de SiC 800 prélevée dans la masse d'un échantillon irradié de la manière habituelle, après l'avoir bien brassé pour que l'activité y fût répartie de façon homogène. Comme il n'était pas possible de dissoudre le carborundum, il fut suspendu dans du glycérol. Les résultats de ces mesures ont été reportés sur la figure 2 pour être confrontés avec les valeurs calculées, par lesquelles passe la courbe.

C'est un cas où la calcul est relativement aisé et se trouve en accord satisfaisant avec l'expérience. Mais il n'est plus possible d'évaluer sans autre l'activité extrayable lorsque les substances irradiées possèdent une structure poreuse. Ce sont d'ailleurs les cas les plus intéressants au point de vue préparatif en raison du taux d'extraction élevé obtenu avec ces substances. C'est ainsi que le désir d'obtenir la plus forte préparation possible de ^{28}Al pour des mesures physiques nous conduisit à irradier de la terre d'infusoires dont la structure alvéolaire permit de réaliser une extraction atteignant 60%.

Le calcul de l'activité extrayable fut effectué en admettant que la couche de liquide intergranulaire était suffisamment épaisse pour intercepter tous les atomes de recul. Cette hypothèse se trouve réalisée lorsque les grains ont une surface convexe et des dimensions beaucoup plus grandes que les parcours. Il n'en est plus de même lorsqu'ils ont une forme très aplatie ou des dimensions comparables à la longueur des trajectoires: les particules ont tendance à s'accrocher les unes aux autres par leurs grandes faces; d'autre part, les dimensions des espaces intergranulaires diminuent dans la même mesure que celles des grains. Il en résulte dans les deux cas une diminution du rôle joué par le liquide dès que les atomes de recul parviennent à le franchir et vont terminer leur trajectoire dans une particule voisine. Ces considérations font penser que l'activité extrayable d'une substance irradiée à sec ne peut provenir que des atomes ayant achevé leur course juste à la surface d'un grain, et que le taux d'extraction ne doit plus dépendre de l'énergie des atomes de recul mais seulement encore de la dimension des particules. On calcule qu'il faut s'attendre dans ce cas à un taux d'extraction environ deux cents fois

plus faible que dans le cas d'une irradiation mouillée. En fait, l'expérience montra que la différence entre les deux modes d'irradiation était généralement plus faible, les facteurs observés allant de 100, pour SiC 800, à 6 dans le cas de ZnO, ce qui n'est pas surprenant si l'on considère que toute surface en contact avec l'atmosphère est recouverte d'une couche de substances condensées par adsorption qui interviennent comme agent de freinage.

Nous avons aussi essayé de remplacer le liquide par un solide comme agent de freinage intergranulaire. Du carborundum 800 fut intimement mélangé avec une quantité égale de nitrate d'ammonium, qui fut dissous après l'irradiation. Aucun accroissement du taux d'extraction ne fut cependant observé par rapport à une extraction ordinaire à sec. Cela provient sans doute de ce que les particules de chaque constituant restent agglomérées entre elles, alors qu'on ne peut s'attendre à observer un effet que si chaque grain est entièrement séparé de ses voisins par une couche de substance étrangère.

Applications du procédé consistant à irradier des poudres mouillées.

L'avantage de la méthode consistant à irradier des poudres mouillées réside dans le fait que le radioélément formé en quantité impondérable se sépare spontanément de la masse de la substance irradiée. En outre, lorsque plusieurs espèces radioactives sont engendrées simultanément, les éléments issus des réactions (n, p) et (n, α) passent seuls dans le filtrat, tandis que les isotopes radioactifs de l'élément irradié, produits par les réactions (n, γ) et $(n, 2n)$, échangent avec la substance mère et sont éliminés de la solution. La méthode apparaît particulièrement utile dans les cas où une séparation chimique de l'élément formé n'était pas réalisable et dont voici deux exemples :

1^o L'irradiation du magnésium avec des neutrons rapides produit entre autres ²⁵Na dont la période n'est que de 58 s. L'activité de ce dernier put être étudiée directement dans le filtrat, alors que tout traitement chimique était exclu.

