

CEA-R 3379 - GAUSSENS Gilbert

RECHERCHE SUR LA SYNTHÈSE DE L'HYDRAZINE
ANHYDRE

Sommaire. - La première partie de l'étude a porté sur la radiolyse de l'ammoniac liquide pur. Le rôle fondamental du débit de dose et de la dose sur les rendements des produits de radiolyse a été mise en évidence.

L'emploi de soluté capteur dont les concentrations sont comprises entre 10^{-3} et 1,2 mole/litre, a permis de déterminer la valeur des rendements radicalaires et moléculaires dans l'ammoniac pur irradié.

Au cours d'une étape ultérieure, une variation systématique des paramètres physico-chimiques a permis de déterminer les conditions les plus favorables à la radiosynthèse le rendement radiochimique maximum de l'hydrazine obtenu

./.

CEA-R 3379 - GAUSSENS Gilbert

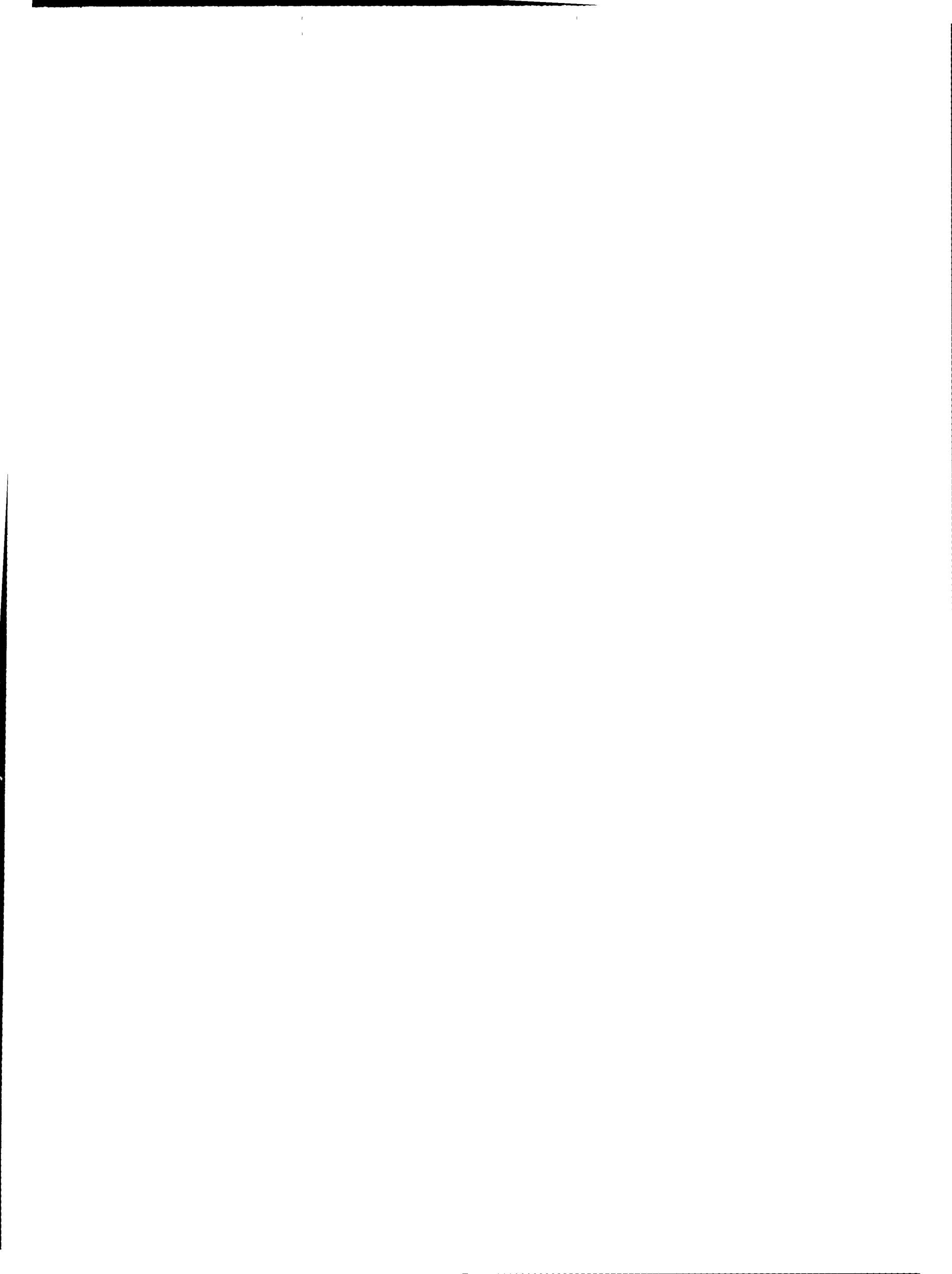
RESEARCH ON ANHYDROUS HYDRAZINE SYNTHESIS

Summary. - The first part of this work concerns the radiolysis of pure liquid ammonia. The fundamental importance of the dose rate and of the dose on the yield of radiolytic products has been demonstrated.

By using a capture solute at concentrations of between 10^{-3} and 1.2 moles/litre, it has been possible to determine the yields of radicals and of molecules in the irradiated pure ammonia.

During later work, it was possible to determine, by systematically varying the physico-chemical parameters, the most favorable conditions for carrying out the radiosynthesis; the maximum radiochemical yield of the hydrazine obtained has a value : $G(N_2H_4) = 2.2/100$ eV.

./.



a pour valeur : $G(N_2H_4) = 2,2/100$ eV.

L'analyse des rendements moléculaires en présence de solutés deutérés nous permet de rendre compte partiellement du rôle des capteurs.

Un projet d'une installation produisant en continu de l'hydrazine est également donné, suivi d'une étude économique du procédé.

Il ressort de cette étude que les rendements en hydrazine obtenus justifient une application industrielle surtout si l'on peut utiliser de fortes puissances d'irradiation, telles que celles fournies par les réacteurs nucléaires.

1967

106 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

An analysis of the molecular yields in the presence of deuterated solutes makes it possible to explain partially the role of the capture species.

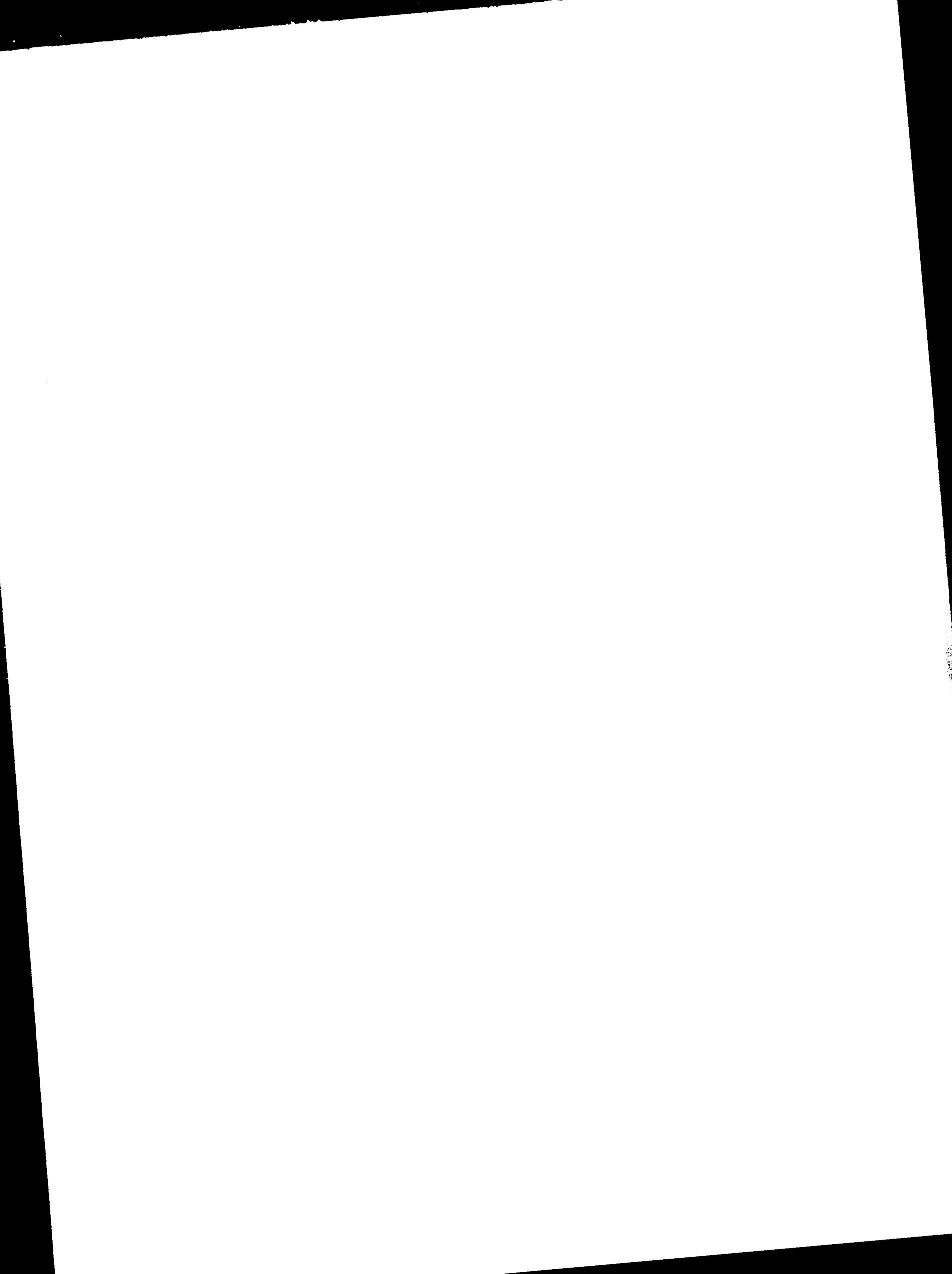
A project is also described for an installation producing hydrazine continuously ; it is followed by an economic study of the process.

From this work it appears that the yields of hydrazine obtained justify an industrial application, especially if strong radiation sources are available, for example nuclear reactors.

1967

106 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France



RECHERCHE SUR LA SYNTHÈSE
DE L'HYDRAZYNE ANHYDRE

par

Gilbert GAUSSENS

Rapport CEA - R 3379

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VIIème.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gilbert GAUSSENS

PREMIÈRE THÈSE

"RECHERCHES SUR LA SYNTHÈSE DE L'HYDRAZINE ANHYDRE"

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"GREFFAGE RADIO CHIMIQUE SUR FIBRES TEXTILES"

Soutenues le 10 Mars 1967 devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT

Président

**BRUSSET
FREJACQUES**

} Examineurs

**LEVEQUE
PUIG**

} Invités

Ce travail a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay dans le Groupe d'Application du Rayonnement, sous la direction de Monsieur le Professeur MAGAT. Ses éminents conseils, ses critiques judicieuses et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer, ont été le guide le plus sur pour la réussite de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

J'adresse mes très respectueux remerciements à Monsieur le Professeur BRUSSET et à Monsieur FREJACQUES, Chef du Département de Physico-Chimie, pour avoir bien voulu faire partie du Jury.

Ma reconnaissance va également à Monsieur LEVEQUE, Chef du Service de Physico-Chimie Appliquée, et à Monsieur PUIG, Chef du Groupe d'Application du Rayonnement, qui ont permis et facilité cette étude.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui, par leur aide et leur amitié, ont facilité mon travail.

I - INTRODUCTION

La chimie sous rayonnement s'est développée très rapidement durant la dernière décennie. Les sources intenses de rayonnement formées par les radioéléments, issus de piles atomiques, et les accélérateurs de particules, constituent de nouveaux moyens d'énergie pouvant être utilisés dans l'industrie chimique. A cet effet, des recherches ont été entreprises dans de nombreux laboratoires français et étrangers, sur les réactions radiochimiques susceptibles d'une application industrielle.

En raison de leur rendement élevé, la plupart des travaux effectués jusqu'à ce jour, ont porté, sur l'étude de réactions en chaîne telles que les polymérisations et la synthèse des copolymères greffés, les chlorations de composés benzéniques, les sulfonations, chlorations et quelques oxydations ou peroxydations d'hydrocarbures.

A côté de ces processus en chaîne, il y a lieu de signaler le nombre sans cesse croissant d'études sur les possibilités d'application qui résultent des importantes modifications physico-chimiques des haut-polymères dues à l'irradiation. Le principal exemple est donné par la réticulation radio-induite du polyéthylène, procédé actuellement exploité industriellement aux Etats-Unis.

Une autre source importante d'applications est constituée par l'amélioration de l'activité de certains catalyseurs sous l'effet des rayonnements ionisants dans des cas tels que la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer et Tropsch ou l'oxydation radiolytique du benzène en phénol, en présence de suspensions d'oxydes ou de sulfures métalliques.

Par ailleurs, un certain nombre de recherches ont été effectuées sur la radiosynthèse de produits organiques de base tels que le phénol dont la préparation par voie chimique reste malaisée.

La présente étude se place dans ce cadre. Elle porte sur la synthèse de l'hydrazine en soumettant l'ammoniac liquide à l'action des rayonnements ionisants.

L'hydrazine [1] [2] a été considérée pendant longtemps comme une curiosité de laboratoire mais la situation a bien changé car elle est devenue un produit chimique industriel et sa production annuelle se compte en milliers de tonnes.

Ces dernières années la demande d'hydrazine anhydre s'est particulièrement accentuée. En 1960 U.S. Air Force a signé des contrats de plusieurs millions de dollars avec deux compagnies américaines pour obtenir de l'hydrazine anhydre et de la diméthylhydrazine afin de l'utiliser comme carburant dans les fusées [3].

Cela n'est pas la seule utilisation de l'hydrazine, l'industrie chimique l'emploie de plus en plus comme agent réducteur ne comportant pas de cation, ainsi que pour le traitement des eaux de chaudières. Son domaine d'application s'étend également à l'industrie des caoutchoucs et des plastiques ou elle sert à la synthèse de produits permettant d'obtenir des mousses, ainsi que de plastifiant du caoutchouc [4] [5] [6].

Elle est également utilisée comme molécule polyfonctionnelle dans la fabrication de polymères hydrophobes que l'on transforme facilement en fibre [7] [8].

Seul le prix élevé de l'hydrazine fabriquée actuellement par le procédé Raschig semble être un obstacle majeur à sa plus grande utilisation.

Les procédés classiques de fabrication de l'hydrazine consistent à concentrer la liqueur de Raschig, obtenue par addition d'une solution concentrée d'ammoniac dans une solution d'hypochlorite de sodium. Cette concentration s'effectue selon deux méthodes :

- La première consiste à distiller en trois stades la liqueur de Raschig pour obtenir une solution à 80% d'hydrazine. Le troisième stade de distillation est très dangereux car l'hydrazine concentrée et même les vapeurs de son hydrate tendent à exploser au contact de surfaces métalliques chaudes. La solution d'hydrazine à 80% est ensuite traitée par des agents déshydratants pour conduire à une solution très concentrée ou à l'hydrazine anhydre.
- La deuxième méthode consiste à extraire chimiquement l'hydrazine sous forme de dérivés minéraux ou organiques qui sont ensuite soumis à plusieurs traitements conduisant à des solutions d'hydrazine très concentrées ou à l'hydrazine anhydre.

Ces procédés de préparation présentent de nombreux inconvénients, en particulier, outre le grand nombre d'opérations qu'ils comportent et les dangers d'explosion, ils exigent des installations de traitement complexes et l'utilisation de produits fort coûteux. Telles sont les raisons du prix relativement élevé du produit comparé au prix de l'ammoniac qui est une matière première bon marché.

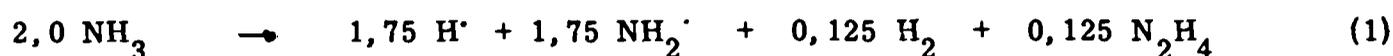
Pour s'affranchir de ces inconvénients, la méthode radiochimique semble particulièrement indiquée puisqu'elle conduit directement à l'hydrazine anhydre, extraite par distillation sous pression du mélange obtenu.

Les publications parues pendant la dernière décennie forment deux groupes : celles d'intérêt purement théorique et celles qui visent une application industrielle. Nous allons en donner un rapide aperçu en nous limitant aux irradiations β et γ de l'ammoniac liquide.

Dans le premier groupe une étude de COLMENARES [9] rapporte un G très variable suivant la dose et la température, ainsi la valeur de 2,78 aurait été atteinte avec une do-

se de 5,40 Mrad pour des irradiations à -196°C . Ces résultats sont en nette contradiction avec ceux de SOROKIN et PSHEJETSKI [10] [11] qui trouvent un G d'environ 0,20 à -70°C , rendement qui tombe à environ 0,01 dès que l'ammoniac se solidifie. COLMENARES trouve à 18°C et pour un débit de dose de 0,202 Mrad/h une variation du $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ de 0,191 à 0,026 lorsque la dose s'élève de 4,85 à 15 Mrad.

Un peu plus tard DAINTON et ses collaborateurs [12] [13] ont publié deux études très étendues sur la chimie sous rayonnement de l'ammoniac liquide en mettant au clair certains processus de la radiolyse. Ils ont pu établir des rapports numériques existant entre les divers produits de la radiolyse après les réactions et la diffusion des radicaux, le soluté commence juste à intervenir :



Pour un $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ de 0,125 la quantité d'hydrazine formée correspond à environ 12% en poids de la quantité d'ammoniac décomposé.

KOLDITZ et PROSCH [14] ont également étudié les rendements des gaz de radiolyse mais leurs résultats diffèrent sensiblement de ceux de DAINTON. Pour une dose inférieure à 210.000 rads et pour un débit de dose égal 1,2 Mrad/h, KOLDITZ et PROSCH trouvent $G(\text{H}_2) = 0,37$, $G(\text{N}_2) = 0,36$, $G(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,35$ contre $G(\text{H}_2) = 0,84$, $G(\text{N}_2) = 0,23$, $G(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,18$ pour DAINTON.

J. R. PUIG et E. SCHWARZ publiaient en 1963 [15] un travail sur la radiolyse l'ammoniac liquide en examinant particulièrement, l'influence de la dose et du débit de dose ainsi que celle des capteurs comme l'éthanol, le méthanol et l'alcool isopropylique, sur le rendement en hydrazine. L'alcool isopropylique donnait les meilleurs résultats soit un $G(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,40$ qui correspond à un gain d'environ 300%. Les expériences ayant été conduites pour un débit de dose de 48.600 rads/h et une dose comprise entre 300.000 et 800.000 rads. Pour l'ammoniac pur et dans les mêmes conditions expérimentales le rendement en hydrazine est de 0,12.

D. SCHISCHKOFF et D. SCHULTE-FROHLINDE [16] ont prolongé ce travail en étudiant le rendement en hydrazine à 25°C et à -196°C ainsi que les rendements des gaz de radiolyse. Les auteurs trouvent un $G(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,20$ pour une dose inférieure à 320.000 rads avec un débit de dose de 1 Mrad/h.

LEVY et ses collaborateurs [17] ont irradié de l'ammoniac liquide et solide avec des électrons de 2 MeV provenant d'un accélérateur Van de Graaf. Les $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ sont 0,01 à 20°C , de 0,11 à 0,22 pour -77°C , de 0,10 à 0,15 à -196°C . Les doses délivrées dans les échantillons sont très élevées, environ 200 Mrads.

Le deuxième groupe de publications ne comprend pas d'étude sur la radiolyse gamma ou béta de l'ammoniac liquide mais présente des considérations économiques intéressantes.

Dès 1956, la Sté Anglaise Nuclear Engineering Limited a proposé une installation industrielle pour la production d'hydrazine par irradiation γ [18]. L'étude porte sur une production en continu, l'irradiation de l'ammoniac se faisant à l'état gazeux.

Le réservoir d'ammoniac fait partie du cycle et se trouve immédiatement derrière le tube réactionnel placé dans la source de Cobalt. L'hydrazine formée lors du passage du gaz dans ce tube serait ainsi déposée dans le réservoir et irait en s'enrichissant continuellement. Pour une étude économique de ce procédé, les auteurs adoptent une quantité d'énergie de 10 eV comme nécessaire pour la formation d'une molécule d'hydrazine, ce qui équivaudrait à un G égal à 10.

Cependant la valeur maximum donnée par DEVINS et BURTON [19] $G = 3,6$ pour une irradiation d'ammoniac gazeux dans un système dynamique n'a jamais été confirmée. En fait, les $G(N_2H_4)$ rapportés par plusieurs auteurs pour des irradiations γ dans les mêmes conditions expérimentales ne dépassent généralement pas 0,3.

Lors d'essais d'irradiation d'ammoniac liquide et en solution aqueuse, STEINBERG [20] a trouvé un $G(N_2H_4)$ beaucoup plus petit. Pour l'ammoniac pur, l'auteur communique un G de l'ordre de 0,008 et les G maxima qu'il a pu obtenir pour une solution aqueuse à environ 60% d'ammoniac sont également très faibles, en dessous de 0,30. Ce G correspondrait à une production de 0,0035 Kg d'hydrazine par kW.h d'énergie absorbée, ce qui est loin de présenter un intérêt économique. De toute façon, une formation radiochimique de l'hydrazine en solution aqueuse n'offre aucun avantage, même pour des G nettement supérieurs. Le procédé délicat et coûteux de la concentration de l'hydrazine en fera un produit atteignant des prix prohibitifs.

Les recherches les plus poussées ont été entreprises dans le but d'utiliser l'énergie de recul des produits de fission.

CUSACK et GUSTAVSON [21] ont fait une communication sur les premiers essais dans ce domaine. Le même travail fut publié par FRITSCH, CUSACK, GUSTAVSON et MILLER un peu plus tard [22]. L'hydrazine est obtenue en irradiant une fine suspension de UO_2 (93% ^{235}U) dans de l'ammoniac liquide. La dispersion de UO_2 dans l'ammoniac demande une agitation très étudiée. La meilleure forme géométrique des particules est celle de sphères de 1 à 5 μ de diamètre, permettant d'atteindre un rendement optimum de l'énergie de recul. Les $G(N_2H_4)$ obtenus jusqu'ici sont de l'ordre de 1,7 soit le double de la valeur minimum requise pour une application commerciale. Une installation industrielle prévue pour une production de

25.000 tonnes/an est proposée. Le prix de revient de l'hydrazine anhydre serait de l'ordre de 5 francs par Kg alors que le prix classique s'élève à 25 francs le Kg.

En 1964, l'Union Stock Yard and Transit Company de Chicago déposait en France un brevet pour la radiosynthèse d'hydrazine suivant le principe décrit précédemment mais à l'aide d'un réacteur spécialement conçu à cet effet [23]. L'ammoniac liquide sert à la fois de modérateur et de fluide caloporteur. Les valeurs caractéristiques de l'installation sont basées sur un facteur de rendement $G(N_2H_4) = 1$.

L'installation décrite dans le brevet est étudiée pour produire environ 1750 Kg d'hydrazine par heure soit 11.250 tonnes d'hydrazine anhydre par an au prix de 6,40 francs le Kg.

A la suite des travaux déjà cités [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] et [16] nous avons envisagé l'étude systématique de l'influence du débit de dose et de la dose sur les produits de radiolyse de l'ammoniac liquide pur et plus particulièrement sur l'hydrazine.

Notre intérêt s'est ensuite porté sur l'étude des rendements radicaux et moléculaires en présence de soluté afin de mieux comprendre la cinétique de la formation de l'hydrazine, grâce à ces résultats et pour déterminer les conditions les plus favorables à la radiosynthèse, nous avons analysé le rôle des différents paramètres physicochimiques et chimiques.

Afin de déterminer le rôle des capteurs dans la radiolyse, des solutés deutérés ont été employés. Les analyses des produits de radiolyse ont été faites par spectroscopie infrarouge et spectrométrie de masse.

Les rendements en hydrazine s'avérant intéressants, nous avons étudié le projet d'une installation produisant en continu de l'hydrazine. L'étude économique de son prix de revient est également présentée.

II - CONDITIONS OPERATOIRES

II-1 - Préparation des échantillons

II-1.1 - Ensemble de purification de l'ammoniac liquide

L'appareil comporte trois étages de pompage qui permettent d'obtenir des pressions inférieures à $5 \cdot 10^{-5}$ torr, un système de purification d'ammoniac et une rampe pour la fabrication des échantillons. (Fig. 1)

Le gaz ammoniac (99,9% NH_3) provenant de bouteilles commerciales, est introduit

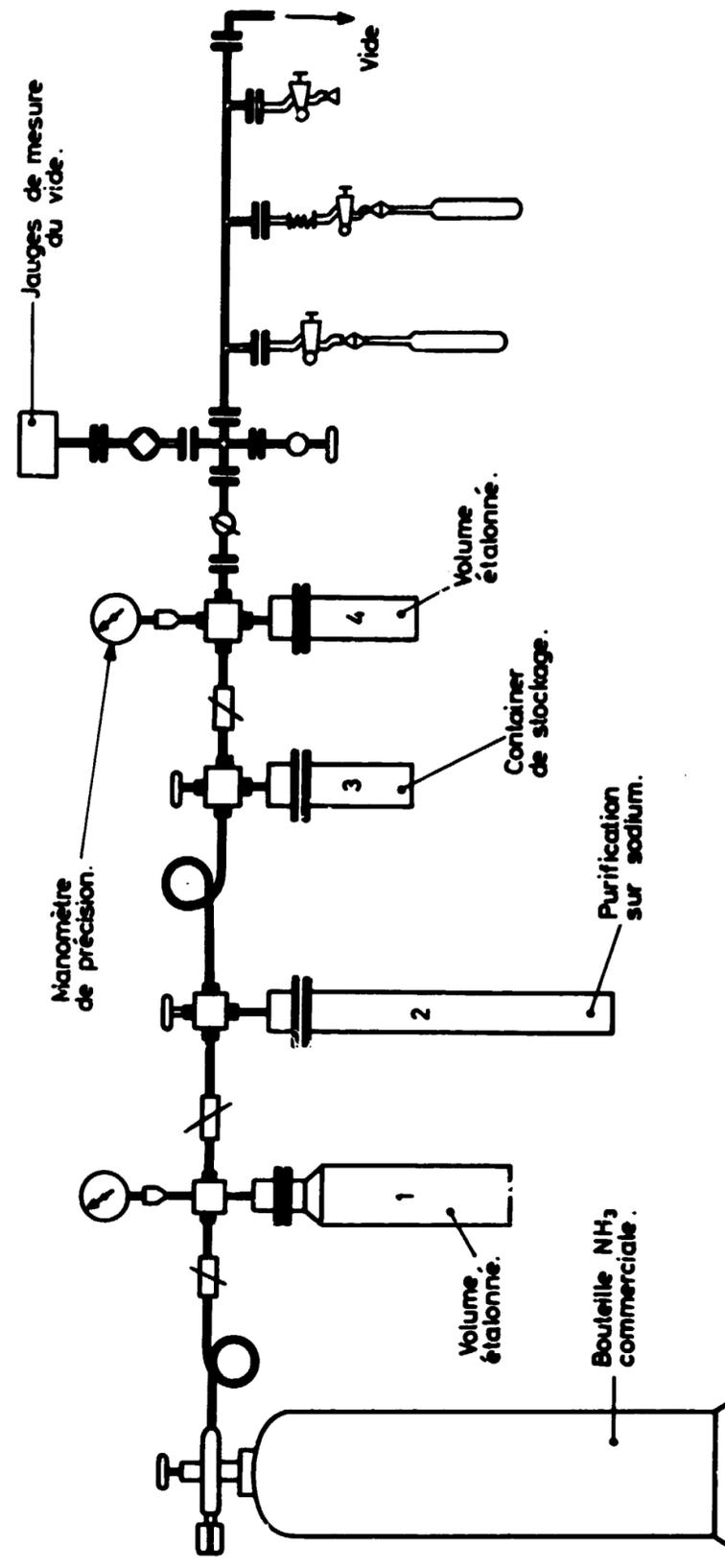


Fig : 1 - Ensemble de purification d'ammoniac liquide.

sous 9 Kg/cm^2 dans le volume de mesure n° 1. Ce dernier permet de contrôler la quantité d'ammoniac liquide contenue dans le container de purification n°2 préalablement chargé en sodium récemment préparé. Cette opération permet l'élimination des principales impuretés de l'ammoniac à savoir l'eau, l'oxygène et le gaz carbonique. Seize heures après, l'ammoniac est dégazé puis stocké dans le container n° 3, d'où il est distillé au fur et à mesure dans les ampoules échantillons en quantité désirée grâce au volume de mesure n° 4.

II-1.2 - Mode opératoire

En contrôlant la pression du gaz dans 4, grâce à un manomètre, nous pouvons introduire dans les ampoules par condensation à -80°C , à 50 mg près, la quantité d'ammoniac désirée. Le dégazage de substances chimiques (additifs) est préalablement réalisé par piégeage et pompage successifs de la phase gazeuse.

II-2 - Unités de rayonnement

Nous allons préciser immédiatement la notion de dose de rayonnement. L'interaction des rayonnements ionisants avec la matière se mesure par l'énergie cédée par ce rayonnement à la matière.

En chimie sous rayonnement, la dose absorbée est exprimée en rads ou en électron-volts par unité de masse ou de volume. Le rad est égal à $100 \text{ ergs par gramme irradié}$ soit l'équivalent de $6,24 \cdot 10^{13} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$.

II-3 - Sources de rayonnement

Les irradiations ont été faites dans l'irradiateur panoramique de 10.000 Ci de Cobalt-60 dont dispose le service de physico-chimie appliquée, ainsi qu'à l'aide d'électron de 4 MeV fourni par l'accélérateur "Massiot" du même service.

L'irradiateur à source mobile de 10.000 Ci dont le schéma est représenté sur la figure 2, comprend une enceinte protectrice en béton à l'intérieur de laquelle se trouve un chateau de plomb contenant la source.

Le dispositif d'irradiation est constitué par un piston muni à son sommet de 10 supports mobiles solidaires de 10 pignons identiques permettant de faire varier le diamètre intérieur des sources de 35 à 120 mm. Chaque support cylindrique et vertical contient un batonnet de Co-60.

Le piston se déplace verticalement dans le container en plomb, son guidage étant assuré par deux glissières. Le mouvement est fourni par un vérin à huile à double effet permettant la montée et la descente des sources. Ce mouvement commande, par l'intermédiaire d'un levier, l'ouverture et la fermeture du tiroir.

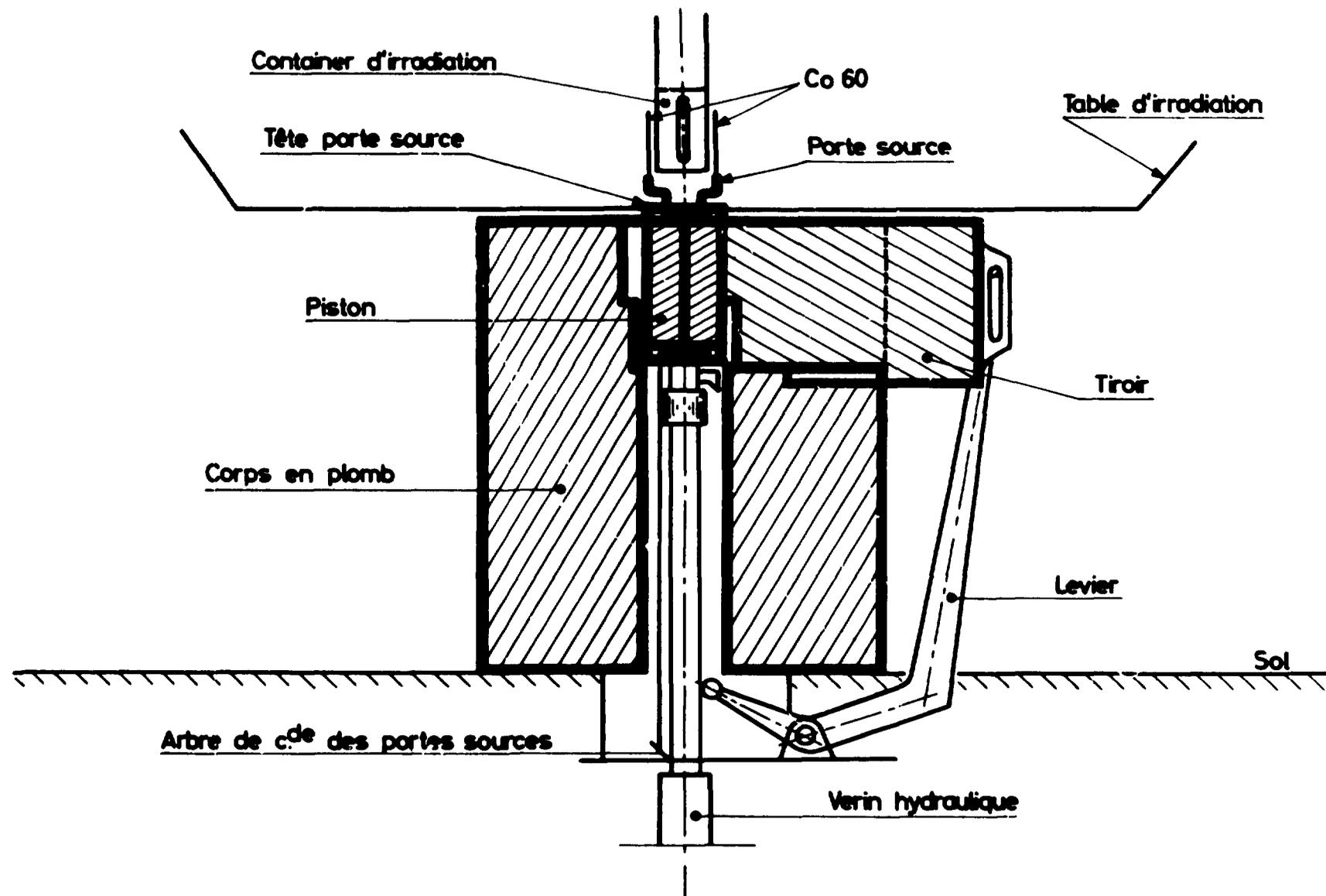


Fig. 2 - Schéma de principe de l'irradiateur panoramique de 10 000 curies.

Cet appareil permet d'irradier des volumes de grandeur variable avec des débits de dose compris entre 3.000 et 3.10^6 rads/h.

L'accélérateur linéaire d'électrons "Mévadyne-Massiot" utilise des ondes à très haute fréquence (VHF), pour communiquer aux électrons des énergies élevées.

Il comprend trois parties principales représentées sur la figure 3. Le générateur très haute fréquence (VHF), constitué par le tube oscillateur "magnétron" dont la fréquence d'émission est centrée sur 3.000 MHz, est couplé au guide d'onde par un transformateur d'impédance. Un modulateur lui fournit des impulsions de $2 \mu s$ avec une fréquence de répétition de 375 Hz.

Le canon à électrons placé dans l'axe du guide accélérateur est du type diode.

Le guide accélérateur placé verticalement de manière à simplifier les problèmes de protection, est constitué d'une part de 82 cavités internes en bronze argenté, d'autre part extérieurement de 3 bobines de focalisation.

L'énergie du spectre d'électron à la sortie du guide, est de 4 MeV avec une largeur de spectre de 0,5 MeV.

II-4 - Dosimétrie

II-4.1 - Rayonnement du Cobalt-60

La dosimétrie est réalisée selon une technique de dosimétrie chimique introduite par FRICKE et devenue classique.

On irradie une solution acide de sel de Mohr $\left[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \right] (10^{-2} \text{ mole. l}^{-1}, 0,8 \text{ N H}_2\text{SO}_4)$ dans les mêmes conditions géométriques que lors de l'irradiation des échantillons contenant l'ammoniac liquide (figure 4).

La dose absorbée par l'ammoniac est calculée en prenant comme rendement d'oxydation de Fe^{2+} par les rayons γ du Co60 la valeur de 15,6 molécules oxydées par 100 eV absorbée [24] [25]. Cette valeur représente le rendement radiochimique qui est symbolisé par la lettre G.

L'absorption des rayons γ du Co60 , résultant essentiellement de l'effet Compton, l'énergie dissipée dans un milieu quelconque est proportionnelle au nombre total d'électrons.

On déduit la dose absorbée par l'ammoniac liquide en multipliant la valeur obtenue par le rapport des nombres d'électrons par gramme d'ammoniac et par gramme de solution.

Le contrôle des débits de dose a été effectué en irradiant dans les mêmes conditions une solution d'acide oxalique $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole/l. La méthode de DRAGANIC [26] consiste à doser la disparition sous rayonnement de l'acide oxalique.

