HENRY R., AUBERTIN., VALADE J.

Rapport CEA n° 1360

Etude de l'effet Szilard-Chalmers sur le ferrocyanure de potassium

Sommaire. - Les conditions d'irradiation du ferrocyanure de potassium et un traitement chimique simple sont donnés pour permettre l'obtention du mélange ^{55}Fe, ^{59}Fe de grande activité spécifique.

On a mis en évidence une différence de comportement des deux isotopes sous l'effet de recul ; l'énergie plus grande du ^{55}Fe permettant son enrichissement par extraction des atomes éjectés du reste de la molécule.

Un essai d'explication de l'augmentation de la rétention proportionnellement à la diminution de l'activité spécifique est donné.

1959

HENRY R., AUBERTIN C., VALADE J.

Report CEA n° 1360

Study of the Szilard-Chalmers effect on potassium ferrocyanide.

Summary. - Irradiation conditions and a simple chemical treatment are described, for obtaining from potassium ferrocyanide the mixture ^{55}Fe, ^{59}Fe with a high specific activity.

The recoil behaviour of the two isotopes is shown to be different : because of its greater energy ^{55}Fe will be enriched by extraction of the ejected atoms from the rest of the molecule.

An attempt is made to explain the increase in retention as proportional to the

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

ETUDE DE L'EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM

par

R. HENRY, C. AUBERTIN et J. VALADE

Rapport CEA N° 1360

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

- Rapport C.E.A. n° 1360 -

Service des Radioéléments

ETUDE DE L'EFFET SZILARD-CHALMERS SUR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM

par

R. HENRY, C. AUBERTIN, J. VALADE

- 1959 -

ETUDE DE L'EFFET SZILARD-CHALMERS
SUR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM

INTRODUCTION

Le but de cette étude était primitivement la mise au point d'une méthode de préparation de fer radioactif de grande activité spécifique. L'expérience de deux radioisotopes différents oblige à considérer le problème sous deux aspects différents : les anomalies observées dans les proportions des deux isotopes nous ont conduit à étudier le phénomène du recul pour trouver une explication.

PREMIERE PARTIE

OBTENTION DE RADIOFER DE GRANDE ACTIVITE

Méthode de séparation

Le ferrocyanure de potassium a déjà fait l'objet de publications concernant son utilisation pour la préparation de fer radioactif. HUDSWELL et TAYLOR [1] DEWHURT et MILLER [2] précipitent le fer radioactif sous la forme d'hydroxyde ferrique, avec ou sans entraîneur. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter plusieurs dissolutions et précipitations à cause du ferrocyanure ferrique adsorbé sur l'hydroxyde.

Nous avons mis au point une méthode permettant un traitement plus simple: on sépare le fer ionique sur résine échangeuse d'ions (Dowex 50), celle-ci est saturée en ion K^+, et la solution de dissolution du ferrocyanure irradié passe sur la colonne à une dilution convenable. Le Fe^{+3} est fixé seul en tête de la colonne.

Par élution à ClH N, le potassium est éliminé et le Fe^{+3} peut alors être élué avec ClH 6N. Cette méthode donne des résultats comparables à la méthode de précipitation.

Etude des conditions d'irradiation

Le but essentiel de notre étude était de prospecter systématiquement les conditions d'irradiation en vue d'obtenir la plus grande activité spécifique avec le plus grand rendement possible. Nous avons donc fait varier successivement la durée d'irradiation et le flux de neutrons.

Nos expériences ont ainsi porté sur deux flux de neutrons : $0,5.10^{12}$ et $1,5.10^{12}$ $n/cm^2/s$ et sur des durées d'irradiation variant de 1 à 13 semaines. Après séparation, le fer radioactif était mesuré par MM. GRINBERG et LE GALLIC[1].

La rétention

Des essais ainsi effectués, il apparaît immédiatement que la rétention du ^{59}Fe est pratiquement indépendante du flux et de la durée d'irradiation. Les variations observées ne peuvent être imputées à aucune cause particulière, la répartition des chiffres trouvés étant d'allure statistique. La valeur moyenne de la rétention s'établit à 36 ± 8 pour cent (erreur maximum).

La rétention du ^{55}Fe ne peut être fixée directement car ce radioélément émet seulement un électron de faible énergie qui est absorbé en grande partie dans la matière constituant la rétention. On a cependant une représentation de cette rétention d'après les rapports mesurés $\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ dans le fer séparé : si nous admettons la proportion de ^{55}Fe constante, la valeur de ce rapport comparée au rapport calculé $\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ nous indique si ^{55}Fe est séparé plus ou moins bien que ^{59}Fe. Cette comparaison demeure grossière car elle fait intervenir un grand nombre de chiffres mesurés ou calculés dont les erreurs s'additionnent. Si nous appelons K_{EXP} le rapport expérimental $\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ et K_{TH} le rapport théorique, la variation de $\frac{KE}{KT}$ peut être évaluée à ± 15 pour cent près.