2^o L'irradiation du silicium engendre ²⁸Al et ²⁹Al dont les périodes radioactives sont de 2,3 et 6,7 minutes. Aucune méthode chimique ordinaire n'aurait permis de séparer en cinq minutes quelques mg d'aluminium de plusieurs grammes ou dizaines de grammes de silicium en solution, tandis qu'en irradiant de la terre d'infusoires il n'y eut plus qu'à précipiter Al par le cupferron.

Cette technique devrait d'autre part présenter un intérêt spécial dans le cas des terres rares, dont l'extrême ressemblance chimique cause de grandes difficultés analytiques. La plupart d'entre elles se composent malheureusement d'un grand nombre d'isotopes, et il ne fut pas possible de disposer d'un élément assez pur en quantité suffisante pour entreprendre des essais concluants.

D'une manière générale, l'irradiation de substances finement divisées fait apparaître plusieurs relations intéressantes entre les propriétés nucléaires et physico-chimiques d'un système, mais elle ne permet généralement pas d'obtenir des renseignements vraiment quantitatifs sur l'un des facteurs dont l'influence est mise en évidence, car les différentes grandeurs interviennent sous forme de moyennes, et la détermination de l'une de ces moyennes n'apprend rien sur le mode de répartition des valeurs auxquelles elle s'étend.

Je remercie vivement M. le Prof. Scherrer de son appui bienveillant. J'exprime aussi ma reconnaissance au Dr W. Zünti dont les nombreux conseils m'ont été d'un secours précieux.

RÉSUMÉ.

Nous avons étudié quelques-uns des effets physico-chimiques qui se manifestent dans les solides finement divisés exposés à un flux de neutrons rapides, et mis en évidence les conditions expérimentales propices à la concentration superficielle et à l'extraction des radio-éléments formés. Nous avons mesuré dans quelques cas le taux de cette extraction et confronté les résultats expérimentaux obtenus avec les valeurs qui avaient été calculées sur la base d'une représentation simplifiée des phénomènes impliqués.

Zurich, Institut de Physique
de l'Ecole Polytechnique Fédérale.

**79. Préparation de la p-menthadiène-1,4(8)-one-3
(*«pipériténone»*) à partir de l'acide β -hydroxy- α , β -dihydro-géranique et de l'acide géranique**

par Ch. Balant, Ch. A. Vodoz, H. Kappeler et H. Schinz.

(1 II 51)

Au cours de nos essais de préparation de l'acide géranique (II), l'acide β -hydroxy- α , β -dihydro-géranique (I) a été traité à reflux avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium anhydre¹⁾. On avait constaté qu'en prolongeant l'opération, on obtenait environ 20 % d'une fraction de produits neutres.

Par distillation fractionnée, nous en avons séparé une partie Eb.₁₁ 114°. C'était un liquide jaunâtre, qui colorait intensément le tétranitrométhane, mais ne rougissait pas l'acide fuchsine-sulfureux. Son analyse, confirmée par celle de la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 185°, permit de lui attribuer la formule C₁₀H₁₄O. On n'en obtint pas de semicarbazone cristallisée. Avec le réactif de *Girard & Sandulesco*, la réaction fut très incomplète. A l'hydrogénéation dans l'acide acétique glacial, en présence d'oxyde de platine, le composé absorba rapidement 2 mol-g d'hydrogène puis, plus lentement, une troisième.

Le F. de la dinitro-phénylhydrazone et le mode de formation ont permis de conclure avec beaucoup de vraisemblance qu'il s'agissait de la p-menthadiène-1,4(8)-one-3 (III).

Cette cétone a été obtenue par *A. A. Penfold, G. R. Ramage & J. L. Simonsen*²⁾ à partir du *l*- Δ^3 -carène-époxyde-5,6 de l'essence de

¹⁾ Selon *F. Tiemann*, B. 31, 827 (1898); voir aussi *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, Helv. 33, 1313 (1950).

²⁾ Soc. 1939, 1496.