En outre, la variation du débit de dose au cours du temps a été suivie. La courbe de décroissance obtenue correspond à celle du Co^{60} . L'ensemble de ces mesures permet de réduire l'erreur maximum sur la dosimétrie à moins de 2%.

II.4.2 - Electrons accélérés de 4 MeV

La méthode de dosimétrie chimique de DRAGANIC a été également utilisée pour la dosimétrie du faisceau d'électron avec la même concentration d'acide oxalique pour des doses variant entre $4 \cdot 10^5$ et $6 \cdot 10^6$ rads. Pour les valeurs inférieures à $2 \cdot 10^5$ rads, une solution de sel de Mohr (0,05 mole/l) dégazée est utilisée [27]. Pour mesurer la dose, nous admettons avec J. HAASBROKK que 8,0 molécules de Fe^{++} sont oxydées pour 100 eV absorbés.

Après avoir réglé et stabilisé l'accélérateur, les échantillons sont introduits dans le faisceau d'électrons à l'aide d'un chariot commandé à distance.

Ces conditions opératoires dictées par le fonctionnement de la machine, nous ont obligés à utiliser un témoin dosimètre pour chaque irradiation.

II-5 - Appareils de mesure

Les composés formés au cours de la radiolyse ont été identifiés et dosés soit par chromatographie en phase gazeuse et par spectrographie de masse, ou par leur spectre d'absorption dans l'ultra-violet, le visible et l'infrarouge.

Les appareils utilisés furent le chromatographe "PERKIN-ELMER" 116-E, le spectrophotomètre "BECKMAN" Modèle DK-2-A, ainsi que les spectromètres de masse M-86 AEI-CH-4.

II-6 - Purification des réactifs

Les réactifs employés comme intercepteurs dans l'ammoniac liquide, sont des produits pour analyse "MERCK". Seul le chloroforme est purifié, pour éliminer les traces d'eau et d'éthanol qu'il contient, en utilisant de l'alumine basique WOELM entièrement déshydratée [28] [29]. Il ne contient plus alors que 0,005 % d'eau et d'alcool.

Les autres produits employés dans le dosage photolorimétrique sont des produits de qualité pour analyse.

L'azote, l'hydrogène, le méthane et l'oxyde de carbone proviennent de bouteilles

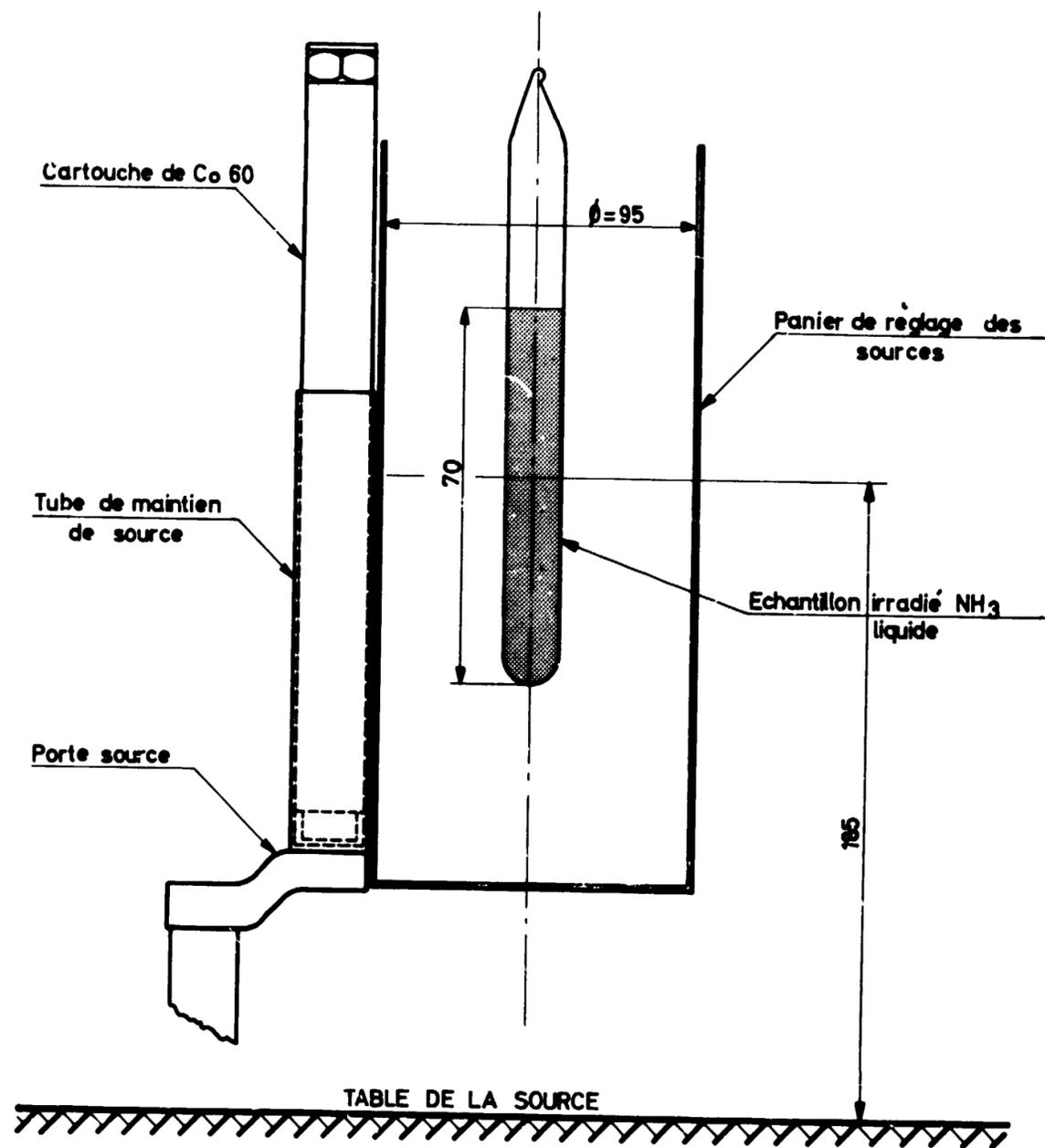


Fig. 4 - Irradiation dans les paniers. Position de l'échantillon par rapport aux sources

commerciales, les gaz étant de qualité pour chromatographie. Ils sont purifiés par passage dans un piège maintenu à la température de l'azote liquide.

II-7 - Mesures de la température d'irradiation

L'ampoule en pyrex contenant l'ammoniac liquide est placée dans le container d'irradiation, entourée d'un manchon de centrage en polystyrène expansé. Un thermocouple chromel alumel de 5/10 de mm de diamètre plongé dans l'ammoniac permet le relevé de la température. Les conditions d'irradiation ainsi définies ont été conservées pour la suite de nos expériences.

Pour les débits de doses de 1,6 Mrad/h et 1 Mrad/h les températures d'équilibre obtenues sont respectivement 36 et 32,6°C au bout de une heure d'irradiation.

Ainsi pour pouvoir irradier à température constante, nous avons été conduits à plonger les ampoules à irradier, dans un bain thermostaté à l'aide d'un cryostat.

III - THEORIE ACTUELLE DE LA RADIOLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE

Pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux concernant l'influence des paramètres physico-chimiques sur le rendement radiochimique en hydrazine, il est nécessaire d'exposer au préalable dans ses grandes lignes, la théorie actuelle de la radiolyse de l'ammoniac liquide. Les éléments de cette théorie sont directement tirés des publications de DANTON et ses collaborateurs [12] [13] et COLMEMARES [9].

III-1 - Mécanisme primaire de la radiolyse

D'une manière générale, l'irradiation de l'ammoniac liquide par les rayons γ ou X conduit en premier lieu à la production d'électrons par effet photoélectrique ou par effet Compton. Ces électrons secondaires ainsi libérés perdent, de proche en proche, leur énergie cinétique par choc inélastique avec d'autres molécules d'ammoniac pour créer, selon leur énergie, une paire d'ions NH_3^+ , e^- et des molécules d'ammoniac excitées NH_3^* .

La nature de ces ions, leur répartition initiale dans l'espace au voisinage des trajectoires et les diverses possibilités de neutralisation ont été discutées par de nombreux auteurs qui ont établi un parallèle avec la radiolyse de l'eau mais la connaissance précise de tous ces points est encore incomplète.

A partir de ces ions et molécules excitées, il y a formation respectivement par neutralisation et par dissociation de radicaux libres responsables des modifications chimiques observées dans le milieu irradié. Le mécanisme du passage des ions ou molécules excitées

à ces radicaux demeure encore mal connu et différentes théories ont été avancées dans le cas de la radiolyse de l'eau [30] [31] et [32]. Il est important de signaler que l'eau et l'ammoniac sont deux liquides polaires qui ont de nombreuses propriétés physiques et chimiques communes.

Ils sont l'un et l'autre de bons solvants ionisants. Ils forment des ions stables NH_4^+ , NH_2^- ou H_3O^+ , OH^- quand on y dissout des acides ou des bases. L'énergie de liaison $\text{H}_2\text{N-H}$ (102 kcal/mole) est très voisine de celle de $\text{H}_2\text{O-H}$ (117,5 kcal/mole). Ces deux liquides polaires sont dissociés par la lumière en atomes d'hydrogène et en radicaux $\cdot\text{NH}_2$ ou $\text{OH}\cdot$ d'affinité électronique élevée. Il y a d'autre part une grande similitude entre leur spectre de masse. Cependant deux propriétés sont très différentes; la constante diélectrique 78,5 pour l'eau et 16,9 pour l'ammoniac à 25°C et le temps de relaxation de l'ammoniac qui est cinq fois plus faible que celui de l'eau.

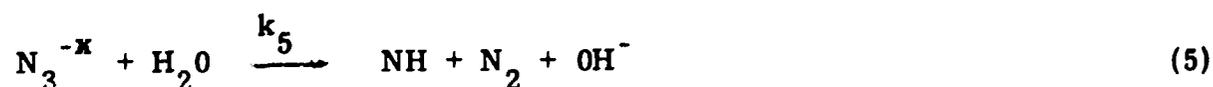
Les molécules d'ammoniac excitées peuvent être stabilisées par collision avec les autres molécules du milieu, ou comme l'indiquent les spectres de résonance paramagnétique électronique de l'ammoniac solide irradiée à la longueur d'onde de 1849 Å, [13] se dissocient suivant la réaction :



D'autre part la possibilité de dissociation des molécules d'ammoniac, possédant un état électronique hautement excité selon l'équation :



n'est pas à exclure, bien que TANARA et ses collaborateurs [33] n'ont pas trouvé de radicaux NH lors de la photolyse à 1849 Å de l'ammoniac gazeux, avec ou sans éthylène deutéré utilisé comme capteur d'atomes H. Cependant MEABURN et ses collaborateurs [34] en étudiant la radiolyse éclair de l'ammoniac gazeux à différente pression, à l'aide d'un canon à électrons de quelques centaines de KeV, ont observé la présence des radicaux NH en explorant optiquement le spectre d'absorption entre 2350 et 6500 Å. Le biradical NH se trouve dans un état triplet. Aucune espèce ionique n'a été vue, probablement en raison de la rapidité des neutralisations. Par ailleurs les caractéristiques du dispositif d'analyse utilisé ne permettant pas de conclure sur l'existence ou l'absence des radicaux NH_2 lors de la radiolyse. La disparition de NH se fait par une réaction du deuxième ordre, avec une durée de vie de 18 μsec, indépendante de la pression d'ammoniac. Ainsi MEABURN est conduit à penser que NH dans l'état triplet ne réagit pas sur l'ammoniac. BURAK et TREININ [35] en irradiant une solution aqueuse d'azoture de sodium à 2540 Å, constatent la présence de radicaux NH dans la solution. Ils proposent le mécanisme de photolyse suivant :



mais en présence d'un soluté tel l'ammoniac



A l'aide des équations (6) et (7) ils obtiennent :

$$\frac{\varphi(\text{NH}_2\text{OH})}{\varphi(\text{N}_2\text{H}_4)} = \frac{k_5 (\text{H}_2\text{O})}{k_7 (\text{NH}_3)} \quad \text{et le rapport } \frac{k_7}{k_6} = 18$$

L'ammoniac est donc un meilleur capteur de radicaux NH que l'eau. La règle des spins laisse supposer que NH formé dans la réaction (5) est dans un état singlet. NH apparaît comme un acide fort selon la définition de Lewis réagissant avec une base NH_3 . Plusieurs expériences conduites avec des solutions d'ammoniacque confirment la réaction (7) qui a été mise en évidence expérimentalement par GROTH [36].

COMPTON et ses collaborateurs ont publié en 1965 le premier article sur la "radiolyse éclair" de l'ammoniac liquide [38]. A l'aide d'un accélérateur d'électrons de 30 MeV, fournissant des impulsions de 10 nanosecondes toutes les 4,5 microsecondes. Ils ont enregistré les spectres d'absorption entre 3.000 et 10.000 Å. La dose délivrée au système irradié varie de 1 à $5 \cdot 10^4$ rads par impulsion. Les spectres de l'électron solvaté et du radical NH_2 ont pu être ainsi identifiées, le rendement initial en électron étant de $0,45 \pm 0,05$. Cette valeur est à rapprocher de celle de DAINTON et ses collaborateurs [13] qui ont trouvé $G_e^- = 0,35$.

Si l'on admet généralement qu'après la création de la paire d'ions NH_3^+ , e^- , l'ion positif réagit presque immédiatement avec une molécule d'ammoniac voisine selon la réaction (8) observée en spectrométrie de masse [37].



en revanche, la façon dont l'électron secondaire est capté après l'ionisation de la molécule d'ammoniac ne peut faire l'objet que d'hypothèses.

Les électrons provenant des ionisations primaires sont parfois doués de grandes

énergies initiales, ce qui leur permet de provoquer d'autres actes d'excitation et d'ionisation dans le milieu. Ce faisant, ils perdent leur énergie pour arriver finalement à un niveau correspondant à celui de l'agitation thermique du milieu. L'importance de ce processus de thermalisation des électrons est très grande, puisqu'il donne naissance, selon toute probabilité à la population d'électrons solvatés dont l'existence dans les liquides polaires est maintenant indiscutable.

Il est intéressant de souligner que dans le cas de la radiolyse de l'eau, on admet généralement la formation de paire d'ions H_2O^+ , e^- , mais que le sort de l'électron secondaire ainsi formé fait également l'objet de plusieurs hypothèses que nous allons très brièvement résumer ici après avoir fait un bref rappel historique.

LEA [39] pense que la distribution spatiale des radicaux H et OH dans les grappes serait très différente mais à l'heure actuelle la théorie de LEA n'est plus entièrement acceptée.

En effet, SAMUEL et MAGEE [40] soutiennent un point de vue contraire. Ils sont amenés à penser que l'électron secondaire possédant quelques eV d'énergie ne peut pas s'éloigner suffisamment pour s'échapper du champ coulombien de l'ion-parent positif. Après sa thermalisation par interaction avec les molécules du milieu qu'il traverse, il est recapté par l'ion positif et la molécule excitée ainsi formée se dissocie selon :



Suivant ce modèle, les distributions de radicaux H et OH sont presque identiques, et pareilles à celles des radicaux OH dans le modèle de LEA.

PLATZMAN [41] est arrivé à des conclusions similaires à celles de LEA en ce qui concerne le dégagement de l'électron du champ de l'ion positif. Cependant il a prédit que l'électron thermique solvaté aurait une durée de vie relativement longue dans l'eau.

Le spectre de l'électron solvaté a été observé en 1962 par HART et BOAG [42] et indépendamment par KEENE [43] en utilisant une nouvelle technique, la radiolyse éclair. L'eau est irradiée avec une seule impulsion de 2 μ sec venant d'un accélérateur linéaire d'électrons. Le spectre d'absorption de l'électron solvaté a été obtenu par observation, à travers l'eau, d'un éclair lumineux déclenché quelques microsecondes après le passage des électrons. A la suite de ces travaux, DORFMAN et TAUB [44] ont pu démontrer, toujours par radiolyse éclair, la disparition de l'électron solvaté par une réaction bimoléculaire et la formation simultanée d'hydrogène moléculaire



Par ailleurs, PLATZMAN [45] a prévu d'autres processus susceptibles de provoquer la formation d'hydrogène moléculaire. Il suppose la formation d'états "super excités" (molécules d'eau excitées à des niveaux d'énergie supérieurs à leur potentiel d'ionisation) qui se dissocient en donnant naissance à un atome H suffisamment excité pour réagir selon :



Il envisage également la formation de H^- , dont l'existence est connue par les études de spectrométrie de masse, qui réagirait ensuite avec l'eau, suivant :

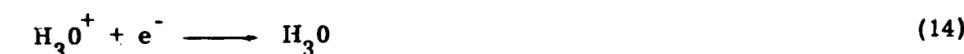


Ces réactions auraient lieu dans un temps de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-13} secondes et restent donc invérifiables dans la phase liquide.

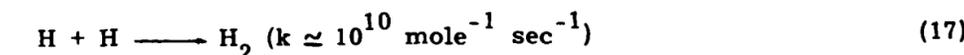
M. MAGAT et HAISSINSKI [46] ont également proposé la décomposition des molécules d'eau excitées comme source d'hydrogène moléculaire selon :



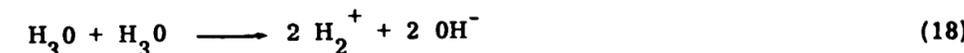
Récemment, dans une modification de sa théorie initiale, MAGEE [47] a suggéré que les électrons soient recaptés par les ions H_3O^+ pour donner une espèce H_3O



C'est cette dernière réaction qui donnerait naissance aux électrons solvatés vus dans la radiolyse éclair. THOMAS [48] a fait appel à la même hypothèse pour expliquer certaines anomalies observées dans la radiolyse éclair de l'eau acidifiée aux débits de dose élevés (supérieurs à 10^{26} eV. L^{-1} par impulsion). Il conclut que la formation d'hydrogène provenant aux faibles débits de dose, de la recombinaison des atomes H selon :



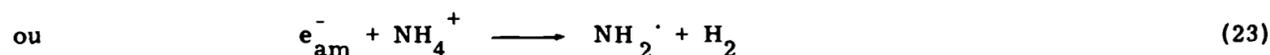
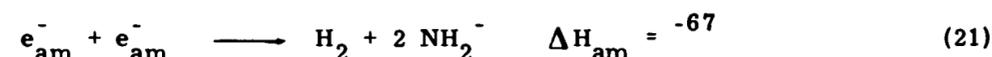
a lieu suivant un mécanisme différent au débit de dose élevé. Il propose comme réactions possibles :



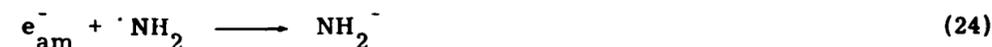
Nous pouvons penser que l'électron secondaire éjecté lors du passage de la particule ionisante incidente, réagira d'une manière à peu près semblable dans l'ammoniac liquide.

L'électron se trouvera au bout d'un certain temps sous une forme solvatée e_{am}^- , sa stabilité étant comme le confirme DANTON [13] plus grande dans l'ammoniac que celle de e_{aq}^- dans l'eau. Cet électron solvaté est capable de réagir au cours de la diffusion avec un soluté éventuellement ajouté ou avec les ions présents dans les grappes ou encore avec les autres espèces radicalaires.

On peut penser que les réactions, entre les radicaux et les électrons solvatés formés le long des trajectoires des électrons secondaires, seront les suivantes :



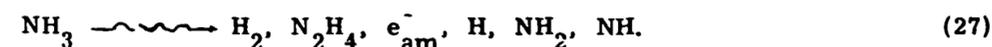
Elles conduisent à la formation de produits moléculaires comme les réactions de recombinaison suivantes :



Ces deux dernières réactions sont bien plus probables que (22) et (23) étant donné l'affinité électronique élevée du radical $NH_2 \cdot$ (1,21 eV en phase gazeuse [49]). Enfin, d'après les résultats de MEABURN [34] et de BURAK et TREININ [35] nous pouvons supposer qu'une partie de l'hydrazine formée lors de la radiolyse provient de la réaction du radical $NH_2 \cdot$ dans un état singlet sur NH_3 selon :



En résumé la dissipation de l'énergie des électrons accélérés ou des photons gamma conduit finalement à la dissociation des molécules d'ammoniac qui peut être résumé par l'équation schématique (27) où le symbole \rightsquigarrow signifie qu'il s'agit d'un acte primaire en chimie des rayonnements ionisants.



III-2 - Action des radicaux libres

Pour pouvoir décrire le comportement ultérieur des radicaux libres, il est nécessaire de revenir à la répartition initiale des ions dans le milieu irradié. Dans le cas des irradiation par photons gamma ou par des électrons accélérés, ces ions et radicaux sont distribués initialement d'une manière non uniforme dans le volume. Ils sont accumulés dans des grappes, dans lesquelles leur concentration peut être très élevée et qui dans le cas des électrons de 1 MeV, sont séparées les unes des autres, le long des trajectoires, d'environ 600 Å. Les trajectoires à leur tour sont parfois séparées les unes des autres de plusieurs milliers d'Angstrom, cette distance étant évidemment fonction du débit de dose. On peut évaluer à 10^{-4} sec. le temps nécessaire pour que la diffusion répartisse uniformément dans le milieu les radicaux résultant de la neutralisation des ions.

Il s'en suit qu'en présence d'un soluté, il s'établira une concurrence entre les réactions de recombinaison radicalaires d'une part et la réaction d'un radical ayant diffusé hors de la grappe, avec un soluté d'autre part.

L'importance de chacun de ces processus sera déterminée par la durée moyenne des réactions des radicaux entre eux, la constante de vitesse de la réaction du radical avec le soluté et la concentration de ce dernier.

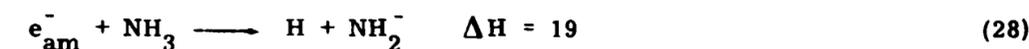
Si la concentration en soluté est élevée (supérieure ou égale à une mole par litre) on observe une diminution des rendements moléculaires et dans le même domaine de concentration du soluté une augmentation des rendements radicalaires. Ce phénomène est expliqué par l'intervention du soluté dans les grappes.

En absence de soluté, au cours de la diffusion, les atomes et les radicaux libres peuvent réagir de diverses façons pour donner finalement des produits moléculaires comme le montrent les équations suivantes.

Nous examinerons successivement les réactions des électrons solvatés (e_{am}^-), des atomes H et des radicaux $NH_2 \cdot$, formés dans les grappes.

a) Electron solvaté

Deux réactions peuvent être envisagées :



mais la réaction (21) est infiniment plus probable que (28). En effet étant donné son endothermicité, la réaction (28) ne doit pas avoir lieu.

Lorsque la concentration devient suffisante, l'hydrazine peut jouer le rôle de capteur d'électron. En effet, BAXENDALE et ses collaborateurs [50] ont déterminé dans l'eau la constante de réaction de l'hydrazine avec l'électron solvaté. Ils trouvent pour k , constante de vitesse de réaction, la valeur de $10^8 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Les réactions de capture peuvent être :



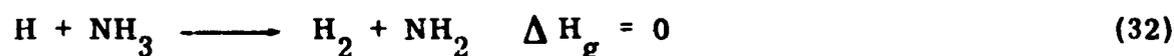
La réaction, de l'électron solvaté en solution aqueuse, suivant :



a pour constante de vitesse de réaction $k = 2,5 \cdot 10^6 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ [51]. On peut supposer, mais avec beaucoup de prudence, que la même réaction dans l'ammoniac est aussi rapide.

b) Atomes H

Trois réactions peuvent être possibles :



mais la réaction (32), à l'état liquide, contrairement à (17) et (31), doit exiger une énergie d'activation.

Lorsque la concentration d'hydrazine est suffisante la capture des atomes H devient possible suivant :



c) Radicaux $\text{NH}_2 \cdot$

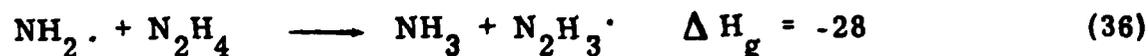
Il est logique de penser qu'une des sources d'hydrazine provient de la dimérisation des radicaux $\cdot\text{NH}_2$



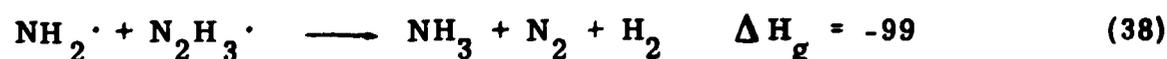
La réaction (35) peut être éliminé étant donné son endothermicité et la très faible solubilité de l'hydrogène dans l'ammoniac :



Par contre la capture des radicaux $\text{NH}_2\cdot$ par l'hydrazine selon :



conduit à la formation de radicaux $\text{N}_2\text{H}_3\cdot$ qui donne naissance à l'azote moléculaire



La réaction (38) étant peu probable car elle nécessite un réarrangement moléculaire important.

d) Radical NH.

L'hydrazine peut également provenir de la réaction du radical NH sur l'ammoniac



Pour terminer ce chapitre, nous dirons que si une réaction d'un radical avec un autre radical nécessite une énergie d'activation inférieure à une réaction d'un radical avec une molécule, la faible concentration en radicaux comparée aux nombres de molécules du milieu laisse à penser que le deuxième type de réaction joue un rôle important.

IV - CARACTERISATION ET METHODE D'ANALYSE DES PRODUITS FINAUX DE LA RADIO-LYSE

IV-1 - Analyse des gaz de radiolyse

a) Appareillage

D'après A. I. M. KEULEMANS [52] la chromatographie gaz-solide est bien adaptée à la séparation des mélanges gazeux dont les constituants ont des points d'ébullition assez bas, aussi les analyses qualitatives et quantitatives des gaz de radiolyse de l'ammoniac liquide ont été effectuées à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons utilisé pour nos analyses, une colonne de 2 mètres de long, 1/8" de diamètre, le tamis moléculaire étant du type 5 Å, de granulométrie 30-60 mesh. Le chromatographe est un PERKIN-ELMER 116-E, comportant deux cellules de conductivité thermique et un détecteur à ionisation de flamme.

Le montage effectué sur l'appareil est différentiel, il comporte deux cellules identiques dans chacune des branches d'un pont de Wheatstone. Dans l'une des cellules circule le gaz porteur pur, dans l'autre le mélange gaz porteur gaz à détecter, ce qui provoque le déséquilibre du pont, la différence de potentiel ainsi créée est enregistrée.

Une ligne à vide en verre pyrex, dont une partie est en acier inoxydable, permet l'extraction et la mesure des volumes des gaz. La figure 5 nous montre ses quatre parties principales. La section A en acier inoxydable permet d'adapter, des brises ampoules en acier dont le schéma de principe est donné sur la figure 6.

La section A peut être isolée du reste du banc grâce à deux robinets métalliques à vide. Par réchauffement et solidification nous pouvons pomper la totalité des gaz de radiolyse.

Le piège (1) situé entre A et la pompe Toepler (B) permet de condenser les traces d'ammoniac entraînées par les gaz. Ces derniers étant stockés dans (2) puis introduit dans le chromatographe à l'aide du robinet (3).

La section (C) permet d'envoyer une quantité déterminée de gaz pur ou un de leur mélange synthétique dans la pompe de mesure de volume, pour l'étalonnage du chromatographe.

Le bloc de pompage doté d'une pompe secondaire à vapeur de mercure permet d'atteindre 10^{-5} torr.

b) Courbes d'étalonnage - Résultats expérimentaux

Dès 1958 JANAK [53] avait montré que la forme du spectre chromatographique des gaz permanents ($H_2-O_2-N_2-CH_4-CO$) dépendait de la teneur en eau du tamis moléculaire constituant l'adsorbant de la colonne. Il avait, en outre, observé que le temps de rétention de l'oxyde de carbone dépendait fortement de l'état d'hydratation de l'adsorbant et que, pour des teneurs élevées en eau (supérieures à 9%) l'ordre d'élution des pics du méthane et de l'oxyde de carbone était inversé. Nous avons pu constater qu'il était possible de séparer les gaz permanents déjà cités en un seul passage sur une colonne de tamis moléculaire 5 Å à condition que celui-ci ait sa teneur en eau comprise entre 1 et 3%. Son contrôle est effectué en mesurant le temps de rétention de l'oxyde de carbone. Pour avoir le taux d'hydratation désiré, nous traitons le zéolithe à 250°C pendant seize heures à l'aide d'un balayage d'hélium. Si la colonne ainsi préparée est utilisée avec des gaz secs, elle conserve ses caractéristiques (donc sa teneur en eau) durant des semaines, voir des mois d'utilisation.

D'autre part, la conductivité thermique de l'hydrogène est très voisine de celle de l'hélium utilisé comme gaz porteur. CASTELLO et ses collaborateurs [54] donnent respecti-

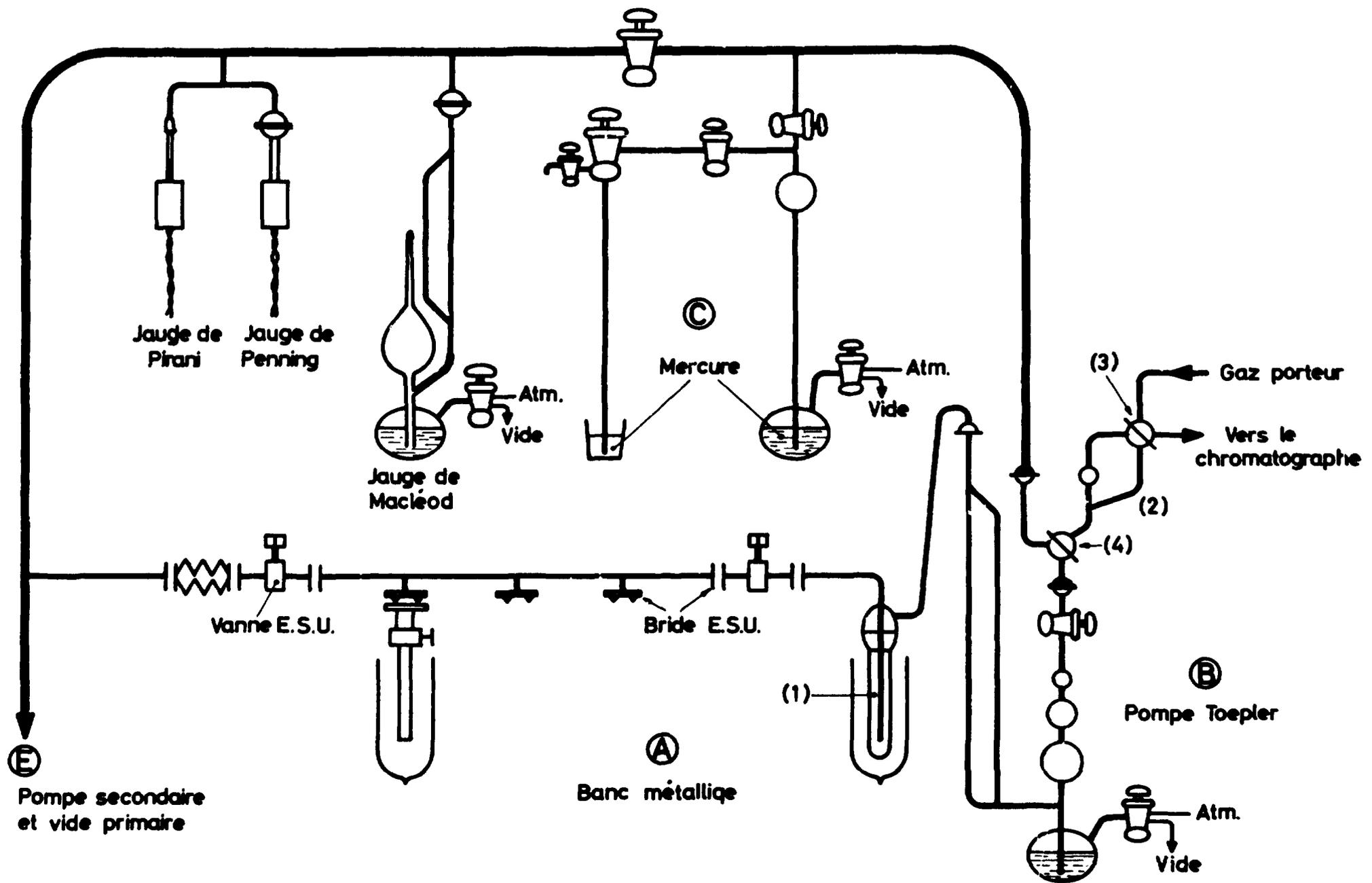


Fig.5. Banc à vide pour la mesure et l'analyse des gaz de radiolyse de l'ammoniac liquide.

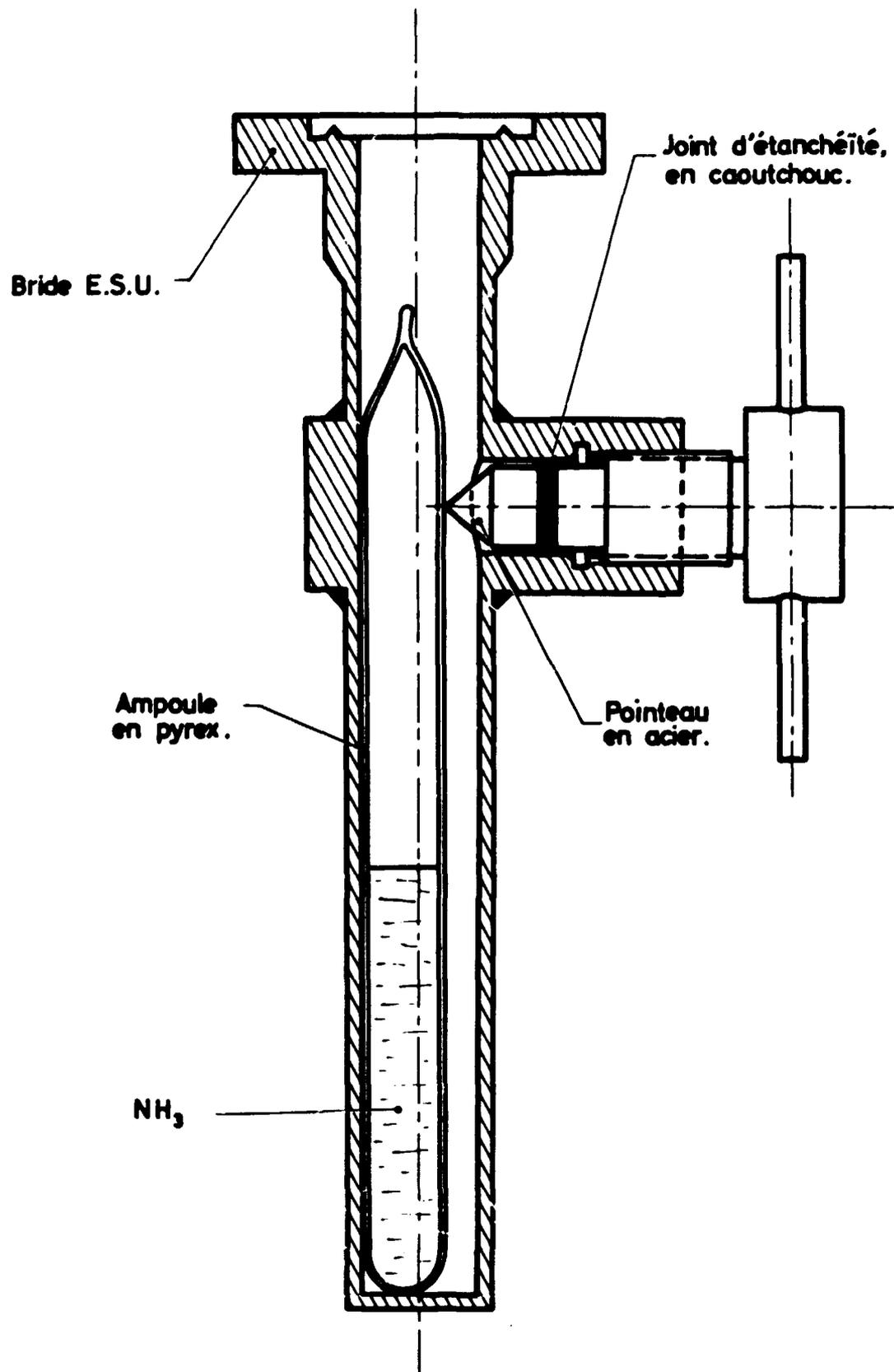


Figure 6 - Schéma de principe d'un brise ampoule.

vement pour l'hydrogène et pour l'hélium les valeurs mesurées à 0°C de 40 et 33,6 cal/cm/sec °C. Mais la principale difficulté du dosage, comme l'indiquent plusieurs auteurs dont KEULEMANS [52] et VAN DE CRAATS [55] réside dans le fait que la conductivité thermique du mélange hydrogène-hélium n'est pas une fonction linéaire de la concentration en hydrogène. Nous avons donc été conduits à introduire dans le chromatographe des volumes de gaz à analyser donnant un pourcentage d'hydrogène dans le gaz porteur sensiblement constant.