Les variations observées de $\frac{KE}{KT}$ dépassent ces possibilités d'erreur (fig.1). C'est en fonction de l'activité spécifique en ^{55}Fe que ces variations présentent la suite la plus logique. Ainsi la rétention croît quand l'activité spécifique décroît. Pour les activités spécifiques supérieures à 100 µc/mg, $\frac{KE}{KT}$ a une valeur moyenne = 1,08; pour les autres $\frac{KE}{KT}$ = 0,63.

---

1) Méthode non encore publiée. Les chiffres donnés pour le ^{55}Fe sont des valeurs minima.

L'activité spécifique

L'activité spécifique est fonction à la fois de la valeur de la rétention et de la valeur de la décomposition radioactive due au flux gamma. Cette dernière a évidemment le plus d'importance. Les valeurs de la décomposition γ en fonction de la durée d'irradiation donnée (fig.2) ont une allure très différente selon le flux.

Pour le flux le plus bas, après quelques valeurs trouvées jusqu'à trois semaines d'irradiation, la décomposition croît brusquement à partir de la 5ème semaine et reste à une valeur pratiquement constante de la 6e à la 12e semaine d'irradiation.

A $1,5.10^{12}$ $n/cm^2/s$, la décomposition demeure faible jusqu'à la 10e semaine, pour croître ensuite très rapidement. Ainsi, à un flux de γ plus élevé correspond une décomposition moindre. On doit admettre une recombinaison sous l'effet des γ, aucune autre explication n'étant possible.

L'allure de ces courbes de décomposition permet de comprendre les courbes donnant l'activité spécifique en fonction du temps d'irradiation (fig. 3).

Au point de vue pratique, on voit que les conditions donnant les activités spécifiques les plus élevées sont, pour les deux isotopes, une irradiation de 5 à 10 semaines au flux de $1,5.10^{12}$ $n/cm^2/s$.

La figure 3 présente également une confirmation de la figure 1 : la zone de grande activité spécifique correspond à des différences notables entre l'activité spécifique de ^{55}Fe et de ^{59}Fe.

DEUXIEME PARTIE

DIFFERENCE DE COMPORTEMENT DES DEUX ISOTOPES

Nous avons vu que le rapport $\frac{KE}{KT}$ présentait des variations importantes ne pouvant être reliées d'une manière logique qu'à la seule activité spécifique. Que ce soit en fonction de la durée d'irradiation ou de la quantité de fer libéré, ces variations ne peuvent s'expliquer.

Différence d'état chimique

Il était intéressant de savoir si la différence de rétention entre les deux isotopes était due directement à une différence entre les phénomènes de recul, ou indirectement par l'intermédiaire de formes chimiques différentes.

Pour cette raison, nous avons tenté la séparation des fers di- et trivalent après irradiation. Cette séparation est difficile pour plusieurs raisons. D'abord, le ferrocyanure ferrique a une stabilité telle qu'il est difficile de le décomposer, d'autre part, nous ignorons tout des formes partielles de dégradation des ferrocyanures, et quels peuvent être les complexes intermédiaires formés.

Dans le tableau 1 sont réunis les résultats des séparations tentées. Les trois premières expériences sont basées sur l'extraction du dithizonate ferreux à pH 6-7 dans le tétrachlorure de carbone. La stabilité du ferrocyanure ferrique est suffisante pour empêcher l'échange Fe^{+2} - Fe^{+3}. Des études avec traceur nous ont montré que le fer divalent est extrait, dans les conditions expérimentales dans la proportion de 95 pour cent. 2 à 3 pour cent de fer trivalent est extrait également dans le tétrachlorure : pour cette raison nous extrayons à nouveau le Fe^{+2} par NH_4OH 0,1N. Le fer trivalent et une partie du fer divalent restent dans la phase organique comme complexes du ferrocyanure. On a ainsi 70 pour cent environ du Fe divalent, et l'on peut précipiter le fer trivalent dans la solution de départ. Une quatrième séparation a été effectuée en bloquant le fer ferreux par l'o-phénanthroline, puis en extrayant le thiocyanate ferrique en milieu acide. Cette technique est mauvaise, donnant seulement une partie du fer trivalent, mais elle fournit un résultat allant dans le même sens que l'autre méthode.

Les différences observées dans les rapports $\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ suggèrent que le ^{55}Fe est beaucoup plus souvent oxydé que le ^{59}Fe. Le ^{59}Fe est également oxydé : alors que moins de 1 pour cent de ^{55}Fe est trouvé sous forme ferreuse, environ 6 pour cent de ^{59}Fe est encore sous cette forme. L'oxydation a lieu dans les deux cas, mais plus souvent dans le cas du ^{55}Fe.

Il s'agit bien d'un phénomène accompagnant le recul nucléaire, car la plus grande partie du fer décomposé par les rayons γ se trouve sous forme divalente.