Pour chaque séparation, le débit d'hélium, utilisé comme gaz porteur, est déterminé avec précision à l'aide d'un débitmètre à bulle placé à la sortie de la colonne. Nous avons choisi un débit de 40 cm³ par minute et 29°C pour la température de la colonne.

L'identification des constituants du mélange à analyser a été faite en mesurant le temps de rétention de gaz purs, dans les conditions opératoires choisies pour la séparation. Un exemple de chromatogramme est donné sur la figure 7. Les pics par ordre d'élution sont l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le méthane, l'oxyde de carbone.

Des mesures statistiques effectuées par JANAK [53], il ressort que la méthode d'étalonnage d'après la hauteur maximum de la courbe d'élution, est plus précise que la méthode utilisant sa surface ou celle qui consiste à se servir, du produit de la hauteur par la distance entre son maximum et l'origine. Nous avons donc utilisé le premier procédé.

Les courbes d'étalonnage obtenues sont données sur la figure 8.

IV-2 - Hydrazine

IV-2.1 - Séparation du mélange hydrazine-ammoniac

Nous avons étudié la radiolyse de l'ammoniac liquide pur et en présence de solutés. Après avoir extrait et analysé les gaz de radiolyse, nous nous trouvons devant un problème de séparation afin d'effectuer les dosages.

IV-2.1.1 - Cas de l'ammoniac pur

Les ampoules irradiées contenant essentiellement de l'ammoniac sont refroidies à -196°C et introduites dans un mélange réfrigérant (3/4 glace, 1/4 chlorure de sodium) qui permet de maintenir les échantillons à -21°C. L'ammoniac (point d'ébullition -33°C) s'évapore, l'hydrazine (point de fusion 1,4°C) reste dans le tube. A la fin de l'évaporation l'hydrazine est extraite à l'aide d'acide chlorhydrique 2N afin d'obtenir 25 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine. C'est sur 10 cm³ de cette solution que nous effectuons le dosage.

IV-2.1.2. - Cas de l'ammoniac en présence de solutés

Il est important de vérifier que les intercepteurs additionnés à l'ammoniac et qui passent en solution chlorhydrique avec l'hydrazine ne faussaient pas le dosage colorimétrique.

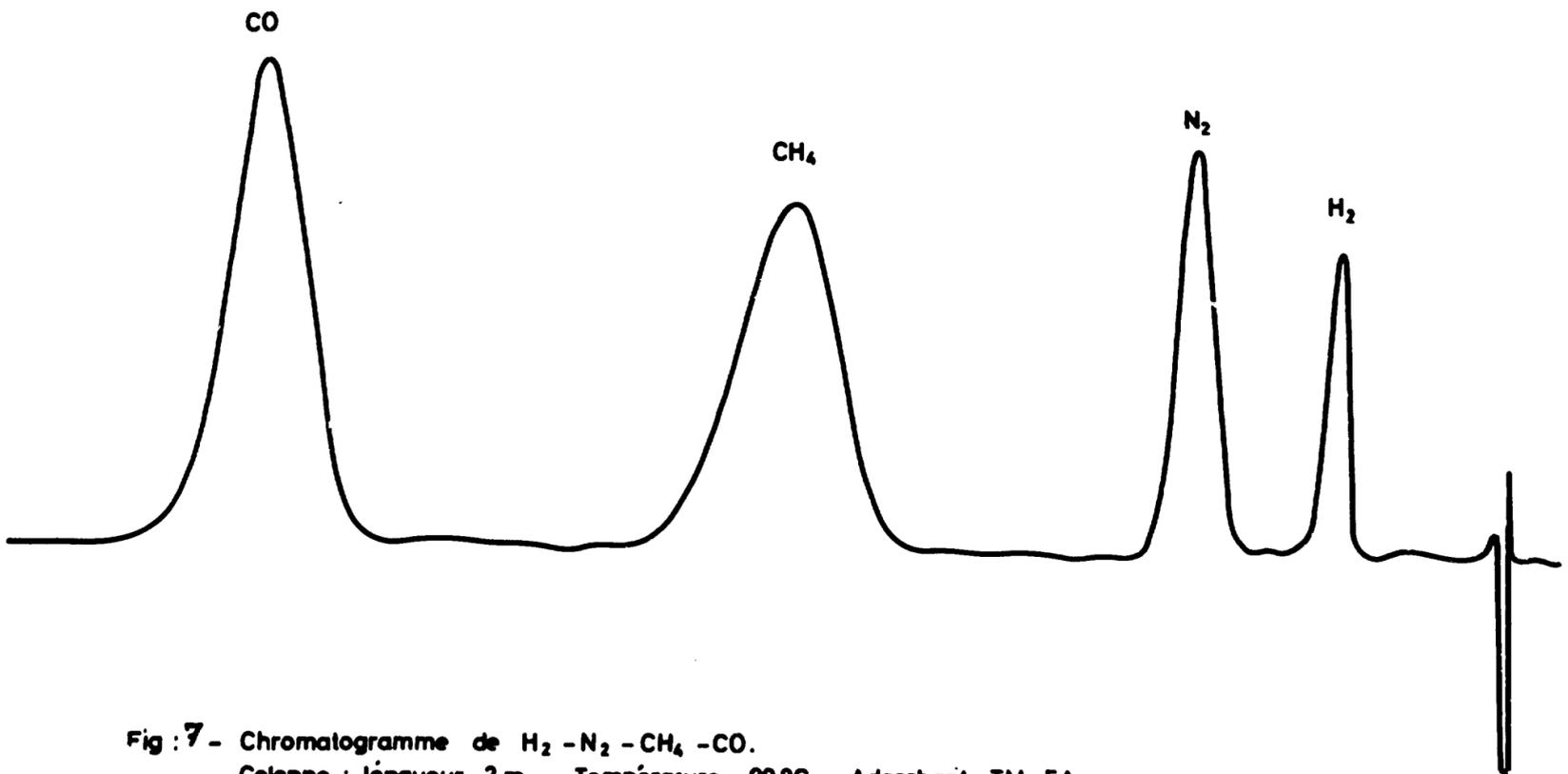


Fig : 7 - Chromatogramme de H₂ - N₂ - CH₄ - CO.
 Colonne : longueur 2 m. - Température 29°C. - Adsorbant TM 5A.
 Gaz porteur : Hélium - débit : 40 cm³ / min.

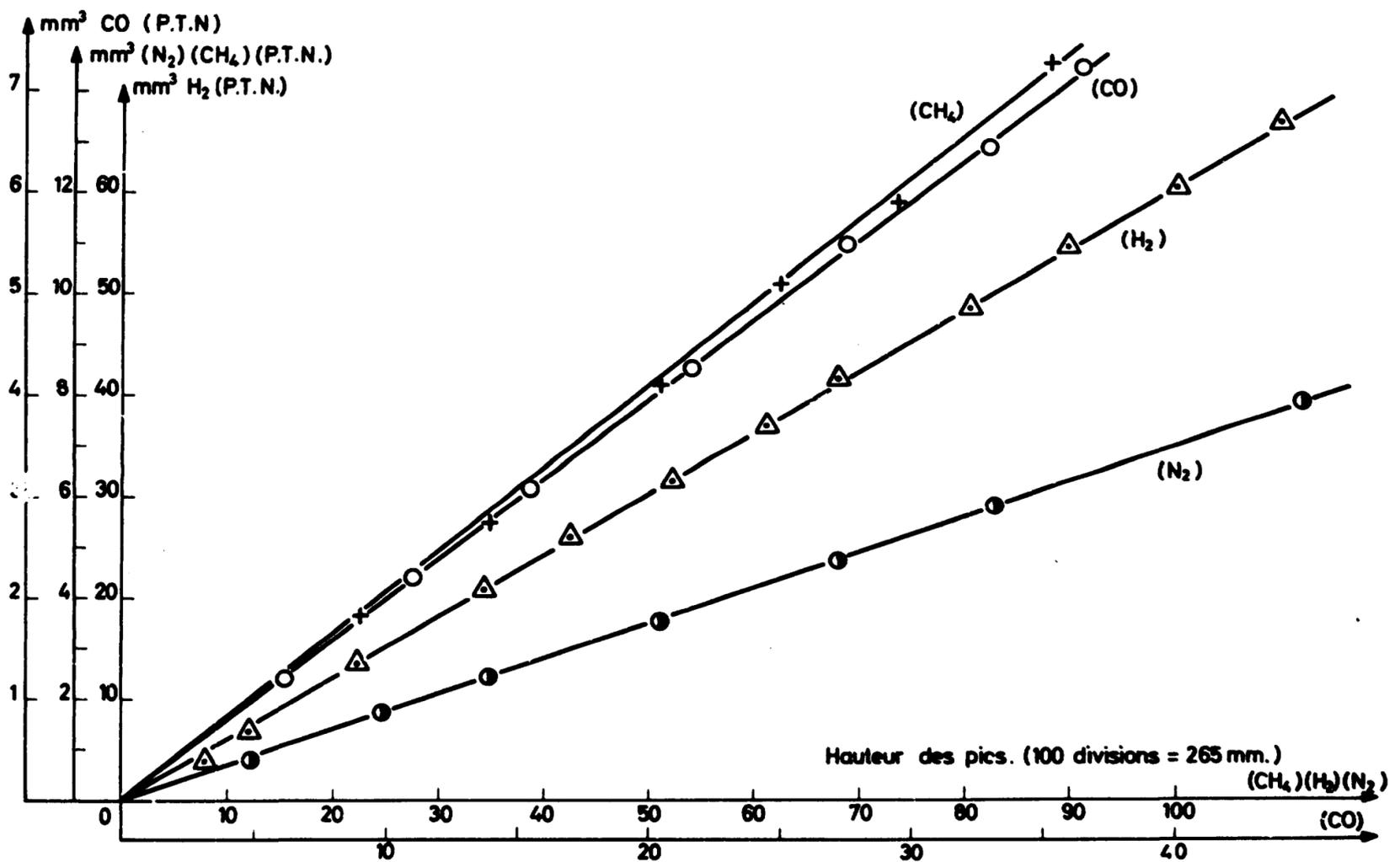


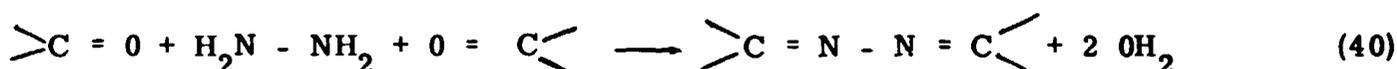
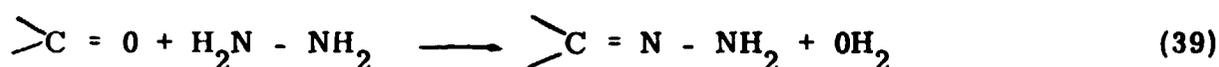
Fig : 8 - Mesures par chromatographie gazeuse . Courbes d'étalonnage pour H₂ - N₂ - CH₄ - CO.
 Colonne : longueur 2 m. - Température 29°C. - Adsorbant T.M. 5A - Gaz porteur : Hélium - débit : 40 cm³ / min.

J. R. PUIG et E. SCHWARZ [15] ont constaté que les amines aliphatiques qui peuvent se former au cours de la radiolyse, ne gênent pas le dosage lorsque l'on veille à ce que la concentration en acide soit exactement 1N. Pour plus de sécurité, nous avons effectué, pour chaque intercepteur ou leur mélange, l'extraction des amines à l'aide de benzène en solution ammoniacale.

L'hydrazine est entièrement soluble dans l'eau à la température ordinaire alors que les amines se trouvent dans la phase benzénique. Le dosage de l'hydrazine dans les solutions ainsi séparées donne une légère diminution de sa concentration ce qui nous a conduit à effectuer des essais sur des solutions de chlorhydrate d'hydrazine titrée. La méthode d'extraction conduit à des pertes en hydrazine pouvant atteindre 5% qui correspondent à celles précédemment constatées.

L'existence d'un azéotrope hydrazine-ammoniac pouvait être également la cause de perte d'hydrazine. Nous n'avons pas trouvé de travaux sur ce sujet dans la bibliographie ce qui nous a conduit à absorber, l'ammoniac évaporé des échantillons, par barbottage dans 60 cm³ d'acide chlorhydrique 4N. L'analyse de cette solution n'a pas révélé de trace d'hydrazine.

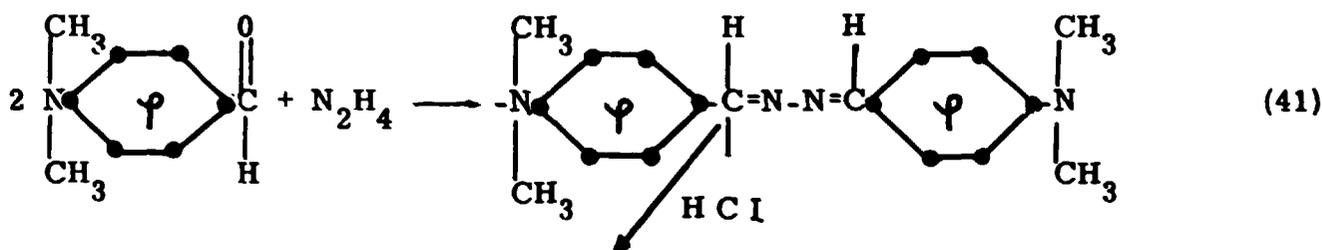
D'autre part, l'hydrazine en milieu faiblement acide ou tamponé forme avec les cétones, des hydrazones-dissymétriques ou des azines symétriques [56].



Après évaporation de l'ammoniac, le mélange restant est extrait par une solution chlorhydrique 2N. L'analyse spectrophotométrique de cette solution nous a permis de vérifier l'absence de ces deux composés.

IV-2.2 - Dosage de l'hydrazine

Nous avons utilisé une méthode spectrophotométrique d'abord proposée par PEREZ et PETIT [57] puis par WATT et CHRISP [58] et enfin par FRIER et RESCH [59]. Elle est basée sur la réaction de l'hydrazine en solution aqueuse acide sur le paradiméthylaminobenzaldéhyde en solution alcoolique, pour donner une azine, qui se transforme en présence d'acide chlorhydrique 1N en une hydrazone de structure quinofque possédant un maximum d'absorption à 4580 Å.



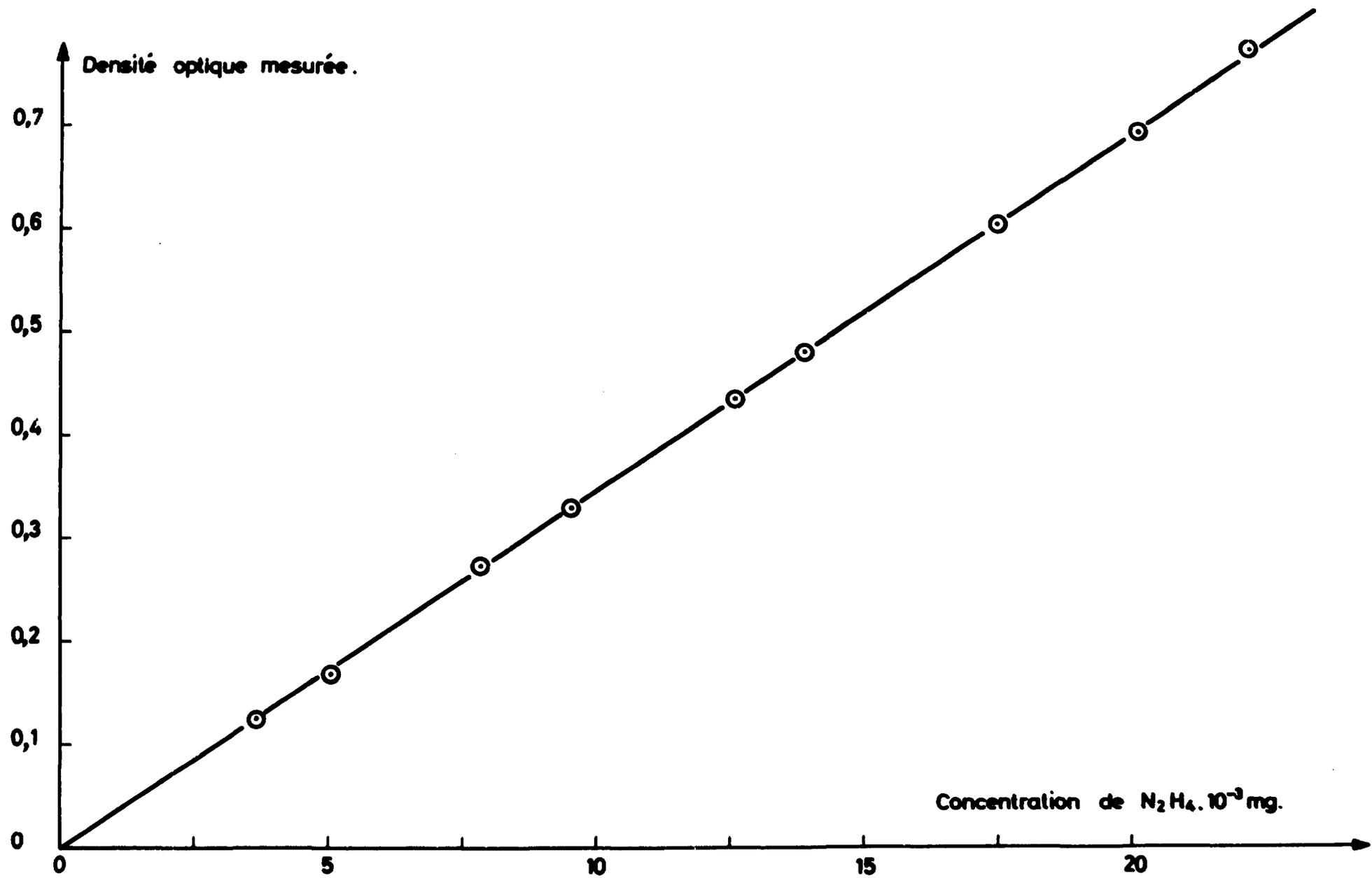
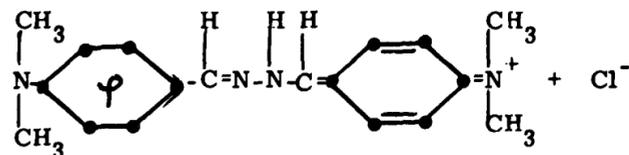


Fig: 9 - Dosage spectrophotométrique de l'hydrazine - Longueur d'onde 458 m μ - Cuve 1 cm. d'épaisseur.



Le réactif est obtenu en dissolvant 2g de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 100 cm³ d'alcool éthylique acidifié par 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Cette méthode est très sensible, elle permet le dosage de 0,05 ppm. La courbe d'étalonnage de la figure 9 a été obtenue à partir d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine dont le titre a été déterminé par pesée.

V - INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES SUR LE RENDEMENT RADIOCHIMIQUE DE L'HYDRAZINE

Après l'analyse des produits finaux de la réaction, il importait de déterminer par une étude systématique, les conditions les plus favorables à la radiosynthèse de l'hydrazine. L'étude qui suit montre l'influence des différents paramètres physiques et chimiques sur le rendement des produits de la radiolyse.

L'analyse des mécanismes d'interception a été faite à l'aide de capteurs deutérés.

V-1 - Effet du débit de dose

V-1.1 - Ammoniac liquide pur

Nous avons effectué cette étude à la température de 21° ± 1°C, maintenue constante, dans l'ampoule irradiée, à l'aide d'une chemise en verre dans laquelle circulait un fluide venant d'un cryostat. Deux sources d'irradiation ont été utilisées, les rayonnements du Co60 (1,3 MeV) et des électrons accélérés de 4 ± 0,5 MeV :

a) Irradiation à l'aide du Co60

Le domaine des débits de dose exploré est compris entre 0,21 et 2,28 Mrad/h.

La figure 10 montre la variation du rendement en hydrazine en fonction du débit de dose et de la dose. On constate une élévation du rendement au fur et à mesure que le débit de dose augmente, quelle que soit la dose absorbée, sauf pour la courbe I (débit de dose : 2,28 Mrad/h).

b) Irradiation avec des électrons de 4 MeV

Les différents débits de dose utilisés sont obtenus en faisant varier le courant

d'alimentation du filament de l'accélérateur (entre 15 et 30 μ A) ou en éloignant l'échantillon de la fenêtre de sortie des électrons. Afin d'atteindre la dose exactement délivrée pour chaque irradiation, nous plaçons à côté de l'échantillon à irradier un tube identique et contenant la même quantité d'un liquide dosimètre (SO₄Fe désaéré ou acide oxalique).

En effet, les conditions d'utilisation nécessitent un arrêt complet de l'accélérateur après chaque irradiation. Cette dernière est donc peu reproductible. Une fois le réglage de l'accélérateur effectué, l'échantillon et le dosimètre déjà placés sur un chariot commandé à distance, sont introduits dans le faisceau.

Les variations du rendement en hydrazine en fonction de la dose pour quatre débits de dose différents, 9 ± 2 Mrad/h, 38 ± 3 Mrad/h, 70 ± 4 Mrad/h et 110 ± 5 Mrad/h, sont représentés sur les figures 11 et 12.

Nous constatons un effet très net du débit de dose.

Comme le montrent les courbes de la figure 13, qui représentent la variation du G(N₂H₄) en fonction du débit de dose, le rendement en hydrazine augmente jusqu'à un débit de dose d'environ 40 Mrad/h, pour décroître légèrement au fur et à mesure que ce dernier s'accroît.

De nombreuses publications portent sur l'influence du débit de dose dans la radiolyse de l'eau [60] [61] [62] et [63].

J. A. GHORMLEY [64] en 1956 a publié les résultats qu'il a obtenus dans la radiolyse de l'eau pure par un faisceau d'électrons. Il constate que la concentration en eau oxygénée varie avec le débit de dose pour des irradiations effectuées en statique.

D'autre part H. A. SCHWARZ [65] trouve que G(H₂O₂) est une fonction linéaire de la racine carrée du débit de dose. Les irradiations étaient faites à l'aide d'un faisceau d'électron pulsés de 1,5 MeV provenant d'un montage spécial sur un Van de Graff. ANDERSON et HART [62] ont également étudié la radiolyse de l'eau neutre et acidifiée à l'aide d'un accélérateur linéaire fournissant un faisceau d'électrons pulsés de 15 MeV. Le débit de dose est de 2.10²³ eV.cm⁻¹ sec⁻¹. Ils constatent la diminution du rendement en hydrogène au fur et à mesure que la concentration en eau oxygénée du milieu augmente. Ils expliquent ces résultats en supposant que l'eau oxygénée est un capteur d'atomes H agissant au faible concentration dans le milieu, puis pour des concentrations plus élevées (supérieures à 10⁻³ mole L⁻¹) sur les radicaux diffusant des grappes. H. A. SCHWARZ [66] a également étudié l'effet du débit de dose sur le rendement en fer ferrique des solutions acides de sulfate ferreux dégazées. Il constate que le rendement G(FeIII) décroît lorsque le débit de dose augmente. La réaction la plus lente de toutes les réactions pouvant avoir lieu est celle de l'oxydation des ions fer-

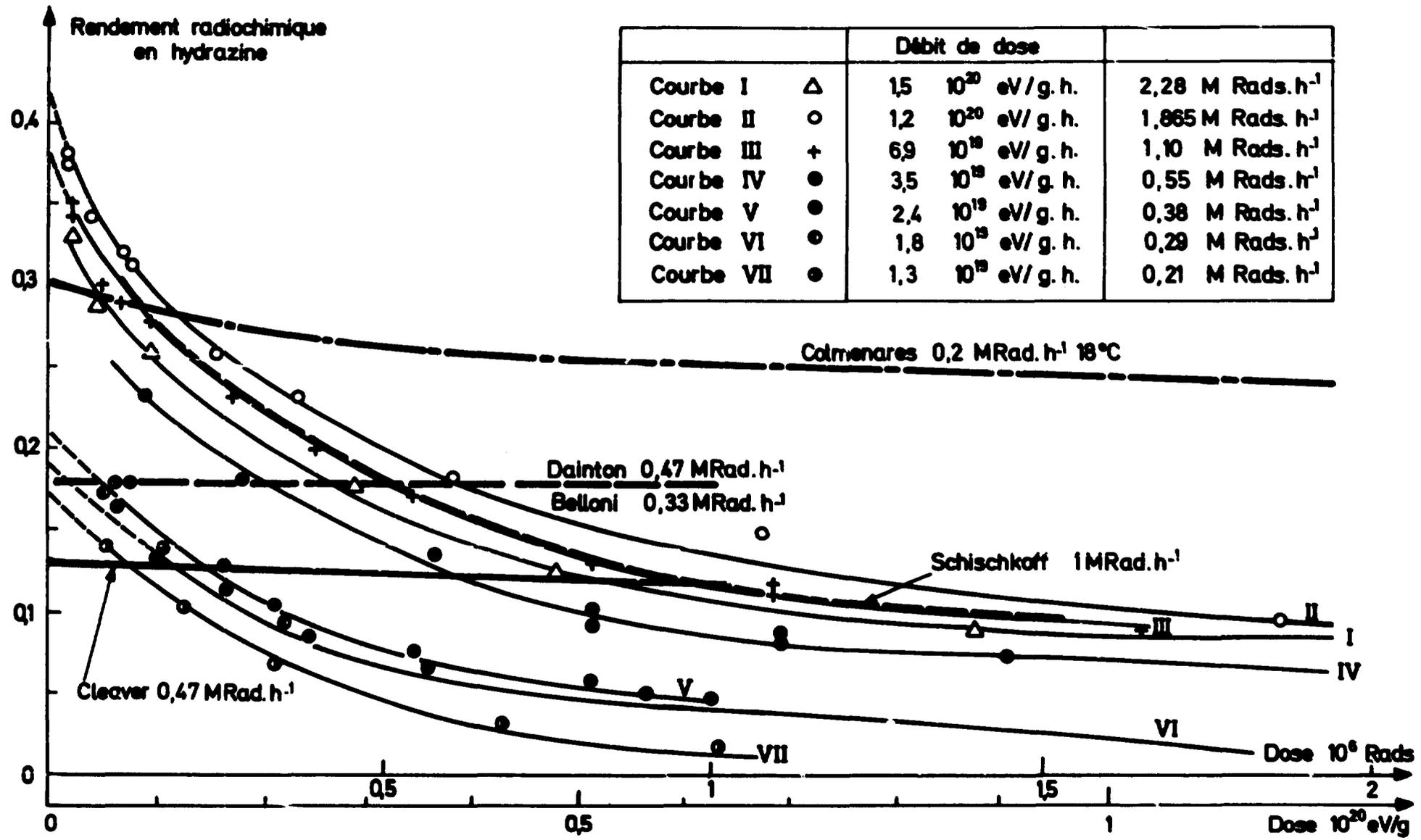


Fig. 10. Influence de la dose et de l'intensité, sur le rendement radiochimique en hydrazine

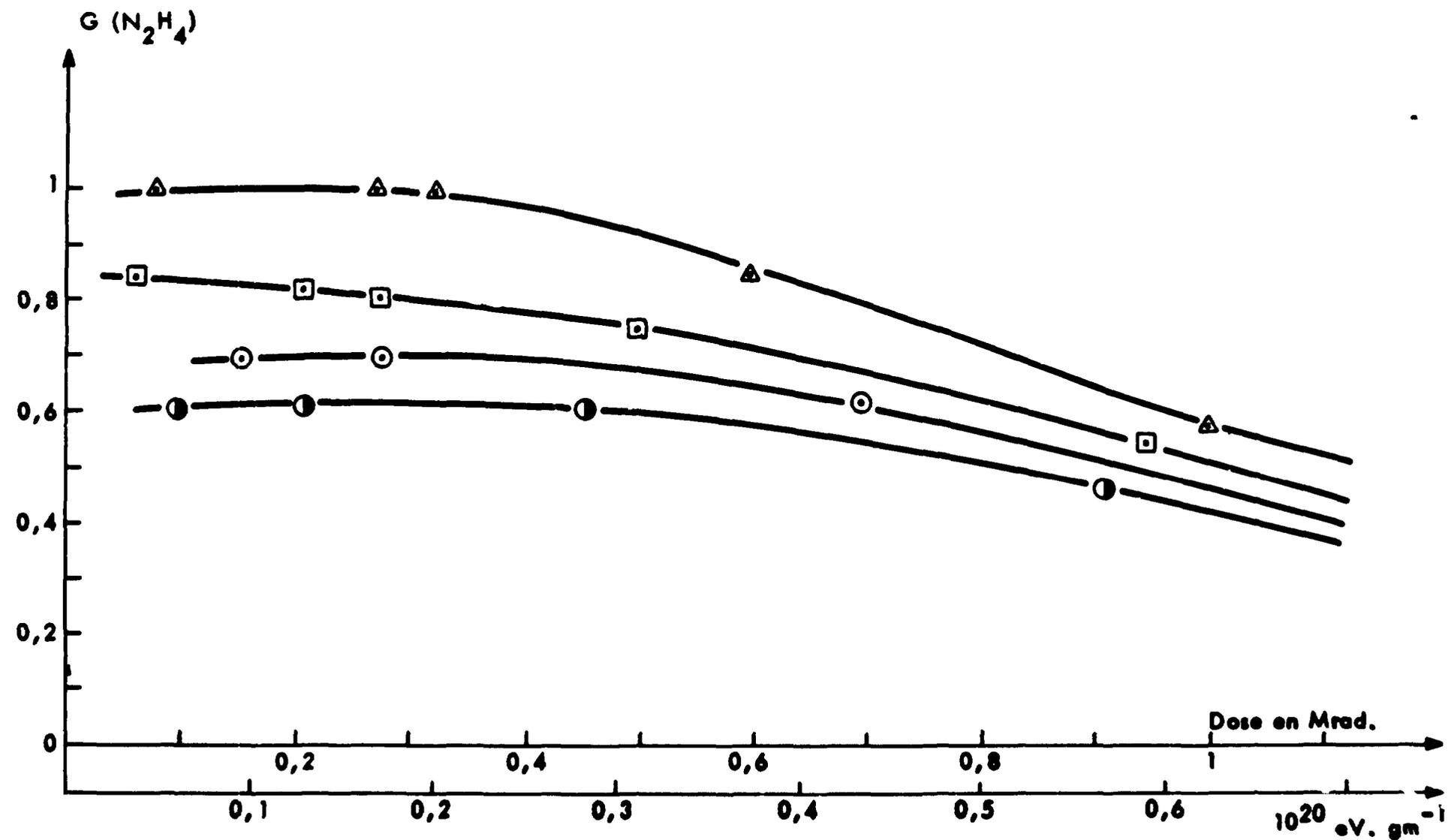


Fig. 11 - Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide
Influence du débit de dose et de la dose sur $G(N_2H_4)$

Débit de dose : ● $9 \pm 2 \text{ Mrad. h}^{-1}$ ◻ $70 \pm 4 \text{ Mrad. h}^{-1}$
 ▲ $38 \pm 3 \text{ Mrad. h}^{-1}$ ○ $110 \pm 5 \text{ Mrad. h}^{-1}$

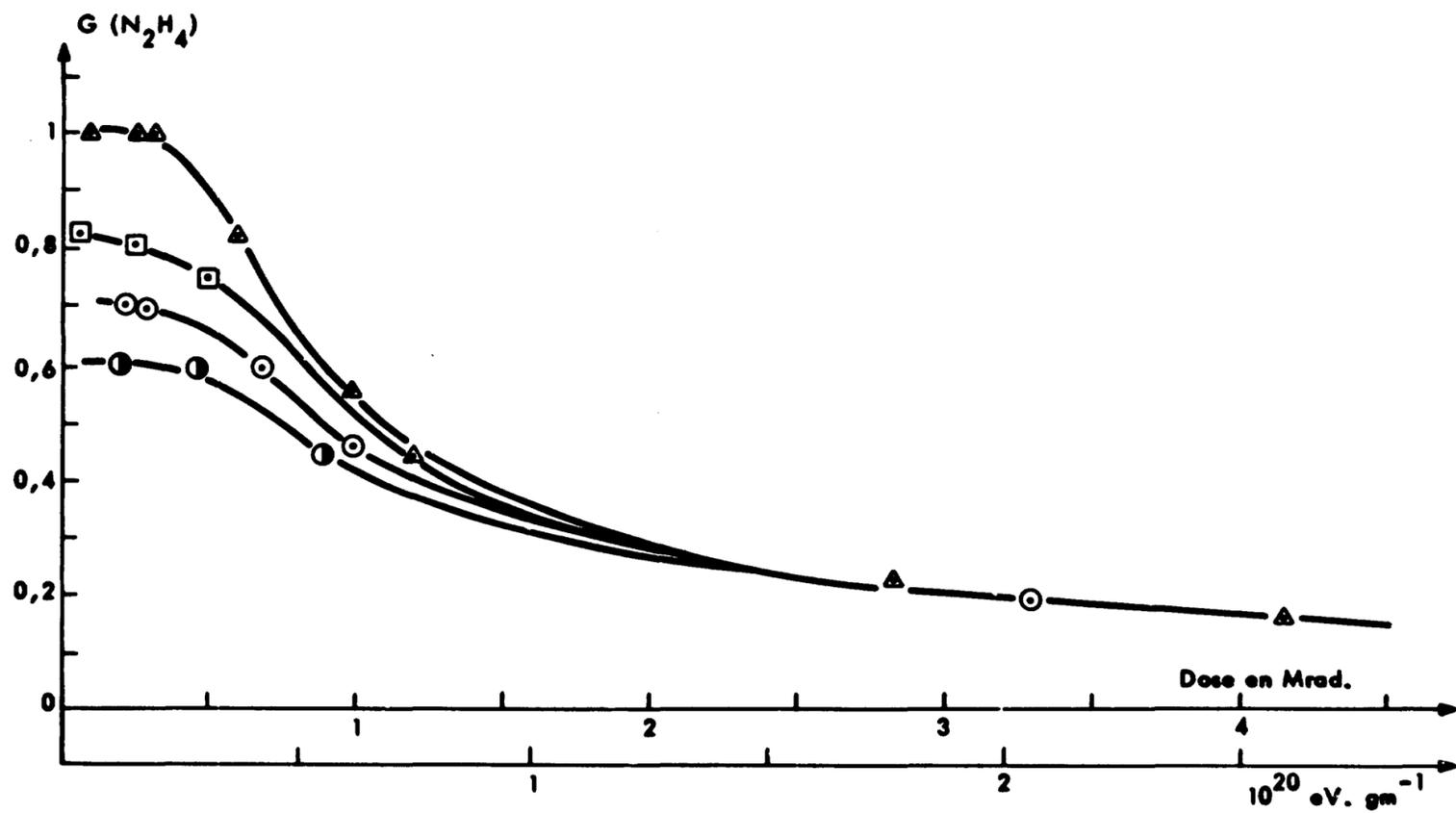


Fig. 12 - Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide.
Influence du débit de dose et de la dose sur G (N₂H₄)

Débit de dose : ● 9 ± 2 Mrad.h⁻¹ □ 70 ± 4 Mrad.h⁻¹
 ▲ 38 ± 3 Mrad.h⁻¹ △ 110 ± 5 Mrad.h⁻¹

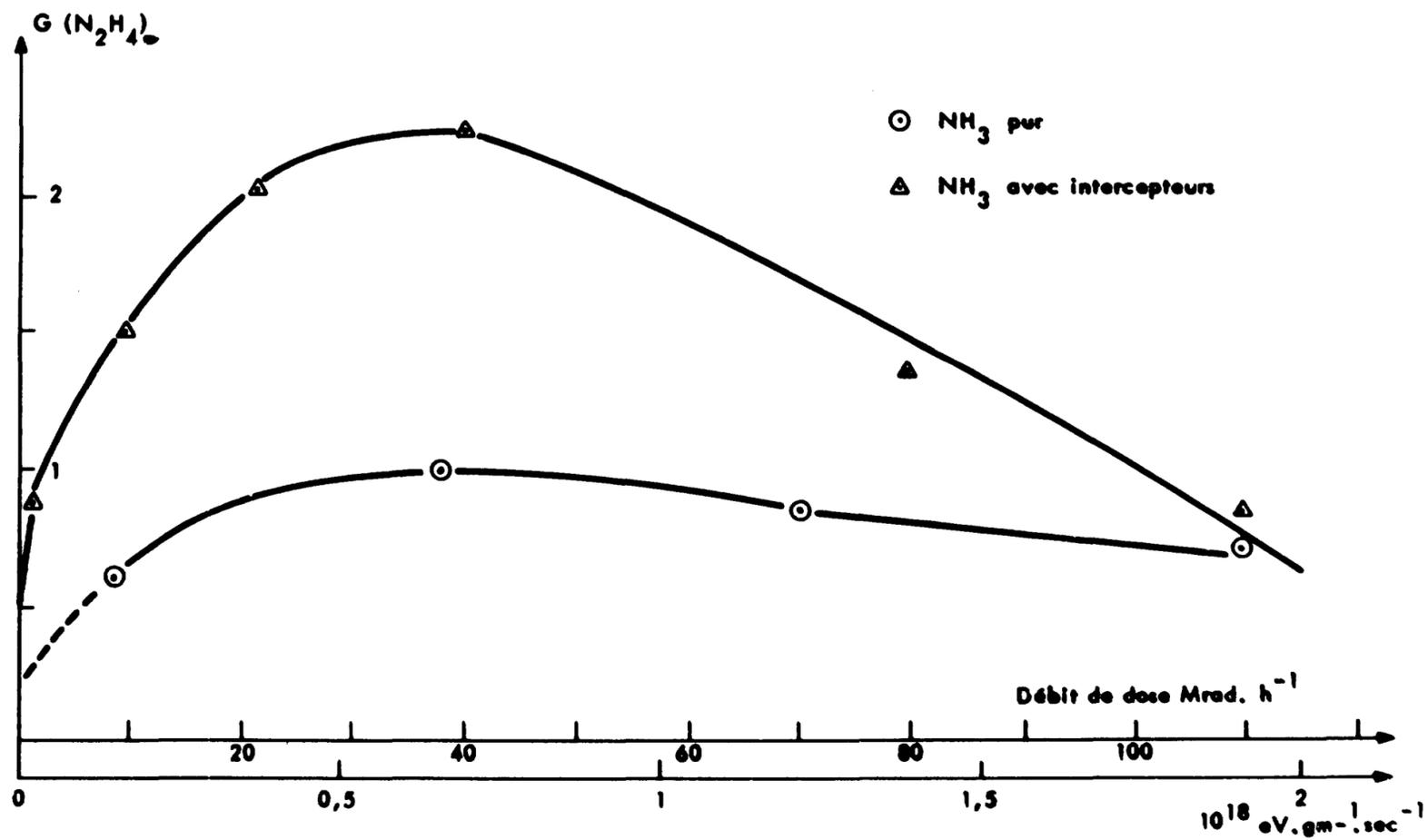


Fig. 13 - Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide.
- Influence du débit de dose sur G (N₂H₄) - Dose 400.000 rads.

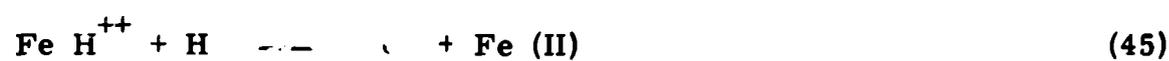
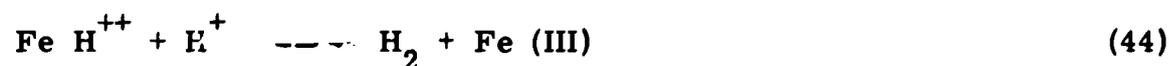
reux par les atomes H



Pour des débits de dose élevés, (42) rentre en compétition avec (43)



Comme nous sommes en milieu acide deux réactions sont de nouveau en compétition :



Les réactions biradicalaires étant favorisées par la promiscuité des grappes aux forts débits de dose, le rendement en hydrogène augmente et le rendement en Fe (III) diminue.

Dans l'ammoniac liquide l'effet du débit de dose sur le rendement en hydrazine, semble être important et bénéfique jusqu'à 40 Mrad/h. Au-delà de cette valeur le $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ diminue légèrement lorsque le débit de dose s'accroît. On notera la valeur élevée du maximum $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ égale à 1 pour une dose de 0,4 Mrad.

L'analyse des rendements des gaz, hydrogène et azote, donnés sur la figure 14 se révèle très intéressante.

Si on compare par exemple pour une dose de 0,4 Mrad les rendements gazeux, on observe que le rendement en azote reste constant mais que le rendement en hydrogène augmente avec le débit de dose pour passer par un maximum 2,2. Ce rendement important en hydrogène peut s'expliquer, comme dans le cas de l'eau, par le rapprochement des grappes aux débits de dose élevés. La réaction de recombinaison des atomes H devant être alors favorisée. Lorsque le débit de dose continue à croître la réaction (31) :



rentre en compétition avec (17) :



et on constate la chute des rendements d'hydrogène et d'hydrazine. Ainsi d'après nos résultats, la réaction (32) :



ne doit pas avoir lieu.

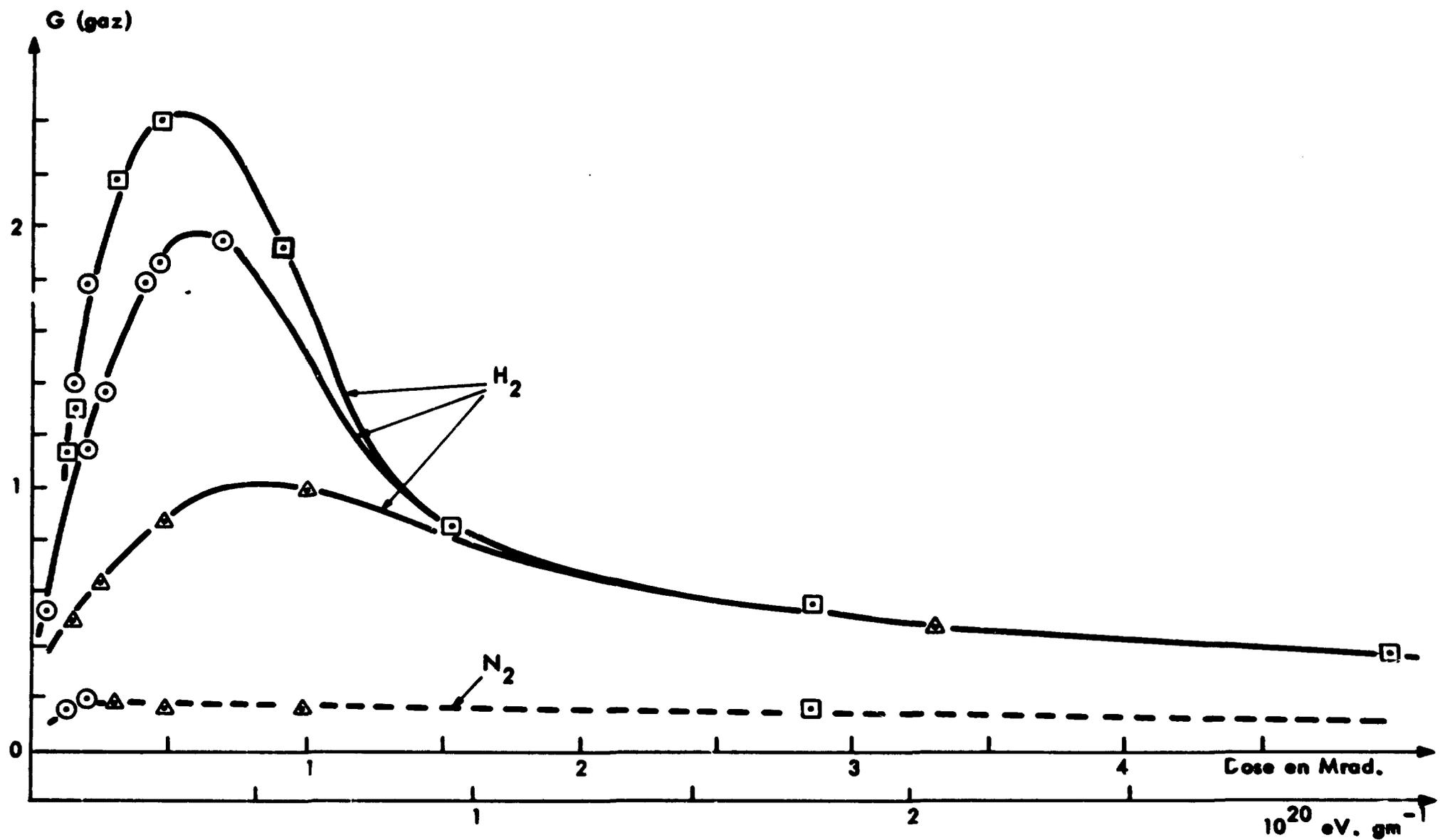


Fig. 14 - Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide
Influence du débit de dose et de la dose sur G (gaz)

Débit de dose : ○ $9 \pm 2 \text{ Mrad.h}^{-1}$ △ $110 \pm 5 \text{ Mrad.h}^{-1}$
 □ $38 \pm 3 \text{ Mrad.h}^{-1}$ ○ $70 \pm 4 \text{ Mrad.h}^{-1}$

V-1.2 - Ammoniac liquide en présence de solutés

Les irradiations ont été conduites dans les mêmes conditions que celles décrites au paragraphe précédent. Plusieurs solutés connus comme intercepteurs de radicaux dans l'eau ont été étudiés dans l'ammoniac liquide. Les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre suivant.

Pour étudier l'influence du débit de dose, nous avons choisi deux intercepteurs qui favorisent l'obtention d'un rendement élevé en hydrazine, ce sont l'acétone et le chloroforme aux concentrations respectives de 1 et 0,1 mole .L⁻¹.

a) Irradiation à l'aide du Co60

Sur la figure 15 sont tracées les courbes représentant la variation du rendement en hydrazine en fonction de la dose, pour deux débits de dose, 0,82 Mrad/h et 1,51 Mrad/h.

Comme pour l'ammoniac liquide pur on constate un gain sensible en hydrazine pour les débits de dose les plus élevés. Les rendements sont, pour une dose déterminée, environ sept fois plus forts que ceux atteints pour l'ammoniac pur.

b) Irradiation à l'aide d'électrons de 4 MeV

Nous avons étudié l'influence du débit de dose pour des valeurs sensiblement égales à celles utilisées pour l'ammoniac liquide pur (10 ± 2 Mrad/h - 43 ± 4 Mrad/h - 80 ± Mrad/h - 110 ± 5 Mrad/h). Les résultats obtenus ont permis de tracer les courbes des figures 16 et 17 qui représentent la variation du rendement en hydrazine en fonction de la dose. La valeur G de chaque point des courbes est la moyenne d'au moins trois résultats expérimentaux. On constate, comme pour l'ammoniac liquide pur que le rendement maximum en hydrazine est atteint pour un débit de dose d'environ 40 Mrad/h. A mesure que ce dernier s'élève, le rendement chute très nettement comme le montrent les courbes de la figure 17.

Nous pouvons conclure en soulignant l'importance du débit de dose dans la radiolyse de l'ammoniac liquide pur ou en présence d'intercepteurs.

J. R. PUIG et E. SCHWARZ [15] ont signalé un tel effet. La zone de débits de dose qu'ils ont étudiée s'étend de 0,02 à 0,112 Mrad/h. Les auteurs constatent dans ce domaine, que nous n'avons pas exploré, une chute de rendement avec l'élévation du débit de dose. Par contre DAINTON et ses collaborateurs [12] ont trouvé que le rendement en hydrazine était indépendant du débit de dose pour une zone comprise entre 0,003 et 0,55 Mrad/h.

De nombreux auteurs ont signalé cet effet dans la radiolyse de l'eau, pure ou en présence de solutés. Les valeurs du débit de dose nécessaire pour que son influence soit perceptible sont nettement plus élevées que celles trouvées pour l'ammoniac.

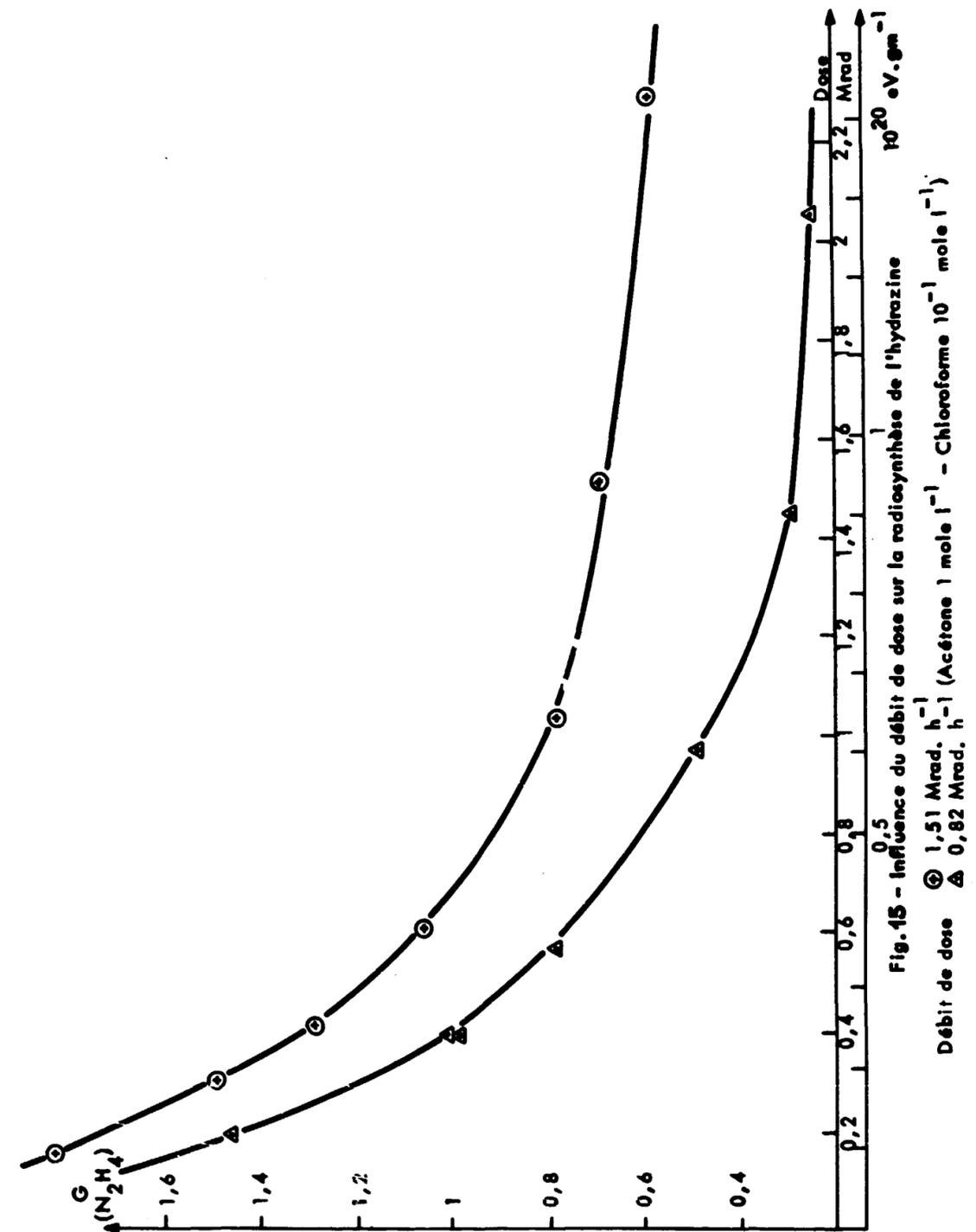


Fig. 15 - Influence du débit de dose sur la radiosynthèse de l'hydrazine
Débit de dose ⊙ 1,51 Mrad. h⁻¹ (Acétone 1 mole l⁻¹ - Chloroforme 10⁻¹ mole l⁻¹)
⊠ 0,82 Mrad. h⁻¹

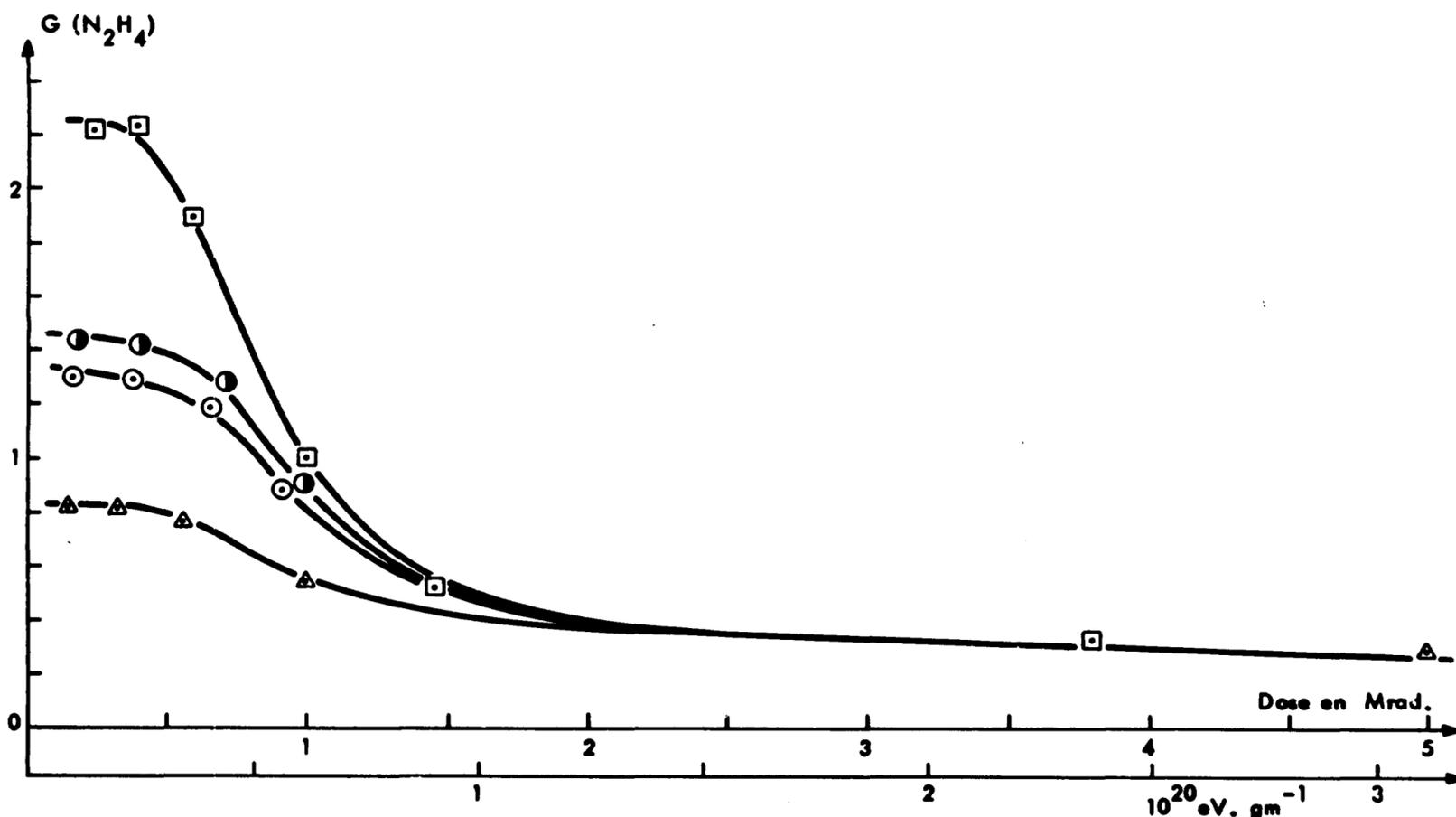


Fig. 16 - Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs
Influence du débit de dose et de la dose sur $G(N_2H_4)$

Débit de dose : \bullet $10 \pm 2 \text{ Mrad.h}^{-1}$ \circ $80 \pm 4 \text{ Mrad.h}^{-1}$
 \square $43 \pm 4 \text{ Mrad.h}^{-1}$ \triangle $110 \pm 5 \text{ Mrad.h}^{-1}$

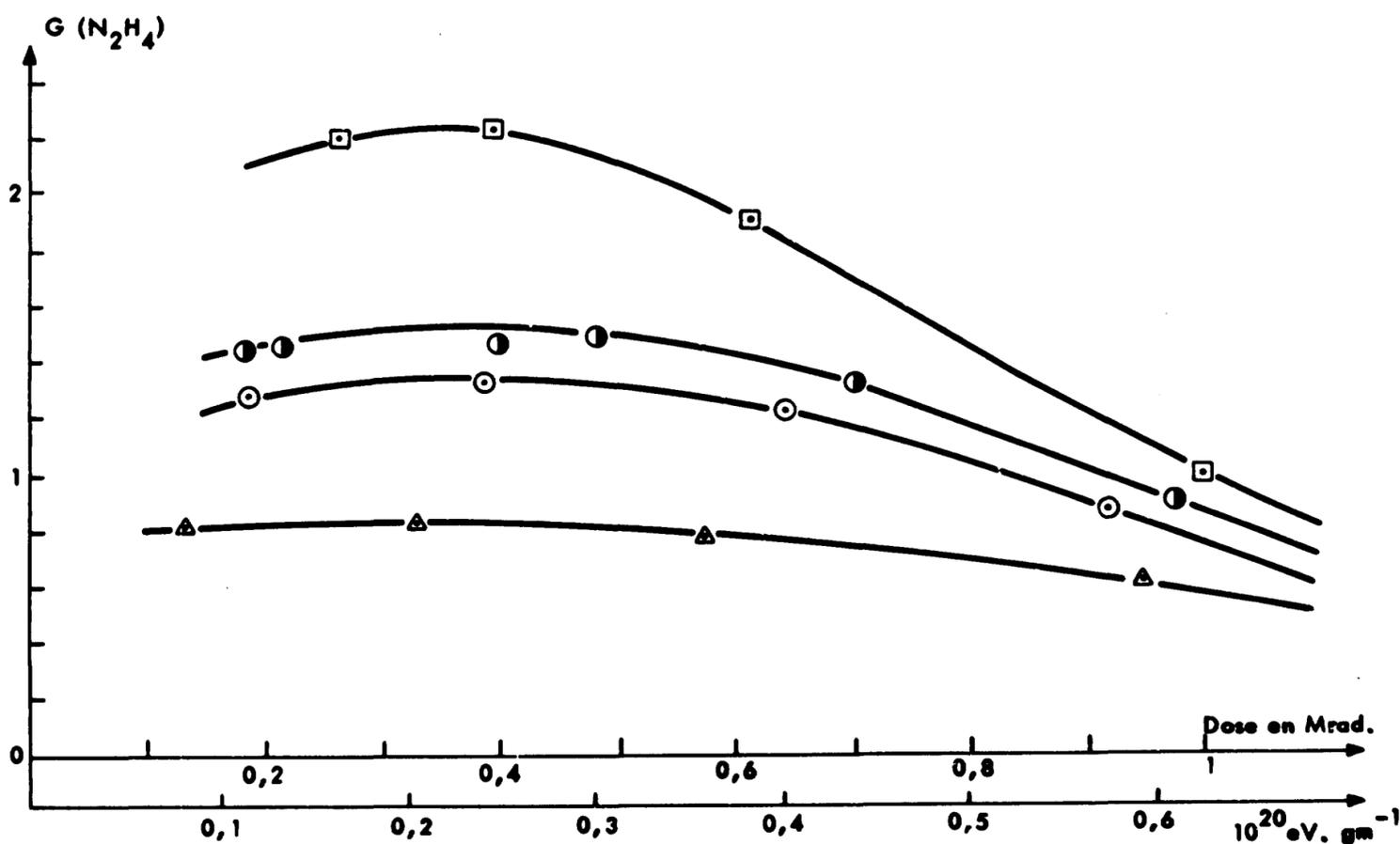


Fig. 17 - Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs
Influence du débit de dose et de la dose sur $G(N_2H_4)$

Débit de dose : \bullet $10 \pm 2 \text{ Mrad.h}^{-1}$ \circ $80 \pm 4 \text{ Mrad.h}^{-1}$
 \square $40 \pm 3 \text{ Mrad.h}^{-1}$ \triangle $110 \pm 5 \text{ Mrad.h}^{-1}$

L'explication de ce phénomène est extrêmement difficile à donner dans l'état actuel de nos connaissances.

V-2 - Effet de la dose

Nous avons analysé l'influence de la dose pour chaque débit de dose étudié au paragraphe précédent.

V-2.1 - Ammoniac liquide pur

a) Irradiation à l'aide du Co60

Sur les figures 10 et 15 sont représentées les variations du rendement en hydrazine en fonction de la dose pour différents débits de dose.

Ces figures permettent d'observer que le rendement en hydrazine décroît régulièrement quand la dose s'élève pour tendre vers une valeur presque nulle pour de très fortes doses. Sur la figure 18 nous constatons que les courbes donnant la concentration en hydrazine en fonction de la dose s'incurvent régulièrement et tendent vers une concentration constante mais fonction du débit de dose. La concentration en hydrazine à l'état stationnaire est égale à $1,10 \cdot 10^{-4}$ mole/l pour un débit de dose de 1,86 Mrad/h. Nos résultats (courbe 3 de la figure 18 pour un débit de dose de 1 Mrad/h) sont identiques à ceux trouvés par SCHISCHKOFF et SCHULTE-FROHLINDE [67]. La différence qui existe entre ces résultats et ceux de DAINTON [12] peut être expliquée par l'influence du débit de dose (0,47 Mrad/h pour DAINTON, 1 Mrad/h pour SCHISCHKOFF).

Nous trouvons d'autre part (figure 18) que le rendement initial en hydrazine varie en fonction du débit de dose. $G(N_2H_4)$ est compris entre 0,18 et 0,50 lorsque le débit de dose s'élève de 0,21 à 2,28 Mrad/h.

Nous avons également étudié la formation des gaz de radiolyse en fonction de la dose. Les figures 19 et 20 donnent la variation de la concentration en hydrazine, hydrogène et azote en fonction de la dose pour deux débits de dose différents 1,615 Mrad/h et 1,030 Mrad/h. Les rendements en hydrogène et en azote sont les suivants :

Débit de dose Mrad/h	$G(H_2)$	$G(N_2)$
1,615	$0,90 \pm 0,08$	$0,22 \pm 0,02$
1,030	$0,82 \pm 0,07$	$0,22 \pm 0,02$

Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par DAINTON et ses collaborateurs [13] qui irradièrent avec des débits de dose inférieurs.

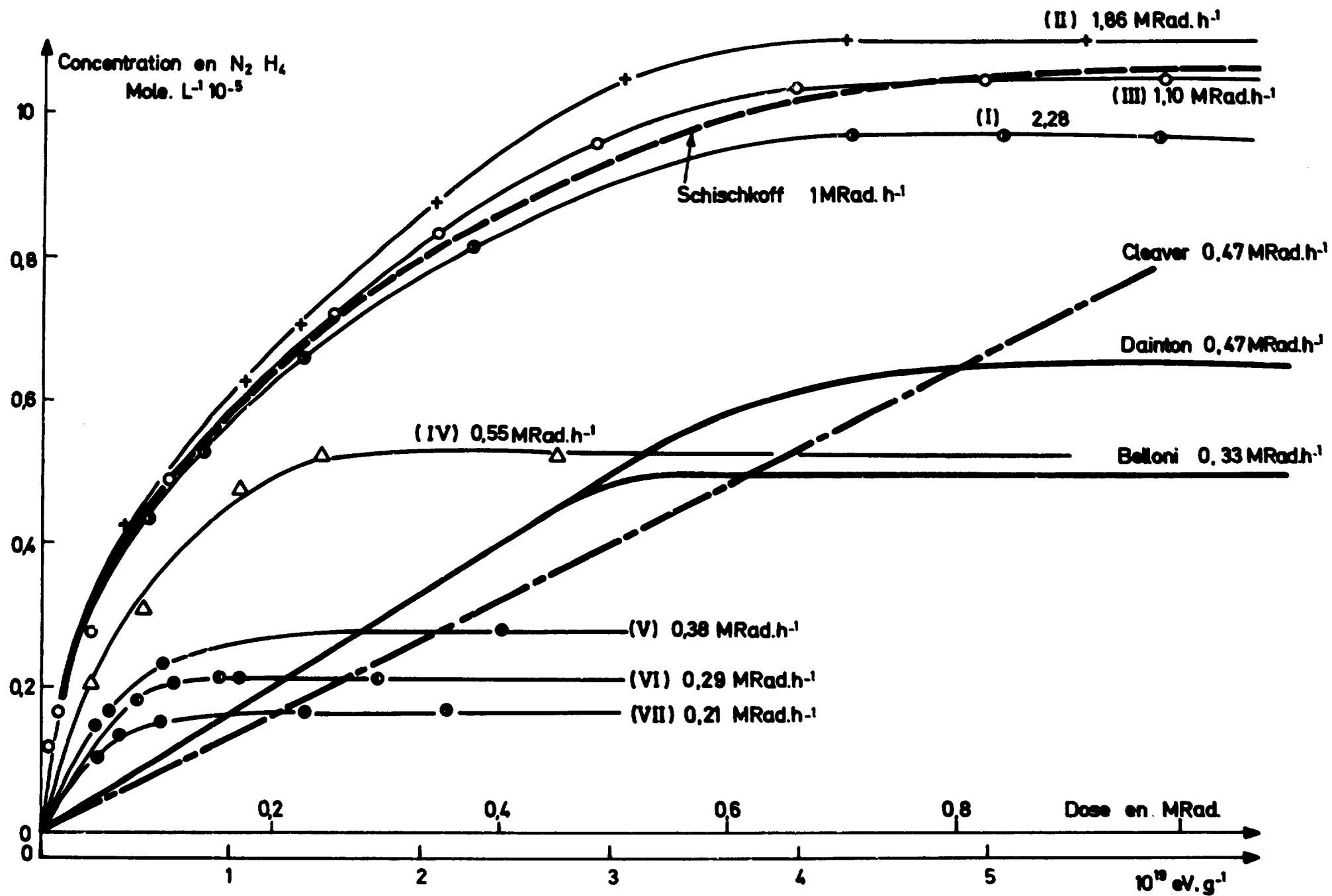


Fig.18. Influence de la dose à différents débits de dose sur la radiosynthèse de l'hydrazine

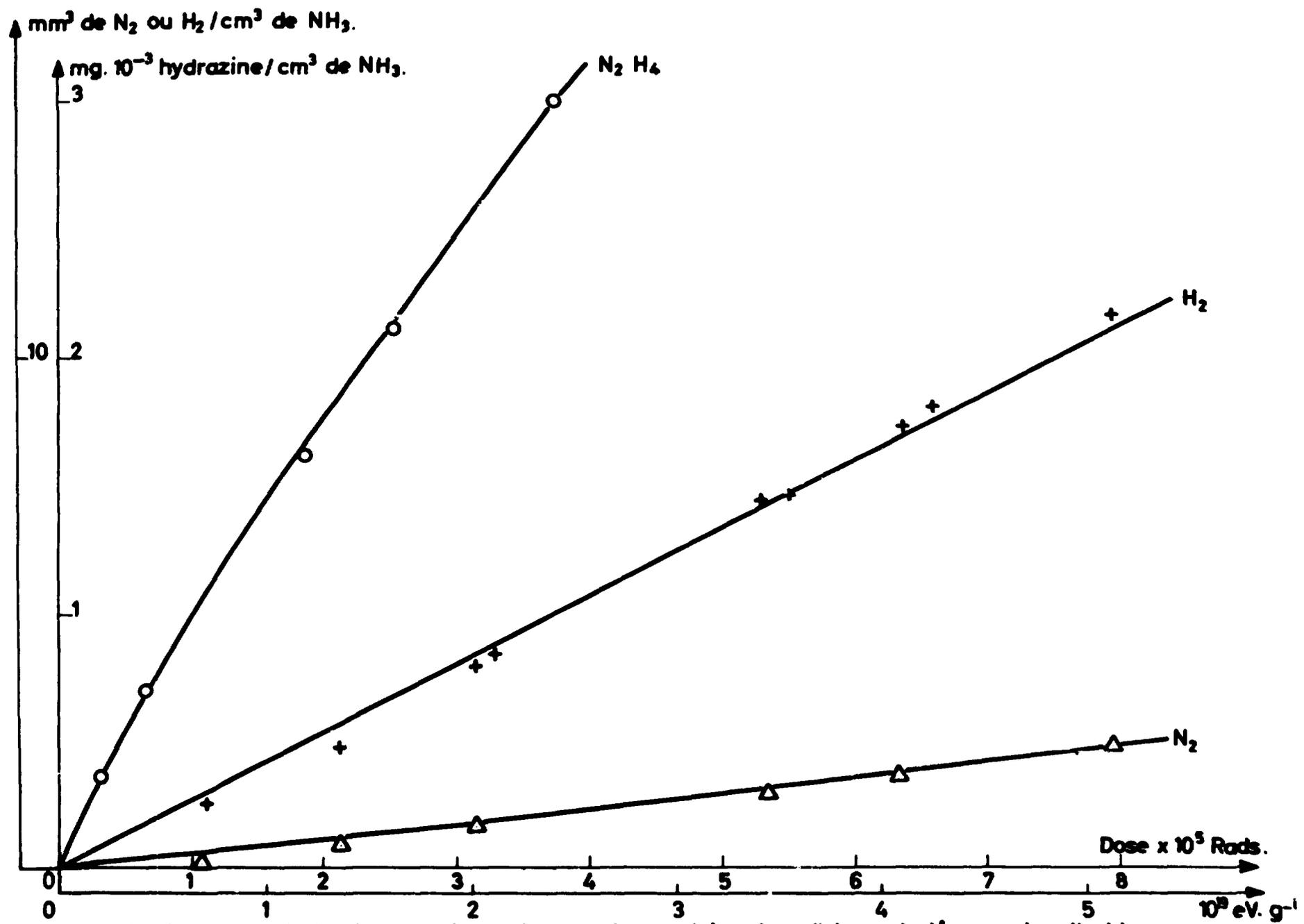


Figure 19.- Influence de la dose sur le rendement des produits de radiolyse de l'ammoniac liquide.
(Intensite d'irradiation 1,615 M.Rad /h.)

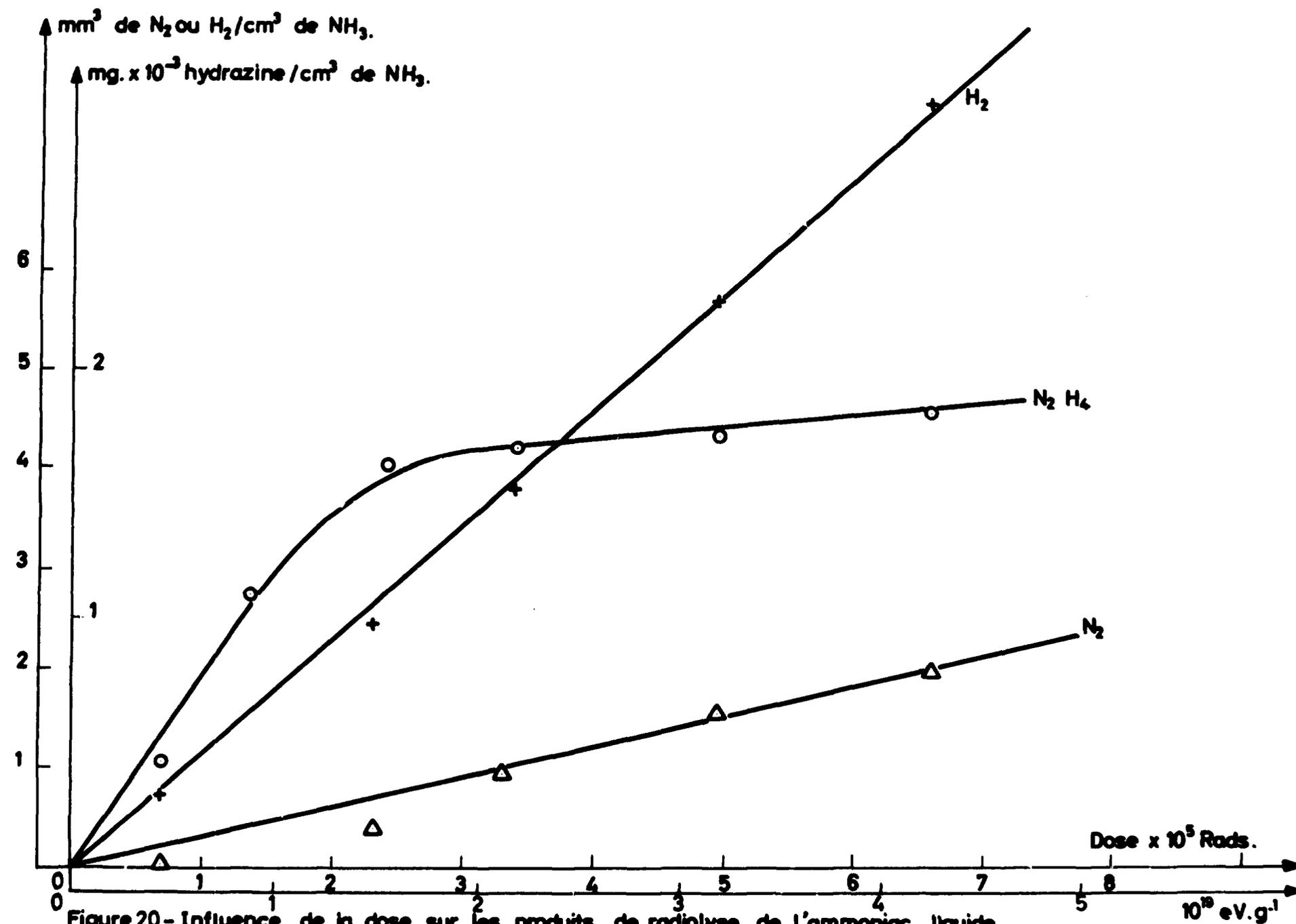


Figure 20 - Influence de la dose sur les produits de radiolyse de l'ammoniac liquide.
 (Intensité d'irradiation 1,030 M. Rad/h.)

On constate également sur les figures 19 et 20, à la précision des mesures près, que jusqu'à 50.000 rads environ les seuls produits de la radiolyse sont l'hydrogène et l'hydrazine. L'azote moléculaire apparaît alors avec un rendement de $0,22 \pm 0,02$. Ces résultats confirment les expériences faites par SUTHERLAND [68] qui trouve un $G(N_2) = 0,19$ à partir de 40.000 rads. Nous sommes donc amené à penser devant le déséquilibre du bilan stoechiométrique qu'un produit intermédiaire est également présent. Mme BELJONI [69] a démontré l'existence, aux fortes doses, de l'ion N_3^- , plus précisément sous forme d'azoture d'ammonium.

Cela semble également démontrer qu'une concentration minimum d'hydrazine soit nécessaire pour que la capture des radicaux NH_2 ou H conduise, suivant (37) et (38), à la formation d'azote moléculaire.

b) Irradiation à l'aide d'électrons de 4 MeV

Les courbes des figures 11 et 12 permettent de voir que la dose joue un rôle important sur le rendement en hydrazine quel que soit le débit de dose. Le rendement décroît très rapidement à partir de 0,5 Mrad pour atteindre au déjà de 2 Mrad une valeur identique pour tous les débits de dose [$G(N_2H_4) = 0,18$]. Cette valeur correspond à l'existence d'un palier pour la concentration en hydrazine dans l'ammoniac liquide comme le montre la figure 21.

Discussion

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la dose sur la radiolyse de l'ammoniac liquide pur. Ainsi DAINTON et ses collaborateurs [13] ont constaté l'existence d'une concentration palier égale à $0,79 \cdot 10^{-5}$ mole/l pour des doses supérieures à 0,79 Mrad et pour un débit de dose égal à 0,47 Mrad/h. D'autre part COLMEMARES [9] constate une diminution du rendement $G(N_2H_4)$ de 0,191 à 0,063 pour des doses variant entre 4,85 et 61,5 Mrad et pour un débit de dose de 0,2 Mrad/h.

D'autre part SCHISCHKOFF et SCHULTE-FROHLINDE [67] trouvent une augmentation de la concentration en hydrazine pour des doses comprises entre 0,32 et 1,2 Mrad et l'existence d'un maximum (palier) au-delà.

Si ces travaux confirment que le rendement et la concentration en hydrazine varient avec le débit de dose, pour une même dose, il est difficile d'effectuer une comparaison valable entre eux car les débits de dose choisis ainsi que les intervalles de dose sont très différents d'un auteur à l'autre, comme le montrent les figures 10 et 18.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour tenter d'expliquer l'influence de la dose. La première hypothèse, qui fait intervenir l'effet radiolytique, c'est-à-dire la décomposi-

tion de l'hydrazine par les rayonnements ionisants consécutive à la radiolyse, doit être rejetée étant donné la faible concentration de l'hydrazine dans l'ammoniac (10^{-4} mole. L $^{-1}$). La seconde hypothèse suppose que l'hydrazine accumulée agit comme capteur des espèces radicalaires ou ioniques formées au cours de la radiolyse. On arrive ainsi à un équilibre qui explique l'existence de la concentration stationnaire de l'hydrazine.

L'action des atomes H, des électrons solvatés et des radicaux $\cdot\text{NH}_2$ sur l'hydrazine peut être schématisée par les réactions suivantes :



Ces réactions conduisent à la formation d'azote moléculaire, et comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'emploi d'intercepteurs réagissant préférentiellement sur H ou e_{sol}^- conduisent à une augmentation du rendement en hydrazine et à une diminution des rendements en hydrogène et en azote.

En se basant sur les réactions précédentes, dans le cas de l'ammoniac pur, on déduit :

$$G(\text{H}_2) = G_{\text{H}_2} + y G_{\text{H}} \quad (\text{A})$$

$$G(\text{N}_2) = \frac{z}{2} (x G_{e_{\text{am}}^-} + y G_{\text{H}} + G_{\text{NH}_2\cdot}) \quad (\text{B})$$

$$G(\text{N}_2\text{H}_4) = G_{\text{N}_2\text{H}_4} - (1+z) (x G_{e_{\text{am}}^-} + y G_{\text{H}}) - z G_{\text{NH}_2\cdot} \quad (\text{C})$$

où x, y et z sont respectivement les fractions de e_{am}^- , H et $\text{NH}_2\cdot$ qui réagissent directement ou indirectement sur l'hydrazine. Le symbole G(x) représente le rendement du produit x, déterminé expérimentalement, exprimé en molécules de x formées pour 100 eV d'énergie absorbée par l'ammoniac; G_{H} , $G_{\text{NH}_2\cdot}$, G_{H_2} et $G_{\text{N}_2\text{H}_4}$ étant les rendements initiaux des produits primaires de la radiolyse H, $\text{NH}_2\cdot$, H_2 et N_2H_4 . Les équations (B) et (C) permettent de calculer l'équation (D) :

$$G_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2 G(\text{N}_2) + G(\text{N}_2\text{H}_4) + x G_{e_{\text{am}}^-} + y G_{\text{H}} \quad (\text{D})$$

on en déduit que $G_{\text{N}_2\text{H}_4}$ doit être supérieur à 0,66.

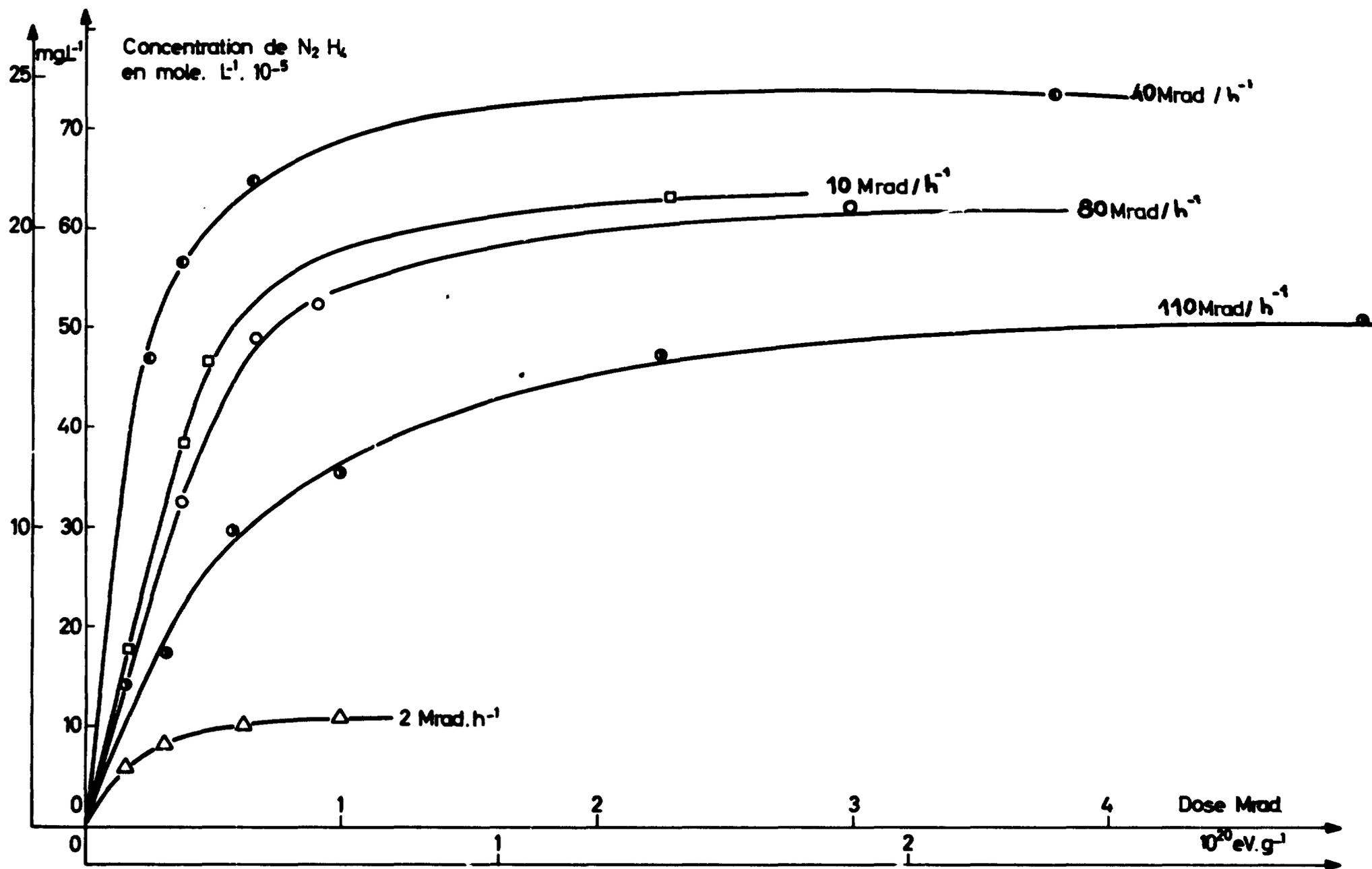


Fig 21 - Influence de la dose à différents débits de dose sur la radiosynthèse de l'hydrazine

V-2.2 - Ammoniac liquide en présence d'intercepteurs

Cette étude a été menée conjointement avec celle portant sur l'effet du débit de dose et à l'aide des rayonnements gamma et bêta déjà utilisés.

Les intercepteurs sont l'acétone et le chloroforme aux concentrations respectives de 1 mole. L^{-1} et $10^{-1} \text{ mole. L}^{-1}$.

a) Rayonnement gamma du Co60

Comme le montre la figure 15 l'influence de la dose a été étudiée pour deux débits de dose : 1,51 et 0,82 Mrad/h.

A des doses comprises entre 0,2 et 2,2 Mrad correspond, par exemple, une chute du rendement de 1,8 à 0,7 pour le plus fort débit de dose, soit une perte d'environ 60 %. Il est intéressant de souligner que le même pourcentage de perte est enregistré pour l'ammoniac sans intercepteurs, dans le même intervalle de dose. On est donc conduit à penser que les intercepteurs agissent en évitant partiellement l'attaque de l'hydrazine et des radicaux $\text{NH}_2 \cdot$ par les électrons solvatés et les atomes H.

b) Irradiation à l'aide d'électrons de 4 MeV

La figure 16 représente la variation du rendement en hydrazine en fonction de la dose. La figure 17 donne également la variation du $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ en fonction de la dose mais avec une échelle de doses plus grande afin de mieux montrer les variations du rendement en hydrazine aux faibles doses.

Nous constatons une baisse régulière du $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ pour les doses supérieures à 0,4 Mrad quel que soit le débit de dose. La quantité totale d'hydrazine tend vers un état stationnaire (figure 21) correspondant à un équilibre radiochimique entre sa production et sa décomposition. Cette dernière provient comme dans le cas de l'irradiation gamma de l'interaction des radicaux et de l'hydrazine.

V-3 - Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température nous nous sommes servis du montage décrit sur la figure 22. Il présente l'avantage de permettre l'emploi des ampoules de pyrex utilisées pour toutes nos expériences. L'absorption du rayonnement par les parois de l'autoclave et le système de chauffage entraîne une diminution du débit de dose (0,720 Mrad/h). Ces essais ont été conduits à l'aide des rayons gamma du Co60, des difficultés technologiques faisant encore obstacle aux irradiations sous faisceau d'électrons.

V-3.1 - Radiosynthèse de l'hydrazine dans l'ammoniac pur

Les rendements en hydrazine sont déterminés pour les températures suivantes : 21°, 46°, 52,5°, 60°, 91,5°C et pour une dose de 0,175 Mrad.

Nous n'avons pas atteint des températures supérieures pour des raisons de sécurité, la température critique de l'ammoniac est en effet de 133°C.

La figure 23 représente le rendement de formation de l'hydrazine, en échelle logarithmique, en fonction de l'inverse de la température. La droite obtenue permet d'effectuer le calcul de l'énergie apparente d'activation (E^{\ddagger}) de la formation de l'hydrazine dans l'ammoniac liquide à l'aide de l'équation :

$$\frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{E^{\ddagger}}{2,30 R}$$

ou k est la constante de vitesse de la réaction globale

T la température de la réaction

R la constante des gaz 1,985 calorie par degré et 2,30 le coefficient de passage des log naturels aux log décimaux.

On trouve $E^{\ddagger} = 2,9$ Kcal/mole.

Ce résultat peut paraître surprenant car l'hydrazine produite par la réaction de dimérisation des radicaux $\cdot\text{NH}_2$ n'exige pas d'énergie d'activation.

Il est par contre possible que la réaction (26) :



exige une énergie d'activation. On aurait ainsi l'explication de la faible valeur de l'énergie apparente d'activation et le fait que l'hydrazine peut provenir en partie de la réaction des radicaux NH sur l'ammoniac.

V-3.2 - Radiolyse de l'hydrazine dans l'ammoniac en présence de solutés.

Les températures explorées, dans un domaine de 21°C à 100°C et pour une dose de 0,123 Mrad, nous ont permis de tracer la courbe de la figure 23.

Les solutés utilisés sont l'acétone et le chloroforme aux concentrations respectives de 1 mole/l et 10^{-1} mole/l.

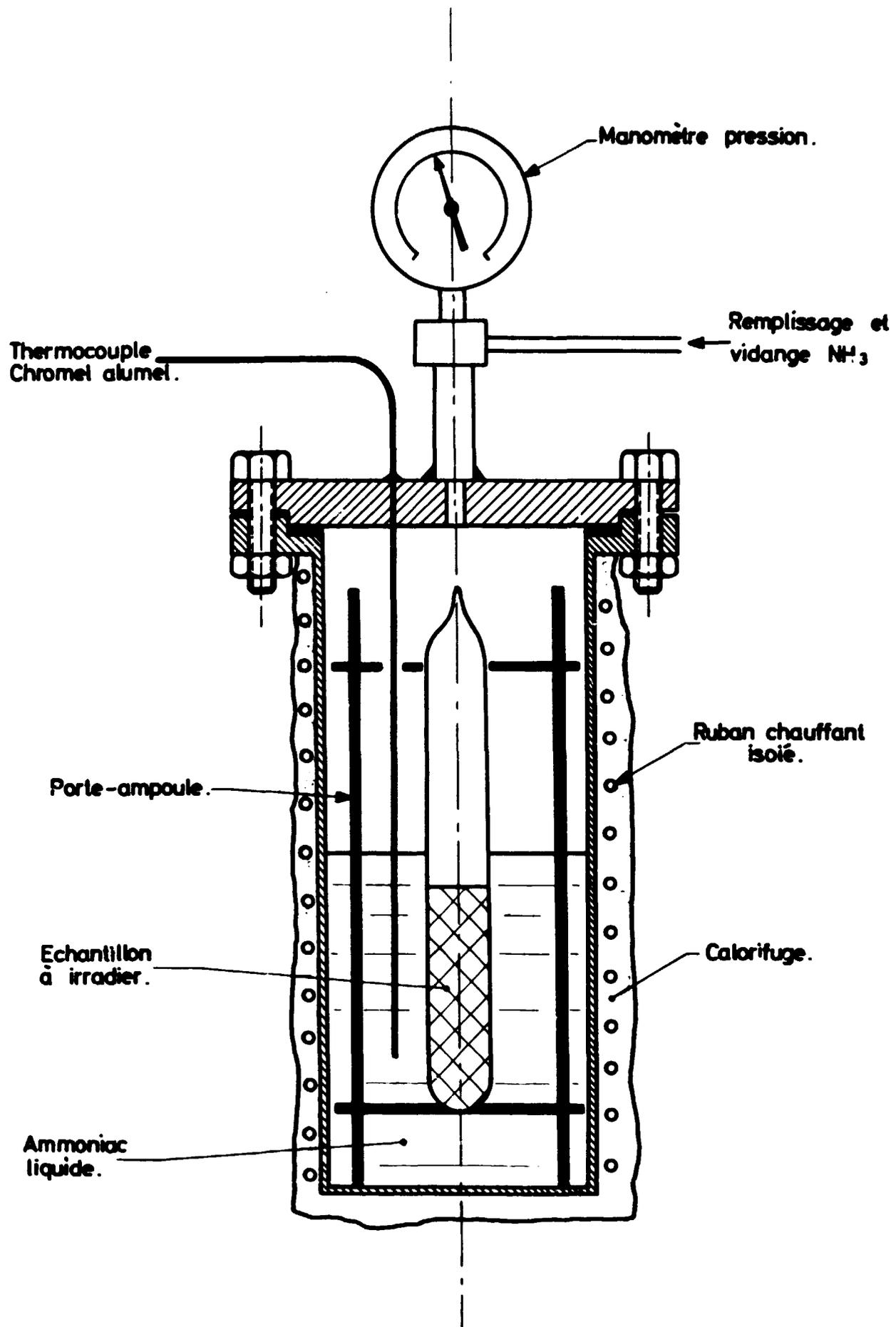


Fig:22- Etude de l'effet de la température sur la radiosynthèse de l'hydrazine.- Dispositif d'irradiation.

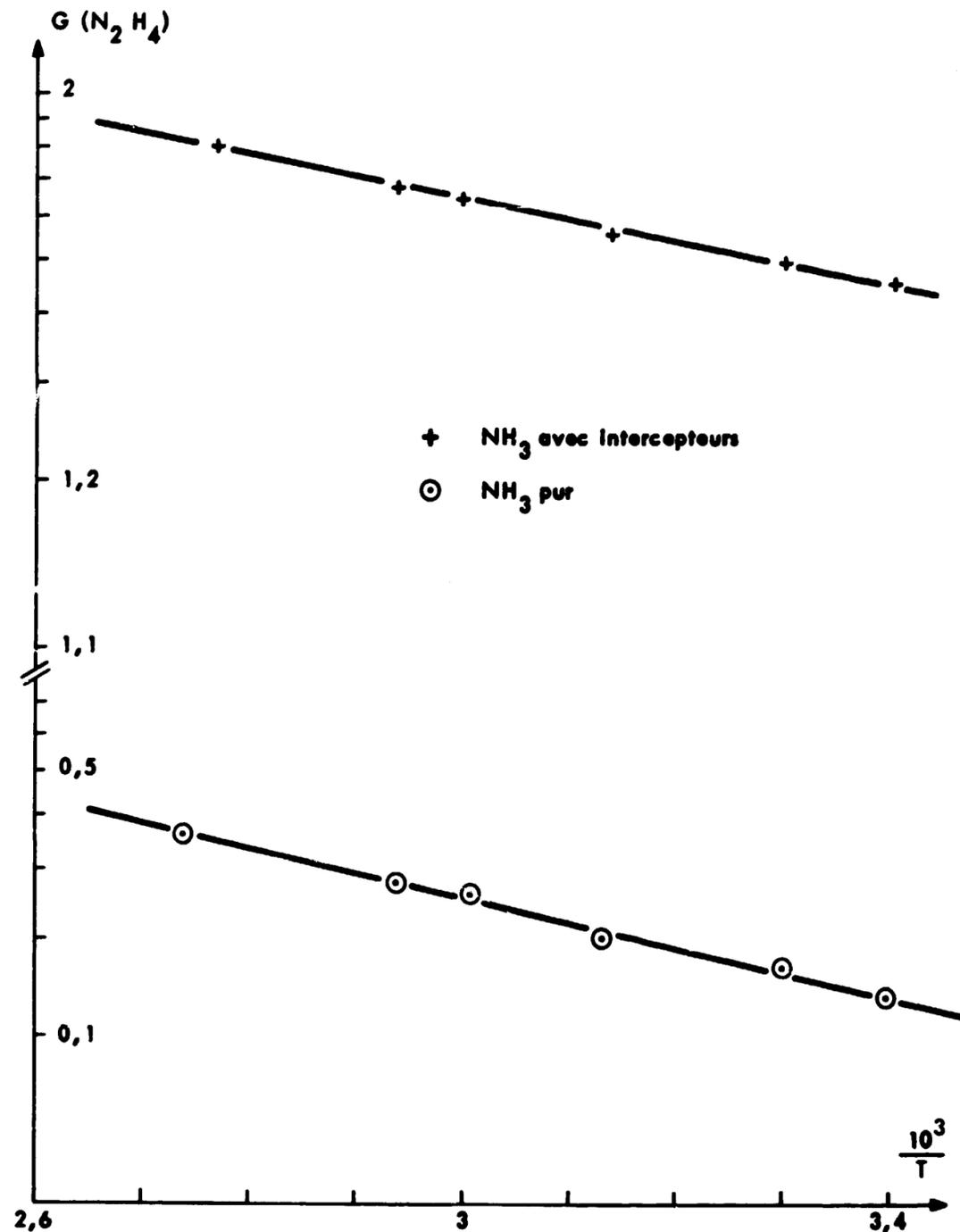


Fig. 23- Détermination de l'énergie d'activation de la radiosynthèse

L'énergie d'activation globale de la réaction $E^{\ddagger} = 0,7$ Kcal/mole.

Il y a lieu de remarquer que cette énergie d'activation ne diffère pas d'une façon très appréciable de celle obtenue pour l'ammoniac pur.

La figure 24 qui donne le rendement de formation de l'hydrazine en fonction de la température, montre une élévation régulière du rendement jusqu'à 86°C. Ce maximum correspond à une augmentation de l'ordre de 25%.

L'hydrazine liquide, même absolument pure, se décompose très lentement au-dessus de 50°C. A l'ébullition ($T_{eb} = 113,5^{\circ}C$) et à l'abri de l'air, elle perd seulement de 0,01 à 0,1 % de son poids par jour [56]. Comme dans nos expériences la température maximale ne dépasse pas 86°C, la décomposition thermique de l'hydrazine peut être considérée comme négligeable. La détermination des rendements des gaz de radiolyse donnée sur la figure 25 en fonction de la température, permet de voir que le rendement en méthane croît, au-delà de 40°C, à une allure quasi-exponentielle alors que le rendement en oxyde de carbone reste constant.

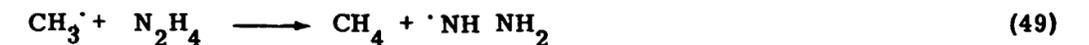
Il est légitime de penser que les radicaux méthyle provenant de l'acétone agissent comme capteur d'atomes H



mais cette réaction peut entrer en compétition avec les deux réactions suivantes



et avec la réaction d'attaque de l'hydrazine proposée par GRAY et THYNNE [71] :



Ces deux dernières réactions doivent exiger une énergie d'activation et ne peuvent donc avoir lieu que lorsque la température est suffisante. Cela expliquerait que le rendement en hydrazine passe par un maximum.

Il faut également signaler que la viscosité μ de l'ammoniac liquide décroît quand la température s'élève; μ en centipoise varie de 0,16 à 0,05 entre 20 et 90°C [72].

Afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour la synthèse de l'hydrazine, des essais ont été effectués avec un débit de dose de 0,740 Mrad/h pour deux températures 21 et 86°C. La figure 26 montre la variation du rendement en hydrazine en

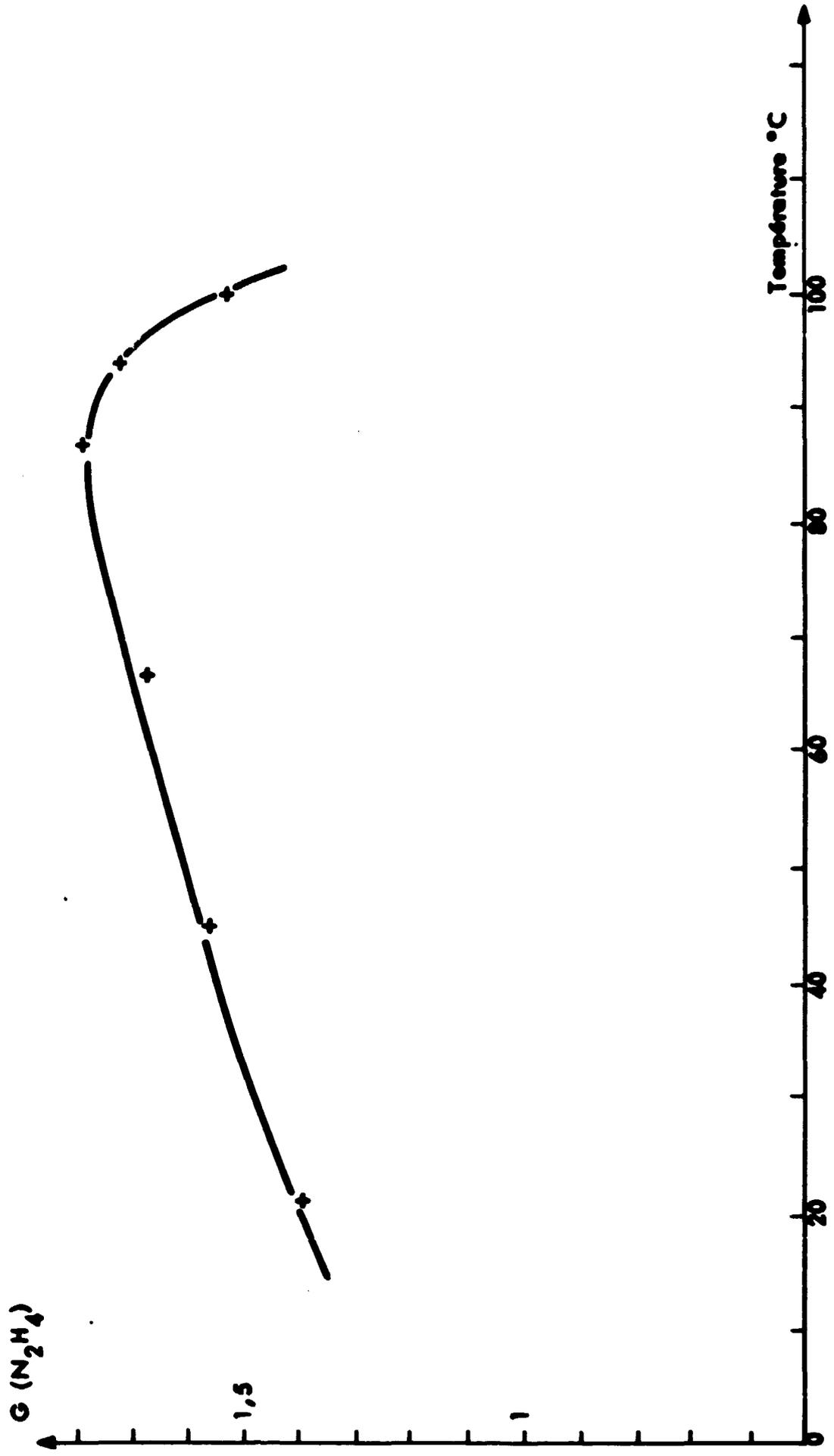


Fig. 24 - Ammoniac liquide en présence d'intercepteurs - Influence de la température sur $G(N_2H_4)$ - (Acétone 1 mole. l^{-1} - Chloroforme 10^{-1} mole. l^{-1})
(Débit de dose : $0,720 \text{ Mred.l}^{-1}$ - Dose 120.000 mds)

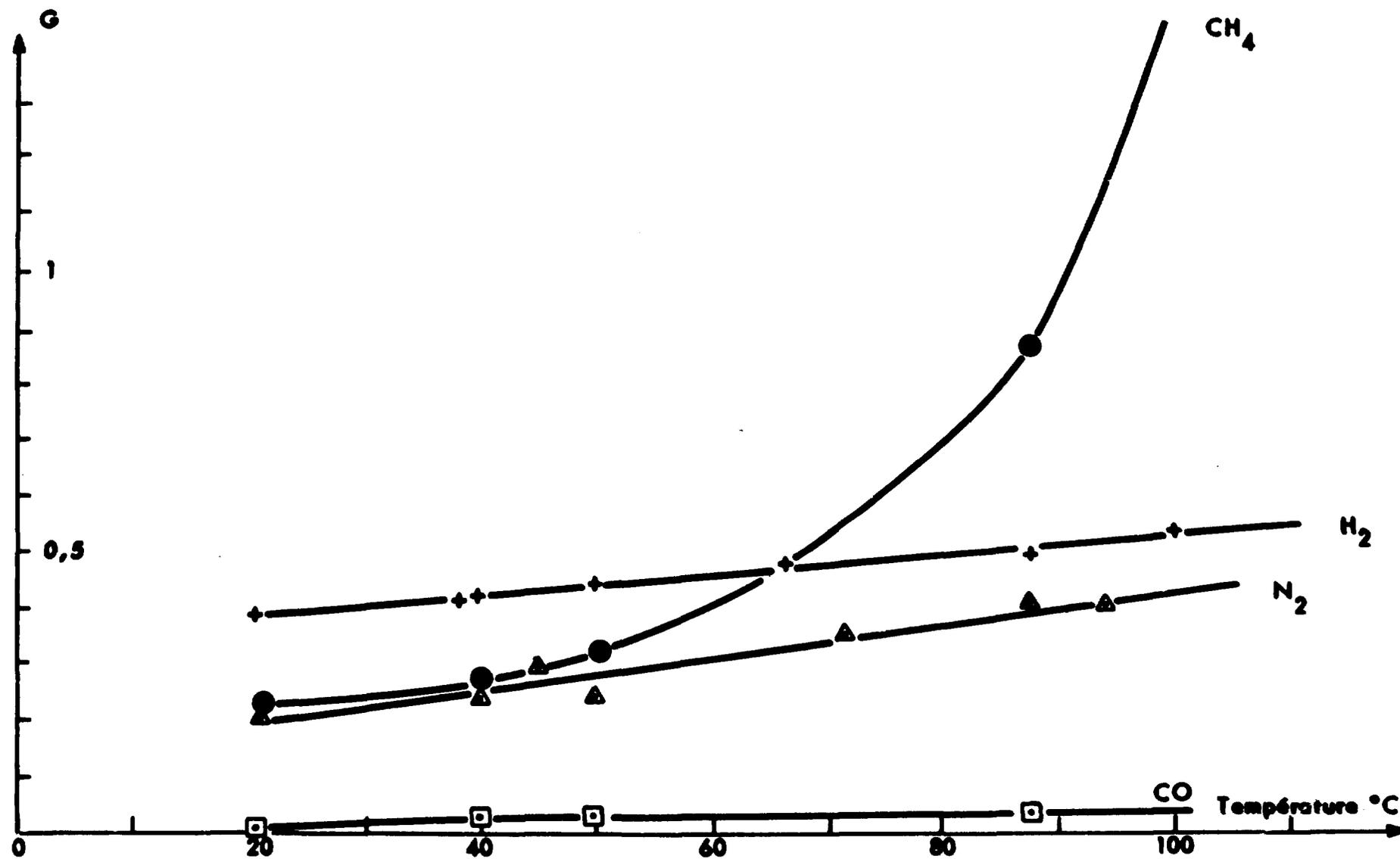


Fig. 25 - Radiolyse de l'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs -
G (gaz) en fonction de la température - (Acétone 1 mole. l⁻¹ - Chloroforme 10⁻¹ mole. l⁻¹)

(Débit de dose : 0,720 Mrad. h⁻¹ - Dose 120.000 rads)

en fonction de la dose.

Des essais témoins ont montré qu'un chauffage des échantillons non irradiés à 86°C pendant 15 minutes ne conduit à aucune formation d'hydrazine, d'azote ou d'hydrogène.

VI - INFLUENCE DES PARAMETRES CHIMIQUES SUR LES RENDEMENTS RADIOCHIMIQUES DE L'HYDRAZINE

VI-1 - Influence des intercepteurs

VI-1.1 - Généralités sur les intercepteurs

Un intercepteur est un soluté qui réagit préférentiellement avec un radical au dépend de la réaction normale de ce dernier. On utilise par exemple les intercepteurs dans le but de déterminer le rôle d'un radical libre dans la série de réactions consécutives au passage des rayonnements ionisants dans un liquide.

Lorsque l'on ajoute, en concentration suffisante, comprise entre 10^{-5} et 10^{-1} selon les corps, des capteurs susceptibles de détruire les radicaux par des réactions rapides, tous les radicaux ayant diffusé en dehors du volume associé à la grappe initiale d'ions seront captés.

En augmentant suffisamment la concentration en capteur, on pourra même intervenir dans la grappe initiale et faire entrer en compétition les réactions avec le corps dissous, avec les réactions entre radicaux. Si par exemple, la constante de vitesse de réaction du soluté avec un radical est de $10^8 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$, et si la durée moyenne des réactions entre radicaux est d'environ 10^{-7} sec , il faudra une concentration supérieure à 10^{-1} mole pour que cette compétition ait lieu.

On peut donc dire que pour l'ammoniac liquide 10^{-6} à 10^{-7} sec après le passage de l'électron rapide, les radicaux H et NH_2^\cdot auront réagi entre eux pour donner de l'hydrogène et de l'hydrazine ou bien, après diffusion, seront captés par le soluté. Si pour une variation importante de concentration par exemple de 10^{-3} à 10^{-1} mole/l. , les rendements restent constants, on peut en choisissant des capteurs judicieux, mesurer les rendements de formation des radicaux H et NH_2^\cdot et des produits moléculaires H_2 , N_2 et N_2H_4 .

Les principales difficultés dans l'étude de la radiolyse de l'ammoniac liquide résident dans le fait que nous nous trouvons uniquement en présence d'espèces réductrices e_{am}^- , NH_2^\cdot , H⁺ et qu'il est difficile de les capter sélectivement. Afin d'améliorer les rendements en hydrazine, nous avons essayé des solutés connus, en solution aqueuse, par leur grande affinité pour les électrons solvatés et les atomes H et qui ne captent pas ou peu les radicaux NH_2^\cdot .



Fig. 2.6 - Influence de la dose sur le rendement en hydrazine - Effet de la température (Δ 86 ± 2°C - x 21 ± 0,5°C) Acétone 1 mole. l⁻¹ - Chloroforme 10⁻¹ mole. l⁻¹ (Débit de dose : 0,740 Mred. h⁻¹)

VI-1.2 - Alcool ter-butylique

Dans la radiolyse des solutions aqueuses, les alcools sont utilisés comme capteurs d'atomes H. Ainsi SCHOLLES et ses collaborateurs [73] ont déterminé dans l'eau neutre les constantes de réactions suivantes entre les atomes H et respectivement l'éthanol, l'isopropanol et le ter-butanol.

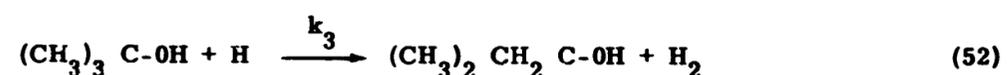
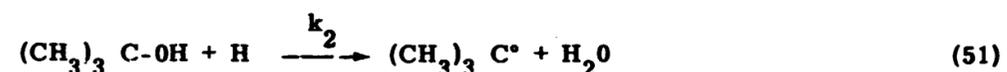
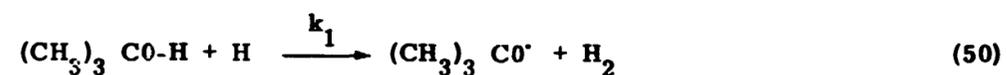
k (éthanol)	=	1,6 + 0,2	10 ⁷	mole ⁻¹ sec ⁻¹
k (isopropanol)	=	5 + 0,5	10 ⁷	mole ⁻¹ sec ⁻¹
k (t-butanol)	=	1 + 0,2	10 ⁵	mole ⁻¹ sec ⁻¹

L'éthanol et l'isopropanol ont été étudiés comme soluté dans la radiolyse de l'ammoniac liquide par J.R. PUIG et E. SCHWARZ [15] puis par SCHISCHKOFF et SCHULTE-FROHLINDE [67]. Il était intéressant de voir l'influence du ter-butanol dans la radiolyse de l'ammoniac.

Nous avons mesuré, pour une dose de 220.000 rads et un débit de dose de 1,640 Mrad/h, le rendement des produits de radiolyse en fonction des concentrations croissantes de ter-butanol. Les résultats obtenus nous ont permis de construire les courbes de la figure 27. Le rendement en hydrazine augmente à mesure que la concentration en alcool croît, pour atteindre un palier $[G(N_2H_4) \text{ max} = 0,30]$ à partir de 10^{-1} mole d'alcool par litre d'ammoniac, ce qui correspond à un gain de 36 % en hydrazine.

Nous enregistrons consécutivement une chute des rendements d'hydrazine et d'azote, $G(H_2)$ restant constant et égal à 0,68 au lieu de 0,90 précédemment trouvé (fig. 19) et $G(N_2)$ tombe de 0,22 à 0,07.

L'interception des atomes H par l'alcool dans l'ammoniac liquide peut avoir lieu de trois manières différentes :



Nous pensons que (50) entre en compétition avec (51) alors que la troisième réaction (52) paraît peu probable, l'énergie de liaison CH_2-H étant supérieure à $(CH_3)_3 C-O-H$.

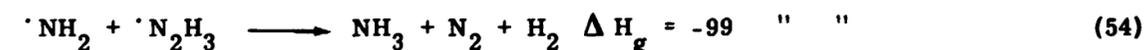
LIFSHITZ et STEIN ont étudié dans [74] l'interception des atomes H par le ter-butanol en solution aqueuse afin de déterminer lequel des deux procédés l'emporte. Ils ont

trouvé un rapport des constantes de vitesse des réactions k_2/k_1 égal à 1,64.

De plus les alcools en solution aqueuse sont de très mauvais capteurs d'électrons par exemple k (éthanol - e^-) = 10^5 mole⁻¹ sec⁻¹ [5].

Nous pensons que pour les concentrations utilisées le ter-butanol n'intercepte pas dans les grappes, mais intervient au cours de la diffusion protégeant l'hydrazine de l'attaque des atomes H, mais pas des électrons solvatés et des radicaux NH_2^\cdot . Ces derniers ne devant pas réagir sur le ter-butanol la réaction étant endothermique.

Les réactions (53), (54) et (55) suivantes :



qui découlent de l'attaque de l'hydrazine par les atomes H sont évités. Nous avons ainsi l'explication de la chute des rendements "moléculaires" d'hydrogène et d'azote (fig. 27) et de l'augmentation de la concentration en hydrazine ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mole.L⁻¹) à l'état stationnaire pour des doses supérieures à 0,8 Mrad.

Par la suite nous avons essayé des concentrations plus élevées en ter-butanol afin d'intervenir dans les grappes. Les essais ont été effectués à deux débits de dose différents 1,70 Mrad/h et 0,29 Mrad/h pour des doses de 248.000 et 290.000 rads.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 28. Le rendement en hydrazine augmente quand le débit de dose augmente pour deux doses très voisines. Le $G(N_2H_4)$ atteint une valeur maximum 0,51 pour une concentration en ter-butanol de l'ordre de 6 % soit 1,80 mole/litre. Le gain en hydrazine pour le débit de dose le plus faible (300%) est supérieur à celui du débit de dose le plus élevé (100%). Lorsque la concentration en alcool dépasse 6% le rendement en hydrazine décroît pour atteindre un palier.

On peut penser que la concentration élevée en ter-butanol provoque aussi la capture des radicaux $\cdot NH_2$ et par conséquent la chute du rendement en hydrazine.

Il est également possible que l'action directe du rayonnement, sur l'alcool ter-butylique, provoque la formation de radicaux CH_3^\cdot responsables à leur tour de la décomposition de l'hydrazine.

D'autre part l'obligation d'utiliser de forte concentration en alcool ter-butylique pour augmenter le rendement en hydrazine peut être expliquée par la faible constante de vitesse de réaction de ce dernier avec les atomes H

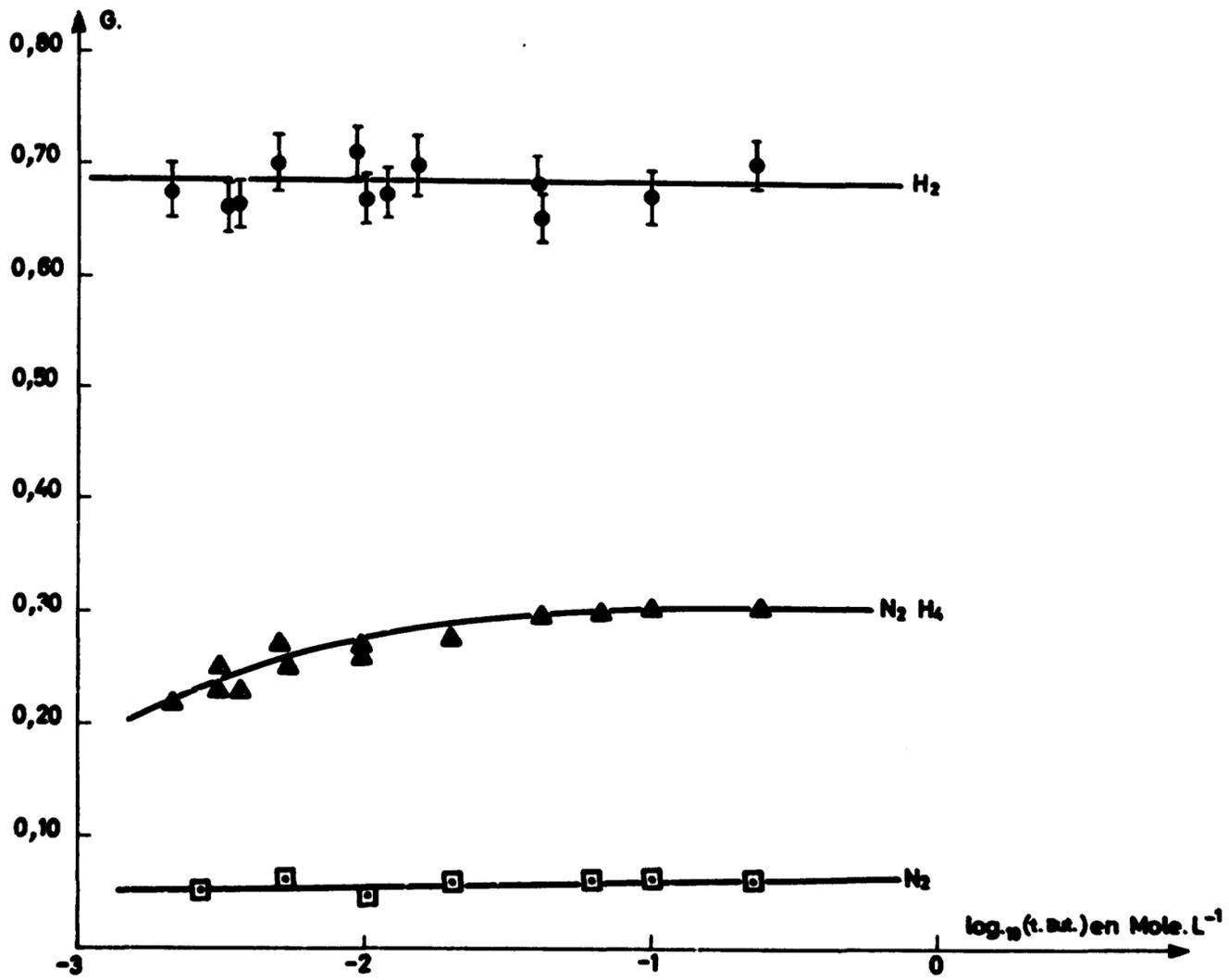


Figure 27 - Influence de la concentration de TER BUTANOL sur le rendement des produits de radiolyse de l'ammoniac liquide. (Débit de Dose : 1,640 Mrad/h.) - Dose 220 000 Rads.

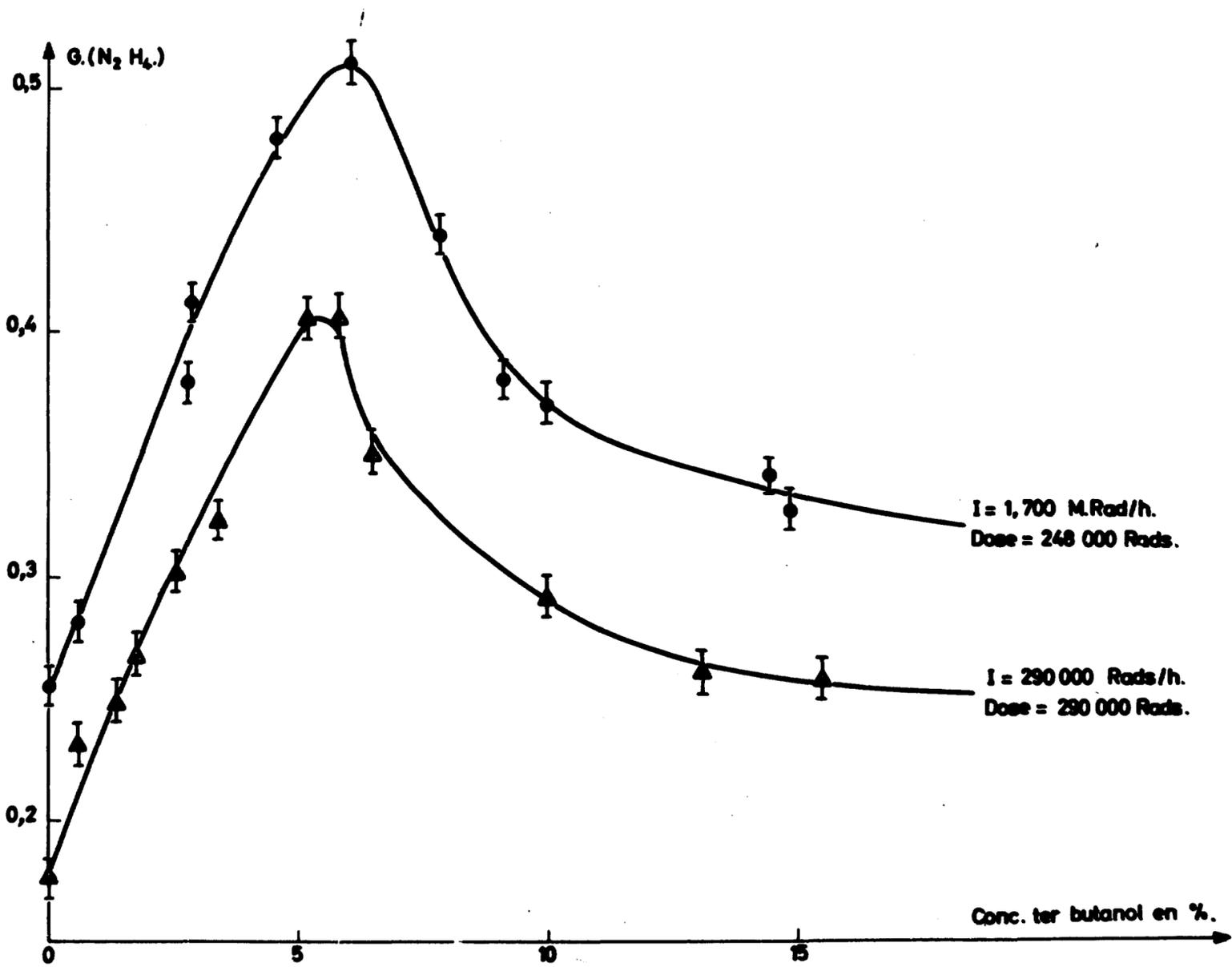


Figure 28 - Influence des fortes concentrations en TER BUTANOL sur la radiosynthèse de l'HYDRAZINE.

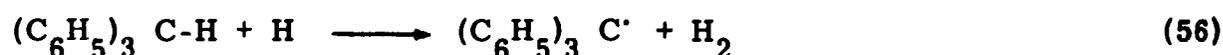
VI-1.3 - Triphénylméthane

Le triphénylméthane a été utilisé pour la première fois par GOMBERG [75] au début de ce siècle, pour obtenir un radical stable $\text{Ph}_3\text{C}^\cdot$.

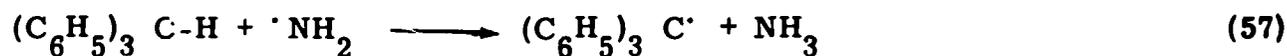
Il a l'avantage de posséder un hydrogène très mobile qui peut réagir sur les atomes H formés au cours de la radiolyse de l'ammoniac. Son emploi comme soluté a été possible car il est parfaitement soluble dans l'ammoniac liquide, mais nous ne possédons pas de donnée à titre de comparaison sur la constante de vitesse de réaction avec les atomes H en solution aqueuse, car le triphénylméthane est insoluble dans l'eau.

Nous avons mesuré le rendement des produits de radiolyse en fonction des concentrations de triphénylméthane, pour une dose de 225.000 rads et un débit de dose de 1,50 Mrad/h. On peut voir sur la figure 29 qui résume les résultats acquis, que le rendement en hydrazine croît pour atteindre un palier [$G(\text{N}_2\text{H}_4) = 0,31$] à mesure que la concentration en soluté augmente. Nous enregistrons en même temps une chute du rendement d'hydrogène et d'azote : $G(\text{H}_2) = 0,43$ au lieu de 0,90 précédemment trouvé, $G(\text{N}_2)$ décroît de 0,22 à 0,04.

L'interception des atomes H dans l'ammoniac liquide par le triphénylméthane, peut s'effectuer suivant la réaction :



Mais le triphénylméthane est sans doute également un capteur de radicaux $\cdot\text{NH}_2$



Le radical $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot$ formé peut à son tour réagir avec les radicaux du milieu. Le triphénylméthane intervient comme un capteur d'atomes H protégeant l'hydrazine au cours de la diffusion, mais son action sur les radicaux NH_2^\cdot limite le gain en hydrazine à 40 %.

Les atomes H en réagissant sur l'hydrazine conduisent à la formation d'hydrogène et d'azote, il s'en suit comme le montrent les courbes de la figure 29 que $G(\text{H}_2)$ et $G(\text{N}_2)$ décroissent alors que $G(\text{N}_2\text{H}_4)$ augmente au fur et à mesure que la concentration de capteur croît.

En supposant que $x = y = z = 1$ on déduit de l'équation (B) (page 49) que $G_{\text{e-am}}^- + G_{\text{H}} = 0,34$ et $G_{\text{H}_2} = 0,60$.

A l'aide de (B) et (C) on calcule l'équation suivante :

$$G_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2 G(\text{N}_2) + G(\text{N}_2\text{H}_4) + G_{\text{e-am}}^- + G_{\text{H}} \quad (D)$$

alors $G_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,02$.

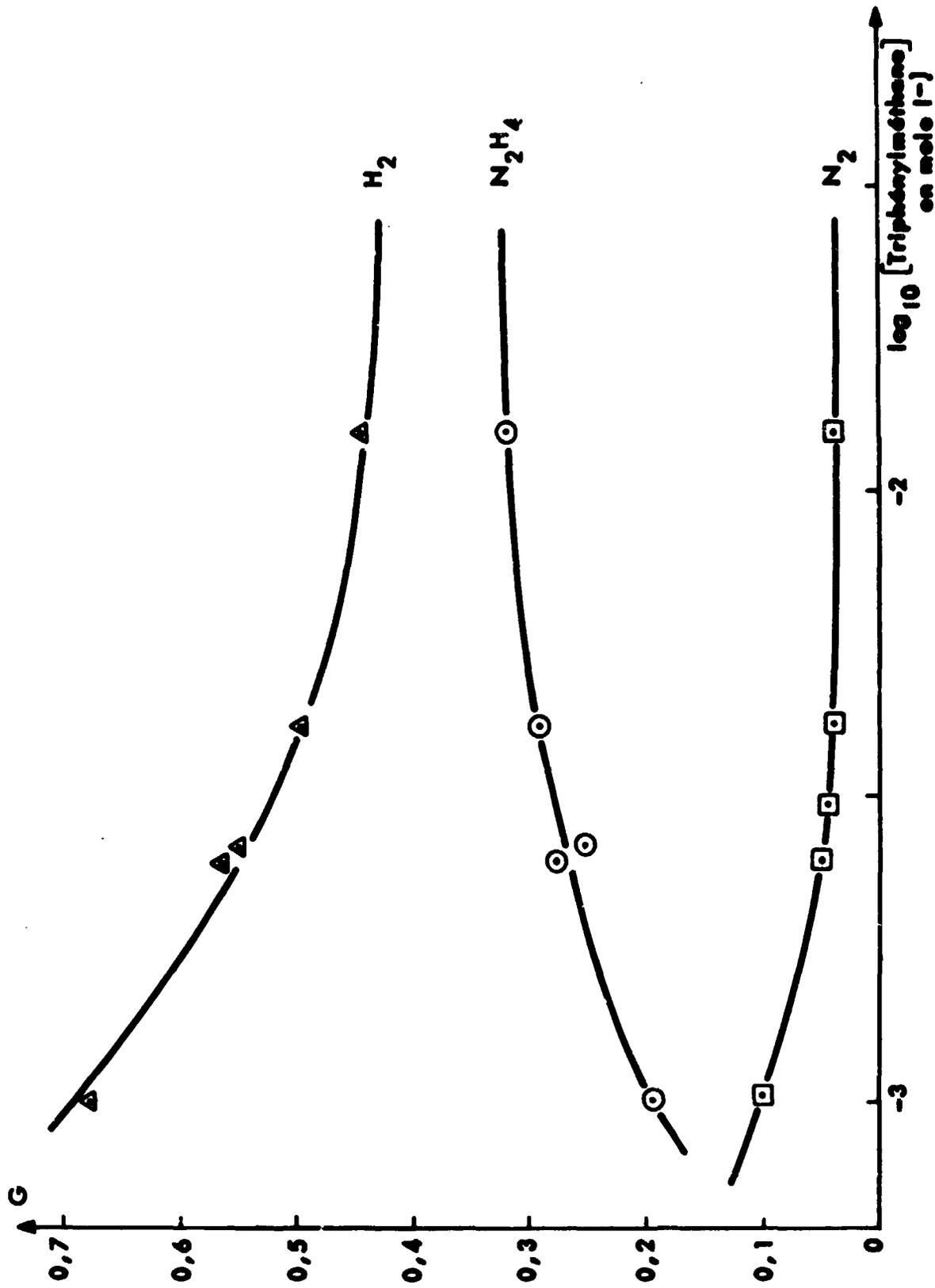


Fig. 2.9 - Influence de la concentration en triphenylméthane sur le rendement des produits de la radiolyse de l'ammoniac liquide

(Débit de dose : 1,50 Mrad.h⁻¹ - Dose : 225.000 rads)

Ces résultats sont très voisins de ceux obtenus par DAINTON [13] qui obtient $G_{e_{am}}^- + G_H = 0,34 \pm 0,01$ et $G_{N_2H_4} = 0,98 \pm 0,05$.

VI-1.4 - Nitrobenzène

L'étude de l'effet des rayonnements sur les solutions aqueuses de nitrobenzène a permis de déterminer les constantes de vitesse de réaction k de ce soluté avec les atomes H et les électrons solvatés. Pour une solution aqueuse neutre E. J. HART et ses collaborateurs [76] [77] [78] trouvent une constante $k = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ pour la réaction entre les e_{sol}^- et le nitrobenzène. T. J. HARDWICK [79] a déterminé en solution dans le n-hexane la constante de vitesse k pour la réaction du nitrobenzène avec les atomes H. Il trouve $k = 1,25 \cdot 10^9 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ et indique que le groupement NO_2 conjugué au noyau benzénique explique cette forte valeur. L'interception des atomes H s'effectue essentiellement par addition.

Nous avons mesuré le rendement des produits de radiolyse en fonction des concentrations croissantes de nitrobenzène pour une dose de 340.000 rads et un débit de dose de 1,030 Mrad/h. Les résultats obtenus nous ont permis de construire les courbes de la figure 30. On constate une chute régulière du rendement en hydrogène et une faible variation du rendement en azote au fur et à mesure que la concentration en soluté s'élève. On atteint au palier les valeurs suivantes : $G(H_2) = 0,31$ $G(N_2) = 0,05$.

Le rendement en hydrazine reste constant et égal à 0,15 quelle que soit la concentration de l'intercepteur. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour l'ammoniac liquide pur $G(N_2H_4) = 0,21$.

Le nitrobenzène doit agir comme un excellent intercepteur d'atomes H d'électrons solvatés et des radicaux NH_2 ce qui expliquerait la diminution du rendement en hydrazine.

Le nitrobenzène peut également réagir sur l'hydrazine en formant de l'aniline. Le dosage de cette dernière n'a pas été fait ce qui ne nous permet pas de conclure. Il est intéressant de signaler que J. R. PUIG et E. SCHWARZ [15] ont étudié le benzène comme soluté dans l'ammoniac et signalent la présence d'aniline et un faible rendement en hydrazine.

En faisant la même hypothèse que pour le triphénylméthane c'est-à-dire $z = y = z = 1$ on trouve, à l'aide de l'équation (B) qui donne le rendement en azote et (C), que $G_{e_{am}}^- = 0,10$.

VI-1.5 - Acétone

L'acétone est un capteur d'électrons solvatés bien connu et très employé en solution aqueuse. De nombreux auteurs l'utilisent dans des travaux ayant pour but de déterminer

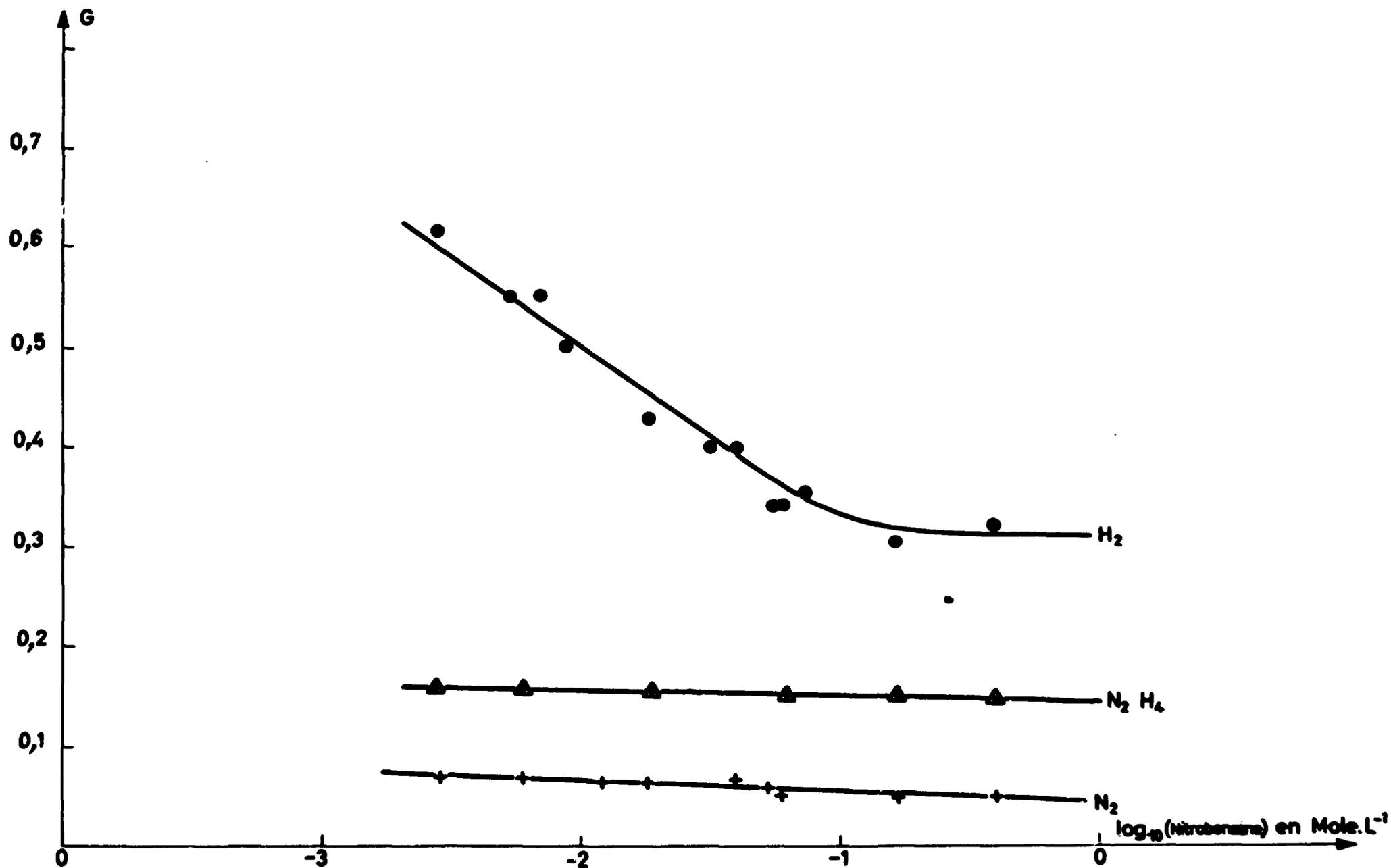


Figure 30 - Influence de la concentration de NITRO-BENZENE sur le rendement des produits de radiolyse de l'ammoniac liquide.-(Débit de dose : 1,030 M.Rad /h.)- Dose 340 000 Rads.-

les constantes de réaction k d'un soluté avec les atomes H ou les e_{aq}^- . Parmi ceux-ci on peut citer ceux de E. J. HART [80] qui donnent la constante de réaction de l'acétone avec l'électron solvaté (e_{aq}^-).

$$\begin{aligned} k &= 5,6 + 0,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ solution à pH} = 11 \\ k &= 5,2 + 0,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ solution à pH} = 14 \end{aligned}$$

Les réactions seront donc pratiquement déterminées par la diffusion. Par contre l'acétone est un très mauvais capteur d'atomes H en milieu alcalin.

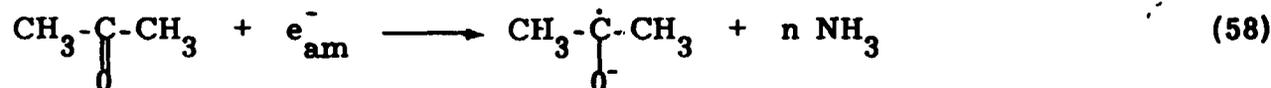
En effet S. NEHARI et J. RABANI trouvent respectivement, pour des solutions aqueuses dont le pH est compris entre 11 et 13, des constantes de réaction k égales à $2 \cdot 10^6 \text{ Mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ et $4 \cdot 10^5 \text{ Mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ par arrachement ou addition d'un atome H sur l'acétone [81].

Nous avons étudié la radiolyse de l'ammoniac en présence d'une quantité croissante d'acétone.

Les mesures des rendements moléculaires pour une dose de 215.000 rads et un débit de dose de 1,615 Mrad/h. nous ont permis de tracer les courbes de la figure 31.

Quand la concentration de l'acétone croît de 10^{-3} à 1,2 mole/l, le rendement en hydrazine augmente de 0,24 à 0,51, soit un gain de 130 %, pendant que le rendement en hydrogène décroît régulièrement jusqu'à une valeur palier de 0,40 et que le rendement en azote diminue de 0,14 à 0,10.

L'interception des e_{am}^- par l'acétone dans l'ammoniac liquide peut s'effectuer suivant la réaction de réduction



pour former un ion radical relativement stable. L'acétone se comporte dans l'ammoniac liquide comme, un capteur sélectif d'électrons solvatés.

D'autre part en considérant le gain sur le rendement en hydrazine, nous avons déterminé que $G_{e_{am}^-} \leq 0,28$, ce qui est en accord qualitatif avec :

$$G_{e_{am}^-} + G_H \simeq 0,34 \text{ et que } G_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,06$$

VI-1.6 - Chloroforme

Le chloroforme, comme de nombreux composés halogénés aliphatiques, donne nais-

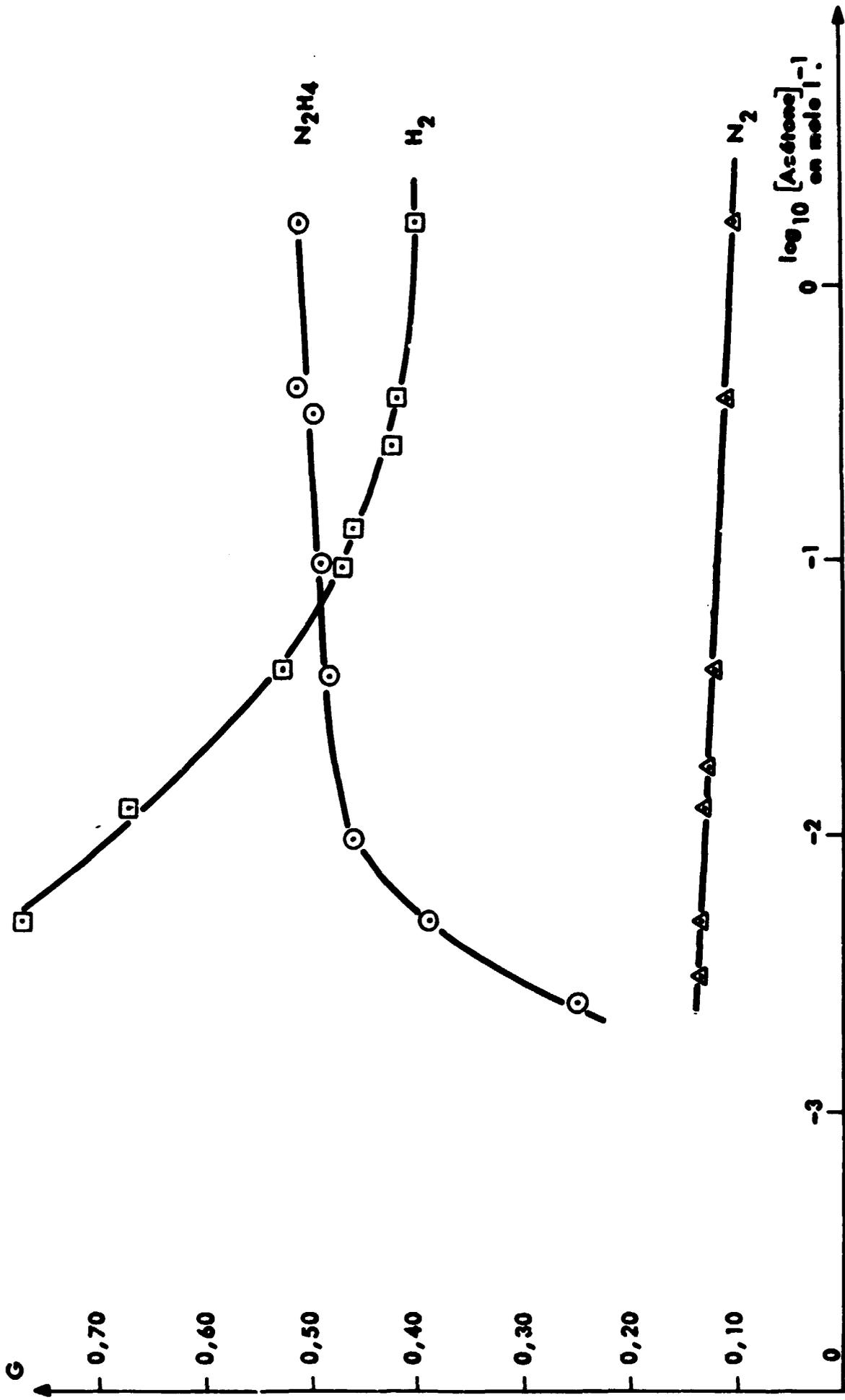


Fig. 3'1 - Influence de la concentration en acétone sur le rendement des produits de la radiolyse de l'émulsion liquide.

(Débit de dose : $1.615 \text{ Mrad.h}^{-1}$ - Dose 215.000 rads)

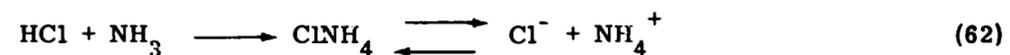
sance lors de la radiolyse en solution aqueuse à des radicaux $Cl\cdot$ qui sont de très bon capteurs d'atomes H.

TEPLY [82] a étudié la radiolyse sous rayonnement X de solution aqueuse dégazée de chloroforme 0,07 molaire. Il obtient un rendement en acide chlorhydrique de 6,3 alors que le rendement H_2O_2 augmente pour atteindre la valeur de 1,22.

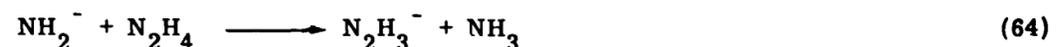
T.S. HARDWICK [79] a déterminé dans l'hexane la constante de vitesse de cette réaction $k = 2,2 \cdot 10^8 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Le chloroforme est également un excellent capteur d'électrons solvatés. Dans deux publications [78] [83] E. J. HART et ses collaborateurs donnent la constante de réaction k du chloroforme avec e_{aq}^- . Ils trouvent respectivement $k = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ et $k = 2,0 + 0,05 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.

Nous avons mesuré le rendement des produits de radiolyse en fonction des concentrations croissantes de chloroforme pour une dose de 225.000 rads et un débit de dose de 1,50 Mrad/h. Les résultats obtenus nous ont permis de construire les courbes de la figure 32. On obtient à partir d'une concentration égale à 10^{-2} mole/l. de chloroforme un rendement constant en hydrogène et en azote $G(H_2) = 0,48$, $G(N_2) = 0,34$ alors qu'il n'y a pas formation d'hydrazine $G(N_2H_4) = 0$.

Le mécanisme des réactions de capture par le chloroforme lors de la radiolyse de l'ammoniac liquide doit être le suivant :



évitant la réaction d'attaque de l'hydrazine selon (64) :



En conséquence, nous devrions obtenir un rendement plus élevé en hydrazine ainsi qu'une diminution des rendements en azote et en hydrogène. Si le rendement en hydrogène décroît effectivement de 0,82 à 0,48, le rendement en azote passe de 0,22 à 0,34 pendant que le rendement en hydrazine devient nul. Nous sommes donc conduit à penser qu'il doit exister un mécanisme de décomposition rapide de l'hydrazine ayant pour origine les électrons sol-

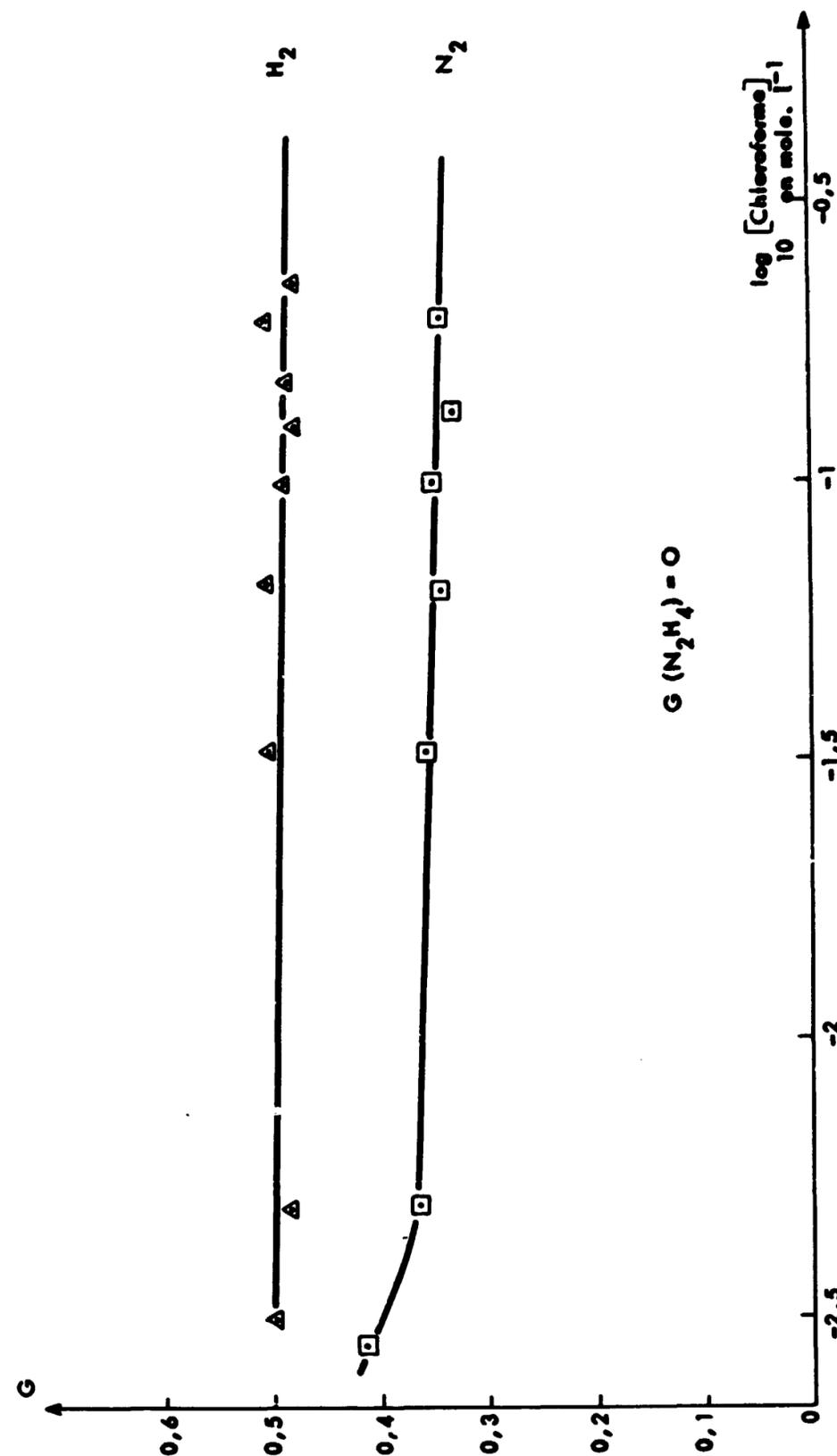


Fig. 32 - Influence de la concentration en chloroforme sur le rendement des produits de radiolyse de l'ammoniac liquide.

(Débit de dose : 1,50 Mrad. h⁻¹ - Dose 225.000 rads)

vatés.



Nous avons essayé le chloroforme, à une concentration d'une mole par litre d'ammoniac dans le but d'améliorer la capture des électrons, sans obtenir d'hydrazine, les rendements en hydrogène et en azote restant respectivement égaux à 0,48 et 0,34. Par contre comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, l'addition d'une mole d'acétone par litre du mélange ammoniac-chloroforme (10^{-1} mole) conduit à une notable élévation du rendement en hydrazine et à l'abaissement des rendements d'azote et d'hydrogène.

Il est logique de penser que la formation d'azote moléculaire provient essentiellement de la décomposition de l'hydrazine. On peut donc écrire que :

$$G(N_2) = \frac{1}{2} (G_{e_{am}^-} + (G_H + G_{NH_2})) = 0,34$$

En faisant l'hypothèse que : $G_{e_{am}^-} + G_H = G_{NH_2} = 0,34$ on obtient : $G_{N_2H_4} = 1,02$.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par DAINTON [13] en utilisant l'hydrazine comme capteur dans l'ammoniac liquide.

Nous avons pensé à la lumière de ces différents résultats, utiliser simultanément dans l'ammoniac deux intercepteurs convenablement choisis. Il était intéressant de voir si on pouvait améliorer le rendement en hydrazine en utilisant comme soluté à la fois un capteur d' e_{am}^- et un capteur d'atomes H.

VI-2 - Mélanges d'intercepteurs

La radiolyse de l'ammoniac liquide comme nous l'avons vu conduit à la formation de " produits moléculaires " et à des espèces radicalaires $H \cdot$, e_{am}^- , $\cdot NH_2$ qui sont toutes réductrices. Il est difficile de capter sélectivement les radicaux $\cdot NH_2$ après la diffusion sans faire chuter de façon sensible le rendement en hydrazine. Aussi dans une première partie nous avons utilisé un mélange en proportion convenable de capteurs d'a-

tomes H et d'électrons e_{am}^- . Dans une deuxième partie nous avons étudié l'influence du mélange acétone-chloroforme sur le rendement en hydrazine.

VI-2.1 - Mélanges de capteurs d'atomes H et e_{am}^-

Les résultats obtenus en fonction des diverses concentrations de capteurs sont exposés dans les tableaux 1, 2, 3 et 4.

VI-2.1.1 - Isopropanol-acétone

L'isopropanol a été employé comme capteur dans la radiolyse de l'ammoniac liquide par J. PUIG et E. SCHWARZ 15 ainsi que par SCHISCHKOFF et SCHULTE-FROHLINDE 67. Ces derniers pensent que l'isopropanol agit surtout comme capteur de radicaux $\cdot NH_2$ alors que J. R. PUIG et E. SCHWARZ proposent un mécanisme d'interception des atomes H par l'atome d'hydrogène mobile de l'isopropanol. L'acétone étant ici utilisée comme capteur d'électrons solvatés.

On constate sur le tableau 1, que le rendement maximum en hydrazine est égal à 0,53 pour des concentrations 1,90 mole/l. en isopropanol et 1,2 mole/l. en acétone soit un gain de 150 %.

VI-2.1.2 - Ter-butanol-acétone

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent le ter-butanol se comporte comme un capteur sélectif d'atomes H. Les résultats obtenus avec le mélange acétone ter-butanol sont donnés par le tableau 2.

TABLEAU 1

RADIOLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE
TEMPERATURE 21°C

CAPTEURS : ALCOOL ISOPROPYLIQUE - ACETONE
DEBIT DE DOSE 1,615 Mrad/h - DOSE 215.000 rads

Isopropanol Concentration en mole/l.	Acétone Concentration en mole/l.	$G(N_2H_4)$
0	0	0,21
1,70	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,42
1,70	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,43
1,90	$1,25 \cdot 10^{-1}$	0,45
1,90	$5,0 \cdot 10^{-1}$	0,50
1,90	$6,0 \cdot 10^{-1}$	0,52
1,90	1,2	0,53
1,80	0	0,53

TABLEAU 2

RADIOLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE

TEMPERATURE 21°C

CAPTEURS : TER-BUTANOL - ACETONE

DEBIT DE DOSE 1,615 Mrad/h - DOSE 215.000 rads

Ter-butanol Concentration en mole/l.	Acétone Concentration en mole/l.	$G(N_2H_4)$
0	0	0,21
2,0	$2,2 \cdot 10^{-1}$	0,55
2,0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	0,62
2,0	1,3	0,65
2,0	1,3	0,66

Un rendement maximum d'hydrazine de 0,66 est obtenu pour des concentrations de 2,0 mole/l. de ter-butanol et 1,3 mole/l. d'acétone soit un gain de 210 %.

VI-2.1.3 - Triphénylméthane-acétone

Comme le ter-butanol, le triphénylméthane est un intercepteur d'atomes H. Son addition, à différentes concentrations, en compagnie de l'acétone, à l'ammoniac liquide conduit aux résultats exposés dans le tableau 3.

Nous obtenons un rendement maximum en hydrazine [$G(N_2H_4) = 0,64$] très voisin de celui obtenu pour le ter-butanol soit un gain de 205 %.

Il apparaît à la lumière de ces résultats que nous sommes limités à un gain d'environ 200 % sur le rendement en hydrazine en utilisant un capteur sélectif d'atomes H et un capteur d'électrons.

Nous avons essayé à la suite des travaux de DAINTON [13] d'utiliser comme capteur le chlorure d'ammonium additionné d'acétone.

VI-2.1.4 - Chlorure d'ammonium-acétone

Comme le montre le tableau 4 résumant les résultats obtenus, le gain sur le rendement en hydrazine est d'environ 125 % pour une concentration de 0,38 mole/l. de $ClNH_4$ et 1 mole/l. d'acétone.

VI-2.2 - Mélange acétone-chloroforme

L'influence de ces deux capteurs sur le rendement en hydrazine dans la radiolyse

de l'ammoniac a déjà été examinée lors de l'étude du débit de dose et de la dose (figures 15, 16 et 17). Nous nous bornerons à étudier dans ce paragraphe les rendements des gaz de radiolyse pour les différents rayonnements utilisés.

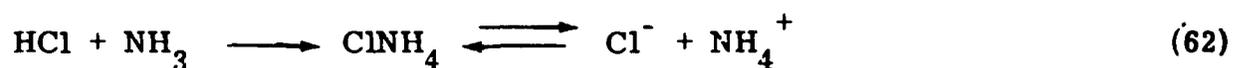
a) Irradiation à l'aide du Co-60

La zone de dose explorée est comprise entre 0 et 2 Mrad pour deux débits de dose 0,83 et 1,51 Mrad/h (figures 33 et 34). Les rendements en azote et hydrogène décroissent pour atteindre une valeur constante $G(H_2) = 0,40$, $G(N_2) = 0,04$ pour 0,83 Mrad/h et $G(N_2) = 0,14$ pour 1,51 Mrad/h. Le rendement en oxyde de carbone reste très faible, inférieur ou au plus égal à 0,06.

b) Irradiation à l'aide d'électrons de 4 MeV

Les irradiations ont été conduites pour quatre débits de dose différents 10 ± 2 , 42 ± 4 , 30 ± 4 et 110 ± 5 Mrad/h et pour des doses atteignant 3 Mrad (figure 35). Comme dans le cas de l'irradiation à l'aide du cobalt 60 les rendements des différents gaz décroissent quand la dose augmente pour atteindre une valeur constante. Nous n'obtenons pas comme lors de la radiolyse de l'ammoniac pur, un maximum dans le rendement en hydrogène.

L'explication du rôle global de deux capteurs est très difficile, mais en fonction des résultats obtenus nous pensons que le chloroforme intervient essentiellement comme capteur d'atomes H selon :



L'acétone intervenant essentiellement comme capteur d'électrons soivaté.

En résumé, nous supposons que l'acétone en forte concentration amorce les réactions de capture des électrons dans les grappes, le chloroforme intervenant au cours de la diffusion comme intercepteur d'atomes H.

VI-3 - Etude des mécanismes d'interception à l'aide de produits deutérés

Afin d'étudier le rôle des intercepteurs lors de la radiolyse de l'ammoniac, nous avons utilisé des capteurs entièrement deutérés. L'analyse complète des produits gazeux de radiolyse et de la phase liquide, par spectroscopie infrarouge ou par spectrométrie de masse, a permis de déterminer la répartition du deutérium après irradiation.

TABLEAU 3

RADIOLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE

TEMPERATURE 21°C

CAPTEURS : TRIPHENYLMETHANE - ACETONE

DEBIT DE DOSE 1,450 Mrad/h - DOSE 214.000 rads

Triphénylméthane Concentration en mole/hl.	Acétone Concentration en mole/l.	G(N ₂ H ₄)
0	0	0,21
7.010 ⁻³	5.10 ⁻¹	0,58
7.010 ⁻³	5.10 ⁻¹	0,56
1,8.10 ⁻²	5.10 ⁻¹	0,62
1,8.10 ⁻²	5.10 ⁻¹	0,63
1,8.10 ⁻²	1	0,64

TABLEAU 4

RADIOLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE

TEMPERATURE 21°C

CAPTEURS : CHLORURE D'AMMONIUM - ACETONE

DEBIT DE DOSE 1,59 Mrad/ h - DOSE 212.000 rads

Cl NH ₄ Concentration en mole/l.	Acétone Concentration en mole/l.	G (N ₂ H ₄)
0	0	0,21
3,8.10 ⁻¹	2.10 ⁻¹	0,30
3,8.10 ⁻¹	4.10 ⁻¹	0,37
3,8.10 ⁻¹	4.10 ⁻¹	0,37
3,8.10 ⁻¹	1	0,45
3,8.10 ⁻¹	1	0,46
3,8.10 ⁻¹	1	0,47

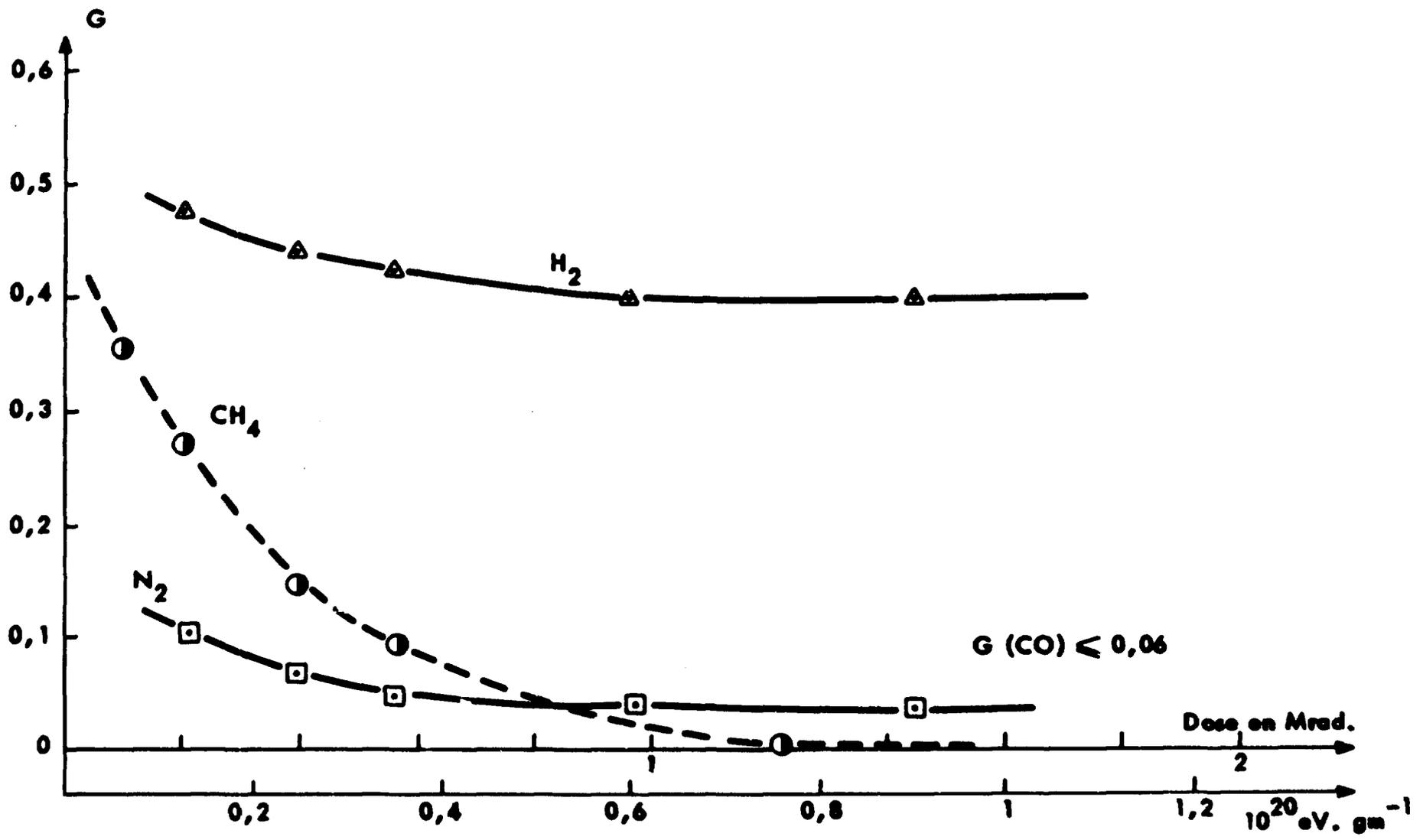


Fig.33- Radiolyse de l'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs
G (gaz) en fonction de la dose - (Acétone 1 mole. l^{-1} - Chloroforme 10^{-1} mole. l^{-1})
(Débit de dose : $0,826 \text{ Mrad. h}^{-1}$)

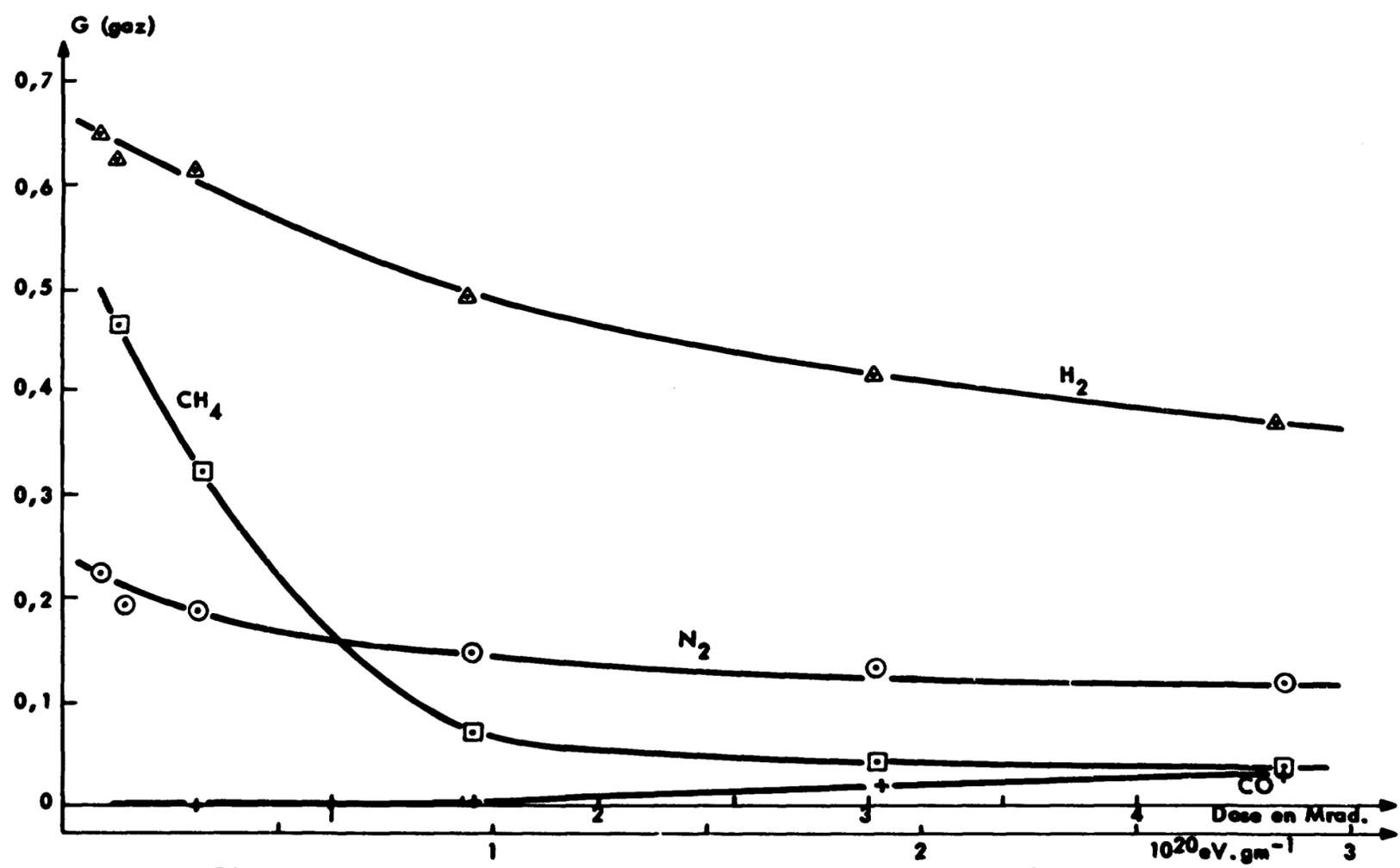


Fig. 54- Radiolyse de l'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs - G (gaz) en fonction de la dose
 (Acétone 1 mole l^{-1} - Chloroforme $10^{-1} \text{ mole. l}^{-1}$)
 (Débit de dose : $1,51 \text{ Mrad. h}^{-1}$)

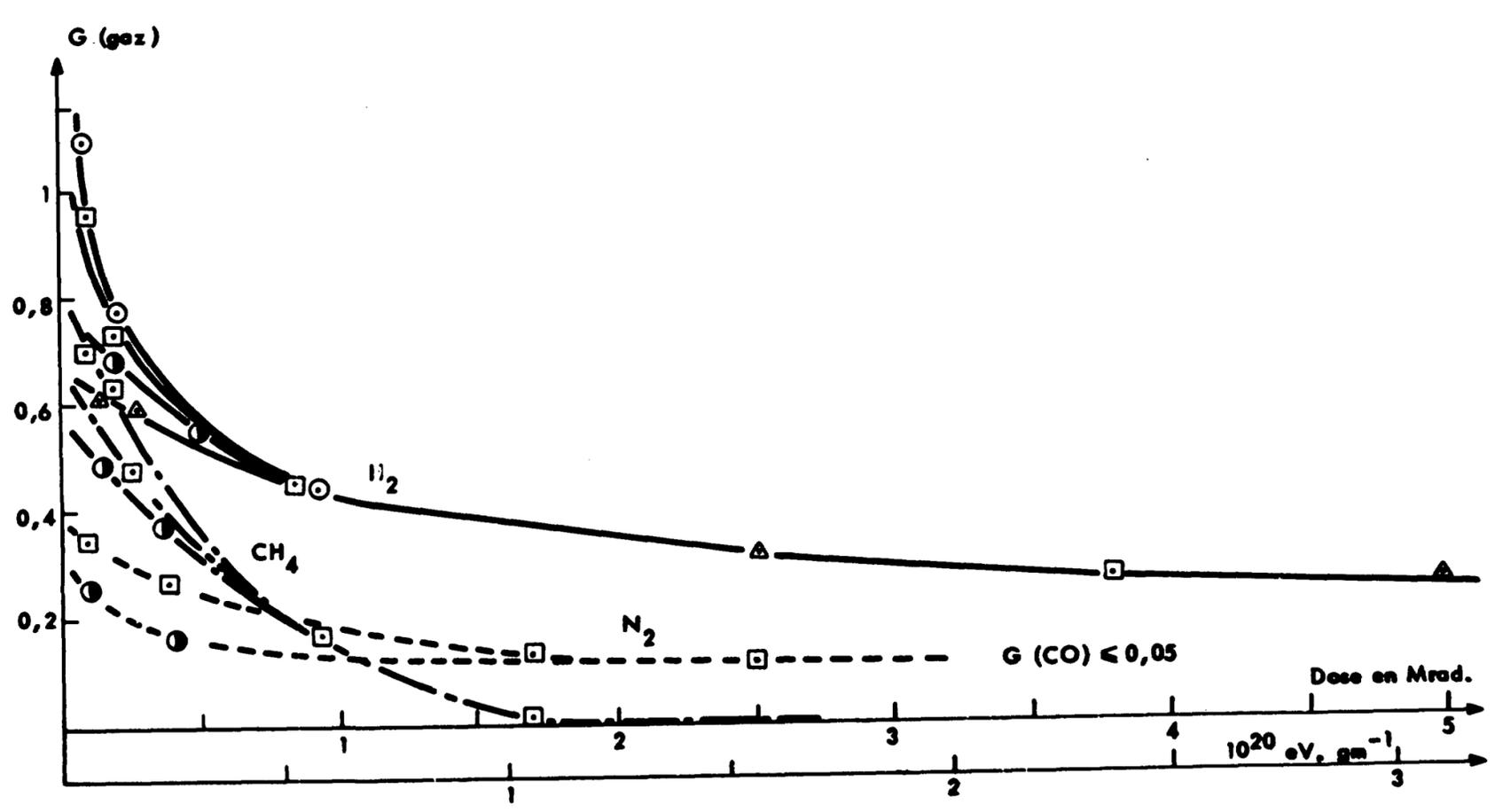


Fig. 55- Irradiation sous un faisceau d'électrons d'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs
 Influence de débit de dose et de la dose sur G (gaz)

Débit de dose : \bullet $10 \pm 2 \text{ Mrad.h}^{-1}$ \circ $80 \pm 4 \text{ Mrad.h}^{-1}$
 \square $43 \pm 4 \text{ Mrad.h}^{-1}$ \triangle $110 \pm 5 \text{ Mrad.h}^{-1}$

VI-3.1 - Etude par spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge nous permettent de constater la présence ou l'absence de deutérium dans la molécule d'ammoniac. L'analyse se fait par comparaison avec des spectres étalons obtenus à partir d'ammoniac parfaitement purifié.

VI-3.1.1 - Conditions expérimentales

La préparation des échantillons destinés à l'analyse s'effectue de la manière suivante : l'ampoule qui contient l'ammoniac liquide et les capteurs refroidie à -196°C est ouverte sous vide, dans une brise ampoule métallique. Au fur et à mesure que ce dernier se réchauffe le gaz ammoniac se dégage et est enfermé dans une enceinte en verre possédant deux fenêtres transparentes qui permettent le passage du faisceau infrarouge. Un manomètre à mercure permet le contrôle de la pression dans la cuve pendant toute la durée de l'opération. La longueur de la cellule est de 10 cm, la pression de l'ammoniac était de 500 ou 100 torrs. Nous pouvons ainsi détecter la présence de 0,01 % l'ammoniac deutéré (NH_2D). Pour analyser nous avons utilisé un spectromètre Perkin-Elmer modèle 221.

VI-3.1.2 - Résultats expérimentaux

Une première série d'expériences nous a permis de constater, qu'à la température ambiante, il existait un échange isotopique entre l'acétone ou le chloroforme deutéré et l'ammoniac. Les bandes caractéristiques d'absorption de NH_2 sont situées aux fréquences de 874, 894, 1380 et 2500 cm^{-1} [84] et [85]. Sur le spectre 1 de la figure 36, nous avons porté l'enregistrement d'un spectre étalé de l'ammoniac pur (en trait plein) à une pression de 100 torrs et le spectre de l'ammoniac (trait pointillé) d'un échantillon conservé en présence d'acétone deutéré pendant 24 heures à la température du laboratoire.

L'existence des bandes situées à 874 et 894 cm^{-1} caractérise la présence de NH_2D .

Pour éviter ces échanges nous avons conservé les échantillons à -196°C . Après 3 jours de conservation l'analyse ne révéla pas de trace d'ammoniac deutéré comme on peut le voir sur le spectre complet n°2 de la figure 36.

Après irradiation à 0,96 Mrad pour un débit de dose de 1,44 Mrad/h, de plusieurs mélanges ammoniac-acétone ou chloroforme deutérés, l'analyse de l'ammoniac n'a pas révélé la présence de NH_2D (spectre 2).

Nous avons pu ainsi confirmer qu'il n'existe pas d'échange isotopique entre les intercepteurs deutérés et l'ammoniac sous irradiation, dans les conditions d'irradiation choisies, ainsi que la non participation des atomes de deutérium dans la réaction de recombinaison des radicaux NH_2 .

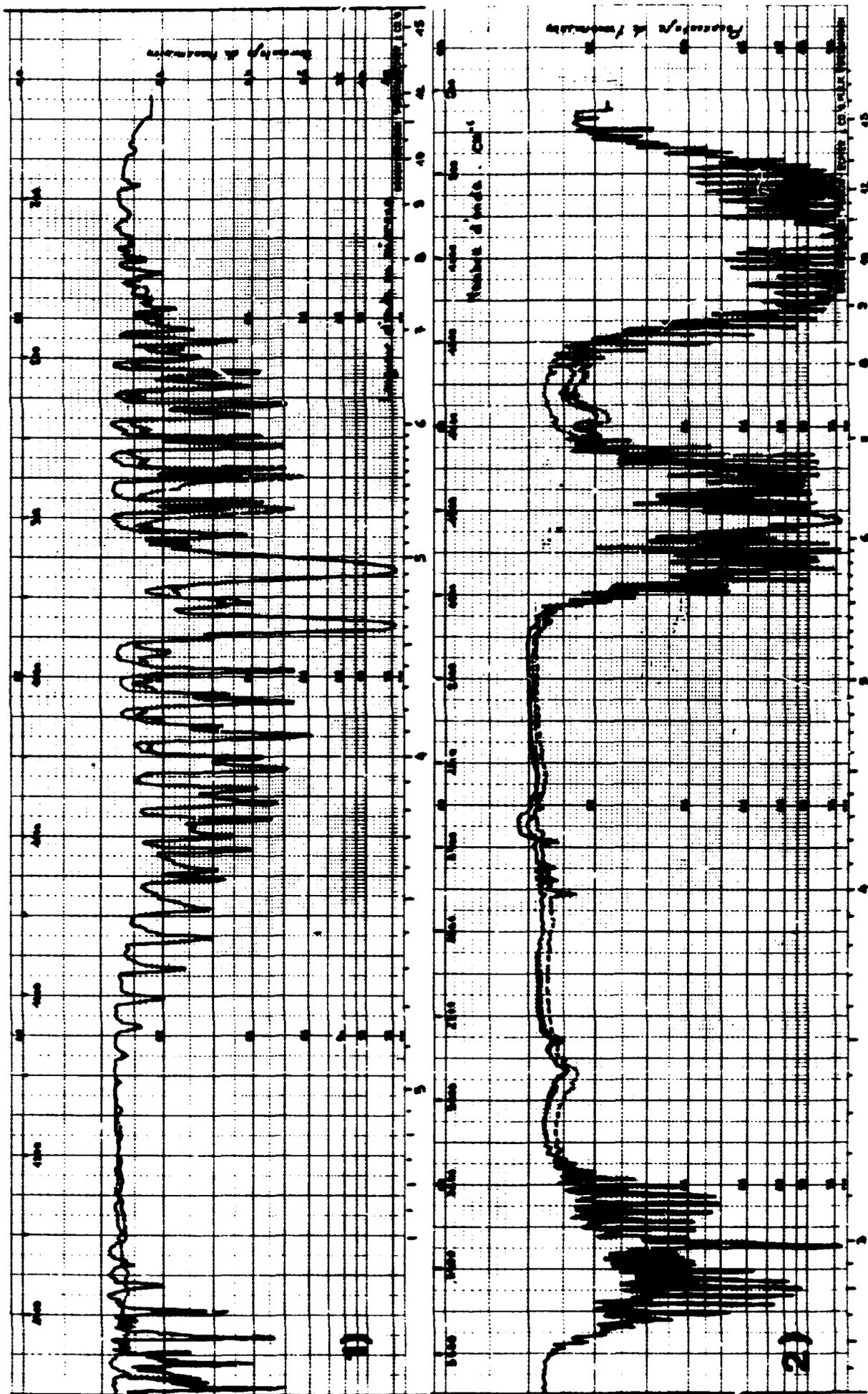
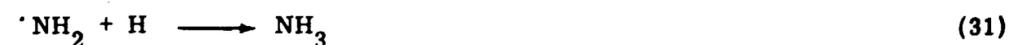


Fig 36 Spectre I.R. de l'ammoniac

spectre (1) — NH₃ pur (p = 100 mm)
--- NH₃ en contact de CD₃COCD₃ (p = 100 mm)

spectre (2) ... NH₃ pur (p = 500 mm)
--- NH₃ + CD₃COCD₃ irradié
— NH₃ + CD₃COCD₃ conservé à - 196°C



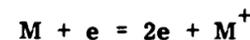
VI-3.2 - Etude par spectrométrie de masse

VI-3.2.1 - Généralités

Les principes qui sont à la base de cette méthode ont été largement décrits dans plusieurs ouvrages et publications [86]. Nous rappellerons simplement qu'elle permet de séparer entre eux les atomes et les molécules selon leur masse respective. Cette opération n'est possible qu'après ionisation. Dans la plupart des cas, c'est ensuite l'action d'un champ électrique et magnétique qui sépare les ions en faisceaux de masses distinctes dont l'intensité relative est mesurée.

L'analyse qualitative et quantitative repose sur les faits suivants :

- Lorsqu'on soumet une molécule à un bombardement électronique, elle est ionisée par perte d'électrons et simultanément dissociée : il s'en sépare des fragments, eux-mêmes ionisés, de masses variées.



Il est évident que la durée de vie de l'ion formé doit être supérieure à 10^{-6} seconde pour que sa détection soit possible. C'est le temps moyen qui lui est nécessaire pour parcourir l'espace compris entre la source d'ionisation et le collecteur.

- Dans des conditions expérimentales bien définies, ce bombardement donne des résultats reproductibles d'un essai à l'autre, et l'abondance relative des fragments fournis par une même molécule est caractéristique de cette molécule pour un potentiel d'ionisation donné.

- Dans des conditions expérimentales déterminées, la dissociation ou l'ionisation d'une molécule n'est pas affecté par la présence d'autres substances. Chaque type de molécule produit un spectre caractéristique des fragments ionisés et le nombre de ceux-ci est, dans une large mesure, proportionnel à la pression partielle correspondant à ce type de molécule, de telle sorte que les spectres sont additifs, ce qui rend possible l'analyse quantitative d'un mélange de gaz.

En pratique pour procéder à l'analyse quantitative d'un mélange de gaz, on détermine le spectre de chaque constituant du mélange et on calcule le pourcentage de chacun d'eux, en admettant que ce spectre est la superposition linéaire des spectres des divers gaz.

La grande sensibilité de la méthode permet de déceler dans un mélange, des traces d'un corps en réalité absent, provenant d'un gaz précédemment analysé et qui a été adsorbé sur les parois du spectromètre. Pour éviter cette erreur, il convient de procéder avant chaque dosage à un essai à blanc.

VI-3.2.2 - l'analyse des gaz de radiolyse

L'analyse des échantillons gazeux a été effectuée à l'aide du spectromètre de masse Atlas M 86 qui a été mis au point pour examiner des échantillons à l'état gazeux dans le domaine de masse situé entre les nombres de masse 2 et 100. Il est équipé d'un système double d'introduction du gaz en régime moléculaire. Son seuil de détection est de 1 ppm.

Les échantillons gazeux analysés sont ceux provenant de la radiolyse de l'ammoniac pur, soit un mélange d'hydrogène et d'azote, et de ceux obtenus en présence d'acétone (1 mole.L⁻¹) ou de chloroforme (10⁻¹ mole.L⁻¹) deutérés ou d'un mélange des deux. Les gaz de radiolyse sont dans ce dernier cas formés d'hydrogène, d'azote, de méthane et d'oxyde de carbone.

Pour l'analyse des spectres nous admettons, pour chacun des pics moléculaires des méthanes deutériés, un même coefficient de sensibilité. Nous nous sommes servis, dans les calculs, des spectres des méthanes deutériés publiés dans l'Index de spectres de masse [87].

Le coefficient de sensibilité de HD a été pris égal à la moyenne arithmétique des coefficients de sensibilité de H₂ et D₂ mesurés sur le spectromètre de masse. La tension d'ionisation donnée sur la figure 37. Le poids d'ammoniac et les concentrations des intercepteurs, acétone-chloroforme, ainsi que les conditions d'irradiation des échantillons sont identiques à celles employées pour l'étude de la radiolyse.

VI-3.2.3 - Résultats expérimentaux

L'extraction des gaz a été effectuée à l'aide du montage schématisé sur la figure 5. L'acétone deutériée (CD₃COCD₃) d'un enrichissement isotopique de 99% et le chloroforme deutéré dont l'enrichissement isotopique est de 99,6%, nous ont été fournis par le service des molécules marquées du C.E.A.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.

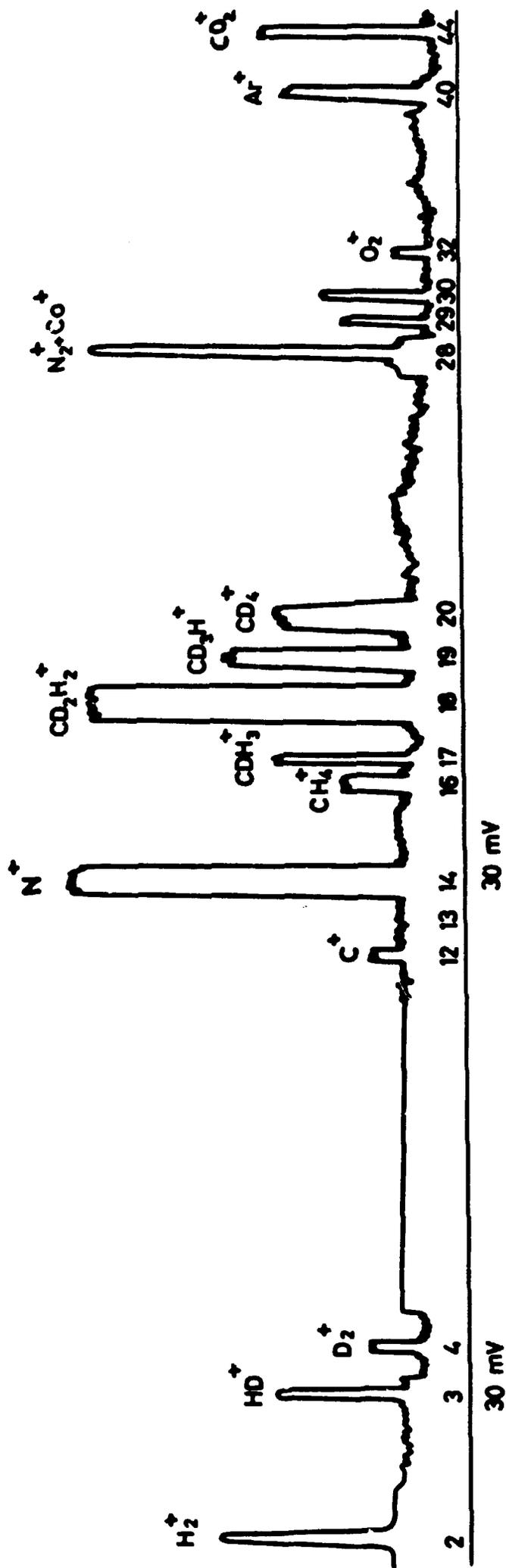


Fig. 37 Spectre de masse des gaz de radiolyse de l'ammoniac liquide en présence d'intercepteurs deutérés
(Tension d'accélération des électrons de la source 70 volts)

TABLEAU 5

**ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DES GAZ DE RADIOLYSE
DE L'AMMONIAC LIQUIDE EN PRESENCE DE SOLUTES DEUTERES**

Mélanges	Conditions d'irradiation		H ₂	HD	D ₂	CD ₄	CD ₃ H	CD ₂ H ₂	CDH ₃	CH ₄	CO + N ₂
NH ₃ + CDCl (10 ⁻¹ mole/l.)	D de D = 1,44 Mrad/h Dose = 0,96 Mrad	%	62,8	0	0	0	0,10	0,10	0,18	0	35,8
		G	0,32								0,17
NH ₃ + CD ₃ COCD ₃ (1 mole/l.)	D de D = 1,44 Mrad/h Dose = 0,48 Mrad	%	60,9	1,3	0,1	0	0,86	1,10	0	0	33
		G	0,37								0,14
NH ₃ + CDCl ₃ + CD ₃ COCD ₃	D de D = 1,44 Mrad/h Dose = 0,48 Mrad	%	56,7	3,6	0,25	0,40	3,5	2,7	0	0	37,8
		G	0,40			0,04					0,24
NH ₃ + CDCl ₃ + CD ₃ COCD ₃	D de D = 1,44 Mrad/h Dose = 0,96 Mrad	%	66,1	1,5	0	1,9	2,5	0	0	0,4	31
		G	0,36			0,03					0,18

Chaque résultat de ce tableau est la moyenne de deux mesures.

L'addition de 1 mole/l. d'acétone deutériée conduit à la formation de 3 % d'hydrogène deutéré et à des méthanes deutérés. Si la réaction :



était nettement plus rapide que :



on devrait trouver plus de 3 % d'hydrogène deutéré dans l'hydrogène analysé. Cela semble indiquer que dans l'ammoniac liquide l'acétone est essentiellement un capteur d'électrons.

L'action des électrons solvatés étant éliminée, les seules sources d'hydrogène moléculaire peuvent être :



et les atomes H provenant de :



Le rendement en hydrogène relevé sur la figure 30 étant égal à 0,40 et si l'on admet, comme nous l'avons trouvé que $GH + Ge_{am}^- = 0,34$, on se trouve devant un excès d'hydrogène qui ne peut provenir que de la réaction :



Ceci laisse donc supposer l'existence des radicaux $NH\cdot$ dans la radiolyse de l'ammoniac liquide.

L'absence de deutérium dans les gaz de radiolyse des mélanges chloroforme deutéré-ammoniac semble confirmer les mécanismes d'interception proposés pages 70 et 72.

Une mauvaise évaluation du résidu de l'appareil peut expliquer les traces de méthane deutéré.

L'analyse des gaz formés lors de la radiolyse des mélanges acétone et chloroforme deutérés-ammoniac nous permet de confirmer les résultats obtenus par chromatographie. Seul le rendement du méthane est très différent.

VI-3.2.4 - Analyse de la phase liquide

L'analyse du liquide restant après évaporation de l'ammoniac a été effectuée à l'aide

du spectromètre de masse Atlas CH 4. Pour l'introduction des liquides, on se sert d'un dispositif spécial pouvant être raccordé à l'une des deux flasques à échantillons du système d'introduction des gaz. Ce dispositif d'introduction chauffé ne contient pas de mercure et permet de doser exactement la quantité de liquide; de là l'échantillon à l'abri de l'air pénètre dans le réservoir pour l'analyse.

L'analyse de l'hydrazine présente dans l'intercepteur s'est révélé impossible. L'hydrazine se fixe sur les parois métalliques de la source et de plus le pic moléculaire de ce composé vient se confondre avec celui de l'oxygène résiduel du spectromètre.

VI-4 - Recherche d'un effet prolongé

Les expériences ont porté sur des échantillons conservés à la température ambiante 1, 3, 6 et 24 heures après irradiation. Tous ces essais étaient doublés de témoins irradiés dans les mêmes conditions et analysés immédiatement après irradiation. Aucun effet prolongé n'a été constaté.

VI-5 - Conclusions

a) Technologiques

L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur le rendement radiochimique, a permis d'établir les conditions les plus favorables à la radiosynthèse de l'hydrazine anhydre.

Il est nécessaire d'employer comme intercepteurs l'acétone et le chloroforme aux concentrations respectives de 1 et 10^{-1} mole/l. L'irradiation doit être effectuée à l'aide d'un faisceau d'électrons accélérés de 4 MeV et à un débit de dose de 40 Mrad/h.

En résumé, les rendements optima ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- Cas d'une irradiation à l'aide d'électrons de 4 MeV

Concentration en acétone	:	1 mole/l.
Concentration en chloroforme	:	10^{-1} mole/l.
Débit de dose	:	40 Mrad/h - Dose : 0,4 Mrad
Température	:	25°C
$G(N_2H_4)$	=	2,2 molécules/100 eV
Taux de conversion maximum	:	25 mg d'hydrazine par litre d'ammoniac

- Cas d'une irradiation à l'aide des rayonnements du Co-60

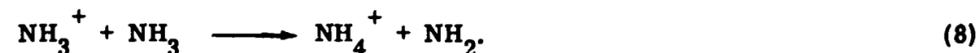
Concentration en acétone	:	1 mole/l.
--------------------------	---	-----------

Concentration en chloroforme : 10 mole/l.
 Débit de dose : 0,740 Mrad/h - Dose : 50,000 rads
 Température : 86°C
 $G(N_2H_4)$: 2,2 molécules/100 eV
 Taux de conversion maximum : 5 mg d'hydrazine par litre

b) Mécanismes de la radiolyse

En dehors des rendements élevés en hydrazine qui ont pu être atteints, il est possible de donner, à l'aide des résultats obtenus dans la radiolyse de l'ammoniac liquide en présence de soluté, une idée générale des réactions les plus probables.

- Mécanismes primaires



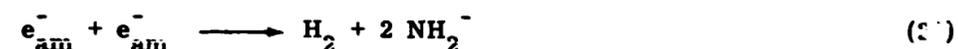
Ces réactions donnent naissance aux radicaux $NH_2 \cdot$ et NH qui entraînent la formation d'hydrazine selon :



Il est nécessaire de souligner que les réactions (3) et (26) n'ont pas été mises en évidence dans l'ammoniac liquide mais doivent être considérées comme possibles.

Tout porte à croire cependant que l'hydrazine est formée en grande partie par la dimérisation des radicaux $\cdot NH_2$ suivant la réaction (20).

D'autre part la réaction la plus probable pour les électrons solvatés est :



- Suite chimique

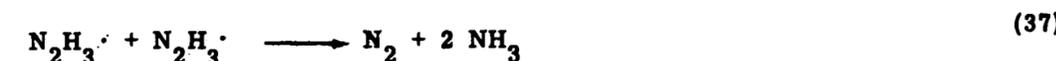


Cette dernière réaction est fort probable en présence de chloroforme.

Il faut citer aussi les réactions de décomposition de l'hydrazine pour les espèces radicalaires ou les électrons solvatés formés au cours de la radiolyse en absence de soluté capable de les capter.



Les radicaux $N_2H_3 \cdot$ provenant de (34) ou de (36) donnent naissance à l'azote moléculaire suivant :

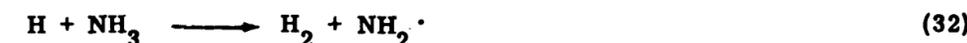


Ce mécanisme présente l'avantage d'expliquer l'absence d'azote moléculaire au début de la radiolyse [$GN_2 = 0$] car il exige une certaine concentration en N_2H_4 pour que les réactions (34) et (36) puissent avoir lieu.

Aux forts débits de dose, la décroissance du rendement en hydrogène moléculaire en fonction de l'élévation de la dose suggère que la réaction de recombinaison (31) :



l'emporte sur :



Cette conclusion est également confirmée par les expériences faites en présence de ter-butanol qui n'intercepte pas les radicaux $NH_2 \cdot$. Le $G-NH_3$ initial est alors nettement inférieur à 2.

Pour un débit de dose de 1,5 Mrad/h et en présence de solutés tels que l'alcool ter-butyle et le triphénylméthane, nous avons pu déterminer que GH devait être compris entre 0,28 et 0,34 alors que $Ge_{am}^- + GH = 0,34$ et que $GN_2H_4 = 1,02$.

Ces résultats sont confirmés par ceux trouvés en présence de nitrobenzène :

$$Ge_{am}^- + GH = 0,34$$

Lorsque le soluté est l'acétone, nous avons trouvé que Ge_{am}^- devait être inférieur ou au plus égal à 0,28. D'autre part en présence de chloroforme et en supposant que $Ge_{am}^- + GH = GNH_2 = 0,34$, nous avons déterminé que $GN_2H_4 = 1,02$.

Le défaut du bilan en azote, aux fortes doses, suggère qu'un autre produit se forme et qu'il doit être l'azoture d'ammonium comme l'indique la publication de Madame

BELLONI [69] .

Enfin le rendement initial de décomposition de l'ammoniac $G-NH_3$ est nettement inférieur à celui de l'eau.

VII - PROJET D'UNE INSTALLATION PRODUISANT EN CONTINU DE L'HYDRAZINE PAR VOIE RADIOCHIMIQUE

Comme nous venons de le voir, un accélérateur d'électrons est le moyen d'irradiation qui donne les meilleurs rendements en hydrazine et qui se révèle le moins onéreux.

Nous avons bâti autour d'un accélérateur d'électrons le projet d'une installation d'irradiation d'ammoniac en continu schématisé sur la figure 38.

Elle comprend trois parties principales :

- La première partie réservée à la purification de l'ammoniac et à l'introduction des capteurs.
- La deuxième est constituée par le circuit d'irradiation en forme de boucle.
- La troisième partie comprend la séparation des capteurs, l'extraction et le stockage de l'hydrazine.

L'ammoniac liquide du commerce (99,9 %) est purifié sur sodium afin d'éliminer ses principales impuretés, l'eau, l'oxygène et le gaz carbonique. Il est ensuite distillé à l'état gazeux et liquéfié à l'aide d'un compresseur puis stocké avant d'être introduit dans un mélangeur dans lequel on effectue l'addition des capteurs en quantité convenable.

Le mélange ammoniac-capteurs peut être introduit à l'aide de la pompe de circulation dans la " boucle d'irradiation ". Cette dernière est constituée d'un cylindre permettant l'irradiation du liquide et son chauffage à 25°C, et d'un réservoir permettant le recyclage de l'ammoniac. C'est dans ce container que s'effectue le prélèvement des gaz formés au cours de la radiolyse : hydrogène et azote. On peut ainsi faire circuler l'ammoniac plusieurs fois sous le faisceau d'électrons afin de délivrer la dose choisie à l'avance.

L'ammoniac est ensuite refroidi puis réfrigéré à -78°C afin de séparer les intercepteurs par décantation.

Le mélange ammoniac liquide-hydrazine est ensuite envoyé dans les colonnes de distillation chauffées à environ 32°C par l'eau sortant du premier échangeur de chaleur. Dans la colonne la tension de vapeur de l'ammoniac est d'environ 12,6 Kg/cm^2 alors que la tension de vapeur de l'hydrazine est de 0,28 Kg/cm^2 . Une telle différence permet une sépara-

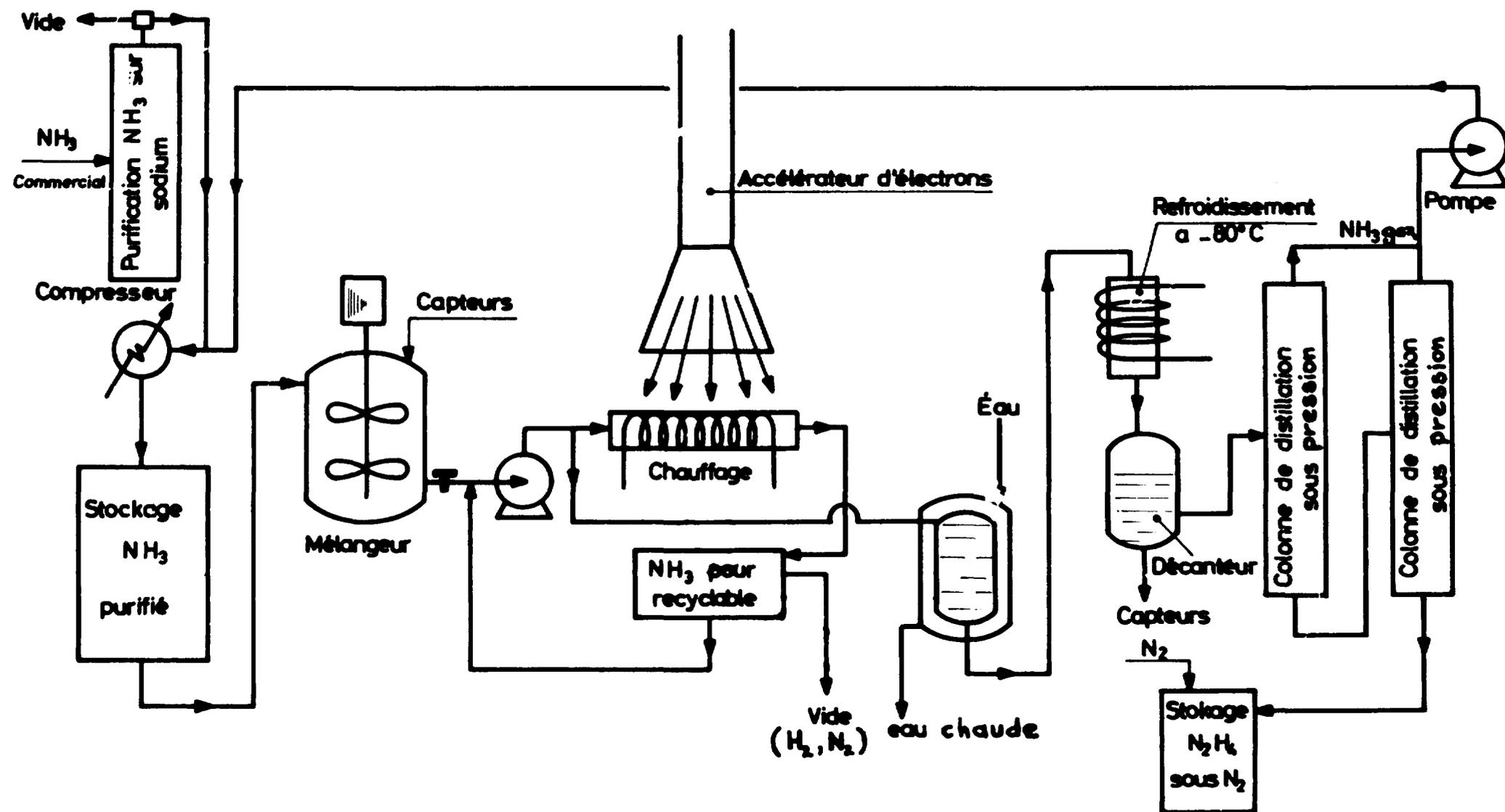


Fig. 38. Schéma d'une installation produisant en continu de l'hydrazine par voie radio chimique.

tion complète de l'ammoniac et de l'hydrazine. L'hydrazine liquide est évacuée de la colonne de distillation puis stockée sous une atmosphère d'azote déshydraté. L'ammoniac sort de la colonne de compresseur comportant des étages intermédiaires de refroidissement pour liquéfier l'ammoniac qui peut être ainsi renvoyé dans le circuit d'irradiation.

VIII - ETUDE ECONOMIQUE

En prenant pour base les données relevées dans le Chapitre V en se plaçant dans les meilleures conditions d'irradiation (emploi d'un accélérateur d'électrons), nous avons calculé le prix de revient d'un kilogramme d'hydrazine anhydre afin de le comparer à celui fait actuellement dans l'industrie chimique.

De nombreux facteurs entrent dans une étude économique du prix de revient d'un produit obtenu par irradiation. Ils comportent :

- 1 - Le capital à investir dans l'achat de l'accélérateur.
- 2 - Le prix de revient du bâtiment et des constructions de protection.
- 3 - Le coût de l'installation permettant l'irradiation en continu de l'ammoniac liquide.
- 4 - La main d'oeuvre et l'entretien de la machine.
- 5 - Le coût du KW.h électrique.

ainsi que trois autres facteurs importants qui dépendent de la qualité de l'accélérateur et du système d'irradiation :

- 6 - Le temps d'utilisation effectif de la machine.
- 7 - Le taux de transformation de l'énergie électrique en énergie rayonnante de l'accélérateur.
- 8 - Le pourcentage d'absorption du rayonnement par le produit irradié.

Nous avons basé notre étude sur l'utilisation d'un transformateur résonant fabriqué à l'heure actuelle en U.R.S.S. Sa puissance est de 25 KW, son taux de transformation de 90 %, il fournit des électrons de 1 MeV. Le capital à investir est de 1 Million de francs.

Dans le calcul du prix de revient du bâtiment destiné à l'accélérateur, y compris les installations de protection, on doit tenir compte des constructions qui abritent l'atelier d'entretien et les laboratoires nécessaires au traitement du produit irradié. Les spécialistes [88] évaluent le coût de ces installations à 40 % du prix de l'accélérateur soit 0,4 Million de francs.

Le prix de la "boucle" permettant l'irradiation et le bâtiment nécessaire à son exploitation peut être évalué à 15 % du prix de l'accélérateur soit 0,15 Million de francs. D'au-

tre part nous évaluons à 30 % du prix de l'accélérateur le coût de son entretien et de la main d'oeuvre.

Le rythme d'amortissement de 10 ans nous paraît raisonnable car un transformateur résonant a une bonne stabilité de fonctionnement et une grande facilité d'emploi.

L'expérience montre qu'il faut changer, en moyenne, le tube scellé et le filament toutes les 4.000 heures, l'opération prenant 24 à 48 heures. Nous avons donc basé nos calculs sur un temps effectif d'utilisation de 7.000 h par an.

Le coût du KW.h électrique dépend essentiellement de l'alimentation haute tension de l'usine. Pour une haute tension comprise entre 15 et 60 KV le prix du KW.h EDF varie suivant la consommation de 0,14 à 0,03 francs.

Le système d'irradiation choisi est basé sur une circulation continue d'ammoniac liquide qui permet une absorption quasi totale de l'énergie ionisante.

Nous prendrons pour nos calculs un pourcentage d'absorption de 90 %.

Le tableau 6 résume les diverses étapes des calculs et donne le prix de revient du Kg d'hydrazine anhydre soit 45 francs.

Une étude rapide du marché français de l'hydrazine nous a permis de savoir que les principales usines, fabriquant de l'hydrazine en solution aqueuse, n'en fournissaient pas d'anhydre. Elles proposent pour des demandes supérieures à 20 tonnes de l'hydrazine importée des Etats-Unis aux prix de 42 F le Kg sous réserve d'obtenir le permis d'importation. Nous arrivons donc à un prix de revient sensiblement équivalent. Notre procédé est limité par la puissance relativement faible du transformateur résonant choisi pour exemple.

Aux Etats-Unis la principale firme produisant de l'hydrazine anhydre est l'Olin Mathieson Chemical Corporation qui mit en service en 1951 une nouvelle usine produisant 2.000 tonnes par an [89] suivant le procédé classique (méthode de Raschig). Le prix pour les U. S. A. est de 2,35 dollars/lb soit 26 F le Kg.

De nombreuses recherches ont été faites sur les rendements radiochimiques avec les noyaux de recul de la fission. Des principales études économiques qu'en découlent, on peut relever des prix variant entre 10 F [90] et 11 F [91] le Kg d'hydrazine anhydre. Ces prix de revient ont été calculés en prenant pour base des rendements en hydrazine oscillant entre 1 et 1,5 qui provenaient d'expériences faites en pile et en statique. Malheureusement les essais effectués par l'Aérojet General Nucleonic, à l'aide d'un circuit en pile, révèlent que ces rendements élevés sont nettement illusoire.

TABLEAU 6

Puissance du transformateur résonant	25 KW
Prix de l'accélérateur	1.10^6 Fr
Frais fixes Installations (bâtiment + protection)	$0,4.10^6$ Fr
Boucle d'irradiation	$0,15.10^6$ Fr
Nombre d'heure d'utilisation par an	7.000
Nombre de KW. h par an	175.000
G (N ₂ H ₄)	2,1
Dose absorbée (1 Mrad = 2,78 Watt. h/Kg)	400.000 rads
Ammoniac irradié par heure	25 tonnes
Hydrazine anhydre fabriqué par heure	0,7 Kg
Production annuelle d'hydrazine anhydre	5 tonne
Amortissement	10 ans
Amortissement annuel	$0,155.10^6$ Fr
Frais variables (Frais annuels de fonctionnement (main d'œuvre + entretien + assurance) (Prix du KW. h électrique)	$0,465.10^5$ Fr
Absorption de l'énergie ionisante	90 %
Nombre de KW. h effectivement utilisé/an.	157.500
Prix du KW. h effectivement utilisé :	
Prix de l'ammortissement 1,28	1,38 Fr
Prix du KW. h électrique 0,10	
Prix du Kg d'hydrazine anhydre	45 Fr

Les réacteurs "fissio-chimique" semblent être nettement plus avantageux bien que la production d'hydrazine soit inférieure 11,7 g/KW.h [92] contre 28 g/KW.h suivant notre procédé. Le prix de revient du KW installé pour un réacteur 450 à 600 F est très inférieur à celui de notre accélérateur 40.000 F. Ce lourd handicap ne semble pas pouvoir être franchi mais la réalisation prochaine d'accélérateur dont la puissance atteindra 100 KW suffira à rendre notre procédé compétitif.

IX - CONCLUSIONS

Au cours de l'étude sur la synthèse de l'hydrazine les premières expériences ont porté sur la radiolyse de l'ammoniac liquide pur. Nous avons pu mettre en évidence le rôle fondamental du débit de dose et de la dose sur les rendements des produits de radiolyse.

Nous avons déterminé ensuite la variation des rendements radicalaires et moléculaires en présence de solutés dont la concentration varie entre 10^{-3} et 1,2 mole/l.

Grâce à une étude systématique de l'influence des paramètres physico-chimiques sur le rendement radiochimique de l'hydrazine, nous avons trouvé les conditions les plus favorables à la radiosynthèse. Le rendement maximum a pour valeur :

$$G(N_2H_4) = 2,2/100 \text{ eV}$$

L'analyse des rendements moléculaires en présence de solutés deutérés nous permet de rendre compte partiellement du rôle des capteurs.

Un projet d'une installation produisant en continu de l'hydrazine est également donné, suivi d'une étude économique du procédé.

Il ressort de cette étude que les rendements en hydrazine obtenus justifient une application industrielle surtout si l'on peut utiliser de fortes puissances d'irradiation, telles que celles fournies par les réacteurs nucléaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. F. AUDRIETH, B. A. OGG
The chemistry of hydrazine
Chapman, Hall - London 1951
- [2] J. E. TROYAN
Ind. Engng. Chem. 45, 2608-2612 (1953)
- [3] Anonyme
Chem. Eng. News. 15, 25, (1960)
- [4] K. R. WILLIAMS, D. SMITH
U. S. Patent 2.132.505
- [5] L. SPIRK
Chem. Listy 35, 214-218 (1941)
- [6] E. I. du Pont de Nemours and Co.
French Patent 47.789
- [7] T. MICHALEC
Litterature report 76. Matheson Chemical Co. (1949)
- [8] O. MOLDENHAUER, H. BOCK
U. S. Patent 2.349.979, 30 May 1944
- [9] C. A. COLMENARES,
Thèse Ph. D. Rensselear
Polyt. Inst., L. C. Card N° MIC 60-4522-(1960)
- [10] J. A. SOROKIN, S. Ya. PSHEZHETSKII
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 138, 880 (1961)
- [11] J. A. SOROKIN, V. I. TSIVENKO, S. Ya. PSHEZHETSKII
Zh. Fiz. Khim 37, (8), 1871 (1963)
Zh. Fiz. Khim. 37, (8), 1000 (1963)

- [12] D. CLEAVER, E. COLLINSON, F.S. DAINTON
Trans. Far. Soc. (1960), 56, 1640
- [13] F.S. DAINTON, D. SMITHIES, T. SKWARSKI, WEZRANOWSKIE
Trans. Far. Soc. 60, 6, 1068-1086 (1964)
- [14] L. KOLDITZ, V. PRÖSCH
Z. Phys. Chem. 218, 109 (1961)
- [15] J.R. PUIG, E. SCHWARZ
Industrial uses of large radiation sources, Vol. I, p. 57-82
Vienne (1963) AIEA (STI/PNB 75 - SU 64)
- [16] D. SCHISCHKOFF, D. SCHULTE-FROHLINDE
Z. Phys. Chem. 44, 112-121 (1965)
- [17] B. LEVY, L.M. EPSTEIN, G. HANDLER
Nucleonics 18, 9, 128 (1960)
- [18] H. MOHLER p. 254-259
Copyright by H.R. Sauerländer Co. Aarau und Frankfurt am Main (1958)
- [19] J.C. DEVINS, M. BURTON
J. Am. Chem. Soc. 76, 2618 (1954)
- [20] M. STEINBERG
Rapport BNL 613 (1960)
- [21] J.H. CUSACK, M.P. GUSTAVSON
Communication Winter meeting - San Fransisco (California)
Trans. Am. Nucl. Soc., Dec. (1960)
- [22] C.P. FRITSCH, J.H. CUSACK, R.I. MILLER, M.R. GUSTAVSON
Chem. Eng. Progr. 57, 3, 37 (1961)
- [23] Brevet d'invention français N° 1.411.776 (G. 21)
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle
n° 39 (1965)

- [24] R.H. SCHULER, A.O. ALLEN
Jour. Chem. Phys. 24, 56 (1956)
- [25] J. WEISS
Nucleonics 10, (7), 28, (1952)
- [26] I.G. DRAGANIC
Jour. Chim. Phys. 56, 9-20 (1959)
- [27] F.J. HAASBROEK
Brookhaven National Laboratory. BNL 763
(T.284) April 1962
- [28] G. WOHLLEBEN
Angew. Chem. 67, 741 (1955)
- [29] G. WOHLLEBEN, M. WOELM
Angew. Chem. 68, 752 (1956)
- [30] D.E. LEA
Brit. J. Radiol. Suppl. n° 1, p. 17 (1947)
- [31] A.H. SAMUEL, J.L. MAGEE
Jour. Chem. Phys. 21, 1080 (1953)
- [32] R.L. PLATZMAN
Basic mechanisms in radiobiology,
Publication 305, National Research Council USA (1953)
- [33] J.R. Mc. NESBY, I. TANAKA, H. OKABE
Jour. Chem. Phys. 36, 605 (1962)
- [34] G.M. MEABURN
En cours de publication
- [35] I. BURAK, A. TREININ
J. Am. Chem. Soc. 87, 4031 (1965)

- [36] W. GROTH
Angew. Chem., Intern. Ed., 2, 561 (1963)
- [37] V.L. TAL'ROSE, E.L. FRANKEVICH
Proc. All. Union Conf. Rad. Chem. Moscou (1957)
Consultants Bureau Inc. New-York (1959) p. 11-16
- [38] D.M.J. COMPTON, J.F. BRYANT, R.A. CESENA, L.D. GEHMAN
p. 43 à 49 de : M. EBERT, J. KEENE, A. SWALLOW C.R. Congrès de
Manchester, avril 1965
PULSE radiolysis, Academic Press - London (1965)
- [39] D.E. LEA
Action of radiations on living cells
Cambridge University Press (1955)
- [40] A.H. SAMUEL, J.L. MAGEE
J. Chem. Phys. 21, 1080 (1953)
- [41] R. PLATZMAN
Basic Mechanisms in radiobiology
National research council USA (1953)
- [42] E.J. HART, J. BOAG
J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962)
- [43] J.P. KEENE
Nature 197, 47 (1963)
- [44] L.M. DORFMAN, I.A. TAUB
J. Am. Chem. Soc. 85, 2370 (1963)
- [45] R.L. PLATZMAN
Rad. Res. 17, 419 (1962)
- [46] M. MAGAT
Comptes-rendus de l'Académie des Sciences
233, 954 (1951)

- [47] J. L. MAGEE
Rad. Res., Supp. N° 4 p. 21 (1964)
- [48] J. K. THOMAS
Rad. Res., Supp. N° 4 p. 111 (1964)
- [49] H. O. PRITCHARD
Chem. Rev. 52, 529 (1953)
- [50] J. H. BAXENDALE et al.
Nature 201, 468 (1964)
- [51] J. JORTNER, M. OTTOLENGHI, J. RABANI, G. STEIN
J. Chem. Phys. 37, 2488 (1962)
- [52] A. I. M. KEULEMANS
Gas Chromatography
Reinhold New-York (1957)
- [53] J. JANAK, M. KREJCI, H. E. DUNSKY
- Chem. Listy 52, 1099 (1958)
- Am. N. Y. Acad. Sci. 72/73, 731 (1959)
- [54] G. CASTELLO, E. BIAGINI, S. MUNARI
J. Chrom., 20, 447 (1965)
- [55] F. VAN DE CRAATS
D. H. DESTY (Editor)
Gas chromatography
Butterworths, London (1958)
- [56] P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale
Tome 10, p. 556-561 - Masson et Cie (1956)
- [57] M. PESEZ, A. PETIT
Bull. Soc. Chim. 122 (1947)

- [58] G.W. WATT, J.D. CERISP
Anal. Chem., 24, 2006 (1952)
- [59] R. FREIER, J. RESCH
Z. Anal. Chem., 149, 177 (1956)
- [60] A. KUPPERMANN
Actions chimiques et biologiques des radiations, 5ème série
Masson, p. 165, de M. HAISSINSKY (1961)
- [61] H.C. SUTTON, J. ROTBLAT
Nature 180, 1332 (1957)
- Proc. Roy. Soc. (A) 255, 490 (1960)
- [62] A.R. ANDERSON, E.J. HART
J. Phys. Chem. 66, 70 (1962)
- [63] J.K. THOMAS, E.J. HART
Rad. Res. 17, 408 (1962)
- [64] J.A. GHORMLEY
Rad. Res. 5, 247 (1956)
- [65] H.A. SCHWARZ
Rad. Res. Supp. 4, 89-113 (1964)
- [66] H.A. SCHWARZ
J. Phys. Chem. 66, 255 (1962)
- [67] D. SCHISCHKOFF, D. SCHULTE-FROHLINDE
Z. Phys. Chem. 44, 112 (1965)
- [68] H. KRAMER, J. SUTHERLAND
Rapport BNL 841, 45 (1964)
- [69] J. BELLONI
J. Chim. Phys. 63, 9, 1281-82 (1966)

- [70] A. D. LITTLE
Radiation : a tool for industry
U.S. Atomic Energy Commission - Washington
Rapport ALI 52 (1959)
- [71] P. GRAY, J. C. THYNNE
Trans. Far. Soc. 60, 1047 (1964)
- [72] L. T. CARMICHAEL, B. H. SAGE
Ind. & Engng. Chem. 44, (11) 2728 (1952)
- [73] A. APPLEBY, G. SCHOLES, M. SIMIC
J. Am. Chem. Soc. 85, 3891 (1963)
- [74] C. LEFSHITZ, G. STEIN
J. Chem. Soc. 3702-3712 (1962)
- [75] M. GOMBERG
J. Am. Chem. Soc. 22, 757 (1900)
- [76] E. J. HART, J. K. THOMAS, S. GORDON
Rad. Res. Suppl. 4, 74, (1964)
- [77] M. ANBAR, E. J. HART
J. Am. Chem. Soc. 86, 5633-5637 (1964)
- [78] E. J. HART, S. GORDON, J. K. THOMAS
J. Phys. Chem. 68, 1524 (1964)
- [79] T. J. HARDWICK
J. Phys. Chem. 66, 117-125 (1962)
- [80] E. J. HART, M. ANBAR
J. Phys. Chem. 69, 1244-1247 (1965)
- [81] S. NEHARI, J. RABANI
J. Phys. Chem. 67, 1609-1613 (1963)

[82] J. TEPLY
Coll. Ozech. Chem. Commun. 25, 24 (1960)

[83] S. GORDON, E.J. HART, M.S. MATHESON, J. RABANI, J.K. THOMAS
Disc. Far. Soc. 36, 193 (1963)

[84] H.W. MORGAN, P.A. STAATS, J.H. GOLDSTEIN
Rept. ORNL 2430

[85] R. OGG
J. Chem. Phys. 22, 3, 560 (1954)

[86] M. BOIVIN
Chim. Anal. 31, 5-9, 35-40, 61-64 (1949)

[87] A. CORNU, R. MASSOT
Index de Spectres de Masse (Compilation of Mass Spectral Data)
Heyden and Son London (1966)
Paris Presses Universitaires de France (1966)

[88] J.W. RANFTL
Second Industrial Nuclear Technology Conference
Chicago (May 1957) p. 1, 38, 264

[89] Anonyme
Olin Starts up new hydrazine plant
Chem. Eng. News 22, 27, (1961)

[90] Anonyme
Radiation processing of chemicals
Chem. Eng. News 41, (16) 80-91 (1963)

[91] D.A. LANDSMAN
Nucl. Eng. p. 50-52 Feb. (1962)

[92] C.P. FRITSCH, M.R. GUSTAVSON, J.H. CUSACK, R.I. MILLER
Chem. Eng. Progr. 57, (3), 37-49 (1961)

TABLE DES MATIERES

	Pages
I - INTRODUCTION	3
II - CONTITIONS OPERATOIRES	7
II-1 - Préparation des échantillons	7
II-2 - Unités de rayonnement	9
II-3 - Sources de rayonnement	9
II-4 - Dosimétrie	11
II-5 - Appareils de mesure	13
II-6 - Purification des réactifs	13
II-7 - Mesure de la température d'irradiation	15
III - THEORIE ACTUELLE DE LA RADIOLYSE DE L'AMMONIAC LIQUIDE	15
III-1 - Mécanisme primaire de la radiolyse	15
III-2 - Action des radicaux libres	21
IV - CARACTERISATION ET METHODE D'ANALYSE DES PRODUITS FINAUX DE LA RADIOLYSE	23
IV-1 - Analyse des gaz de radiolyse	23
IV-2 - Hydrazine	27
V - INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES SUR LE RENDEMENT RADIO- c CHIMIQUE DE L'HYDRAZINE	32
V-1 - Effet du débit de dose	32
V-2 - Effet de la dose	44
V-3 - Influence de la température	51
VI - INFLUENCE DES PARAMETRES CHIMIQUES SUR LES RENDEMENTS RADIO- CHIMIQUES DE L'HYDRAZINE	58
VI-1 - Influence des intercepteurs	58
VI-2 - Mélanges d'intercepteurs	72
VI-3 - Etude des mécanismes d'interception à l'aide de produits deutérés ..	75
VI-4 - Recherche d'un effet prolongé	87
VI-5 - Conclusions	87

	Pages
VII - PROJET D'UNE INSTALLATION PRODUISANT EN CONTINU DE L'HYDRAZINE PAR VOIE RADIOCHIMIQUE	90
VIII - ETUDE ECONOMIQUE	92
IX - CONCLUSION GENERALES	95
BIBLIOGRAPHIE	97
TABLE DES MATIERES	106

FIN