<u>Différence d'énergie de recul</u>

Cette différence d'état chimique peut être due soit à la conversion interne du photon de capture, comme M. CAPRON [3] l'a supposé avec les isotopes du brome, soit à une différence d'énergie de recul (LIBBY, [4]). Cependant, la différence d'état chimique n'explique pas la variation de la rétention de ^{55}Fe. On pourrait supposer que l'on sépare moins bien le fer III que le fer II, mais avec le ferricyanure de potassium, nous obtenons les résultats suivants :

Essai n°	Flux	Durée d'irrad. (semaines)	$\frac{KE}{KT}$	Activ. spécifi. ^{55}Fe
1	$1,4.10^{12}$	4	0,93	196 µc/mg
2	$0,3.10^{12}$	7	0,39	8,2 µc/mg

Les variations observées, il est vrai, avec deux essais seulement, sont semblables aux variations du ferrocyanure, et ici l'état chimique n'à aucun rôle, tout le fer restant très probablement à l'état trivalent.

Le phénomène d'oxydation du ^{55}Fe semble donc un effet secondaire. Il était important de vérifier la différence de comportement des deux isotopes dans le recul. Dans ce but, nous avons irradié du ferrocyanure de potassium broyé très finement dans l'alcool absolu : la taille moyenne des particules était de 0,1 micron, et les résultats ont été les suivants :

Facteur d'extraction (^{59}Fe seulement) : 5,2 pour cent.

Rapport expérimental $\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe} = 29$. Théorique : 1,3.

Ainsi, le ^{55}Fe est extrait dans une proportion beaucoup plus considérable que le ^{59}Fe.

Cette expérience a été reproduite par irradiation de fer métallique de dimension 1-2 microns, dans la paraffine; pour éviter les erreurs dues à des causes chimiques (formation de ferrocyanure ferrique). Dans ce cas, les résultats sont moins nets à cause de la taille des particules :

	Facteur d'extraction ^{59}Fe	$\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ théor.	$\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ expér.
Essai 1	2,1 pour cent	1,6	8,2
Essai 2	2,0 pour cent	0,8	1,3

Discussion

L'énergie de recul très importante du ^{55}Fe semble infirmer la possibilité d'une oxydation par conversion interne. Cette dernière possibilité n'est vraisemblable qu'avec des photons d'assez faible énergie. L'oxydation est due au fait que l'énergie plus grande du ^{55}Fe donne le maximum de possibilités d'oxydation, soit par l'oxygène inclus dans les cristaux, soit par des radicaux oxydants formés par des rayons γ.

L'augmentation de la rétention proportionnellement à la diminution de l'activité spécifique est beaucoup plus difficile à comprendre. Il existe deux hypothèses entre lesquelles il est impossible de choisir actuellement :

- la différence observée est due à des réactions d'atomes "chauds" : la quantité de fer libéré augmentant, les seules réactions pouvant donner une augmentation de rétention sont la rencontre de l'atome chaud et d'un vide créé par la décomposition γ. On voit cependant assez mal comment ces phénomènes pourraient se produire avant que l'atome n'atteigne le niveau épithermique, le blocage d'un atome dans un réseau, même à l'emplacement exact qu'il doit occuper, ne peut être que de courte durée si son énergie est trop grande.

- la différence observée est due à des réactions de diffusion thermique: les atomes de charge +3 seraient alors favorisés dans la recherches des centres électronatifs représentant les "manques" de Fe^{+2} dans le cristal.

L'exemple donné précédemment du ferricyanure qui présente les mêmes variations que le ferrocyanure va à l'encontre de cette hypothèse, la différence des charges n'existant pas alors.

Manuscrit reçu le 23 novembre 1959

TABLEAU 1

Essai n°	I	II	III	IV
Flux de neutrons	$0,3.10^{12}$	$1,28.10^{12}$	$1,28.10^{12}$	$0,55.10^{12}$
Durée d'irradiation (semaines)	10	10	2	5
Méthode de séparation	Extraction du dithizonate ferreux			Extraction du thiocyanate ferrique
$\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ théorique	1,78	1,78	1,25	1,60
$\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ dans Fe^{+2}	0,02	0,095	0,062	0,42
$\frac{^{55}Fe}{^{59}Fe}$ dans Fe^{+3}	1,35	1,48	0,138	0,86
$\frac{^{55}Fe^{+2}}{^{55}Fe^{+3}}$	0,002	0,005	0,01	-
$\frac{^{59}Fe^{+2}}{^{59}Fe^{+3}}$	0,063	0,084	0,036	-
Fer entraîn. Fe^{+2} (γ Fe/1C9 de ferrocyanure Fe^{+3}	830 300	- -	400 250	- -

BIBLIOGRAPHIE

[1] HUDSWELL, TAYLOR
AERE Harwell I/M 18, 1952

[2] DEWHURST and MILLER
CRC.351, 1947 (Canada)

[3] CAPRON, CREVECOEUR
J. Chem. Phys. 1953, 21, 10, 1843

[4] ROWLAND, LIBBY
J. Chem. Phys. 1953, 21, 9, 1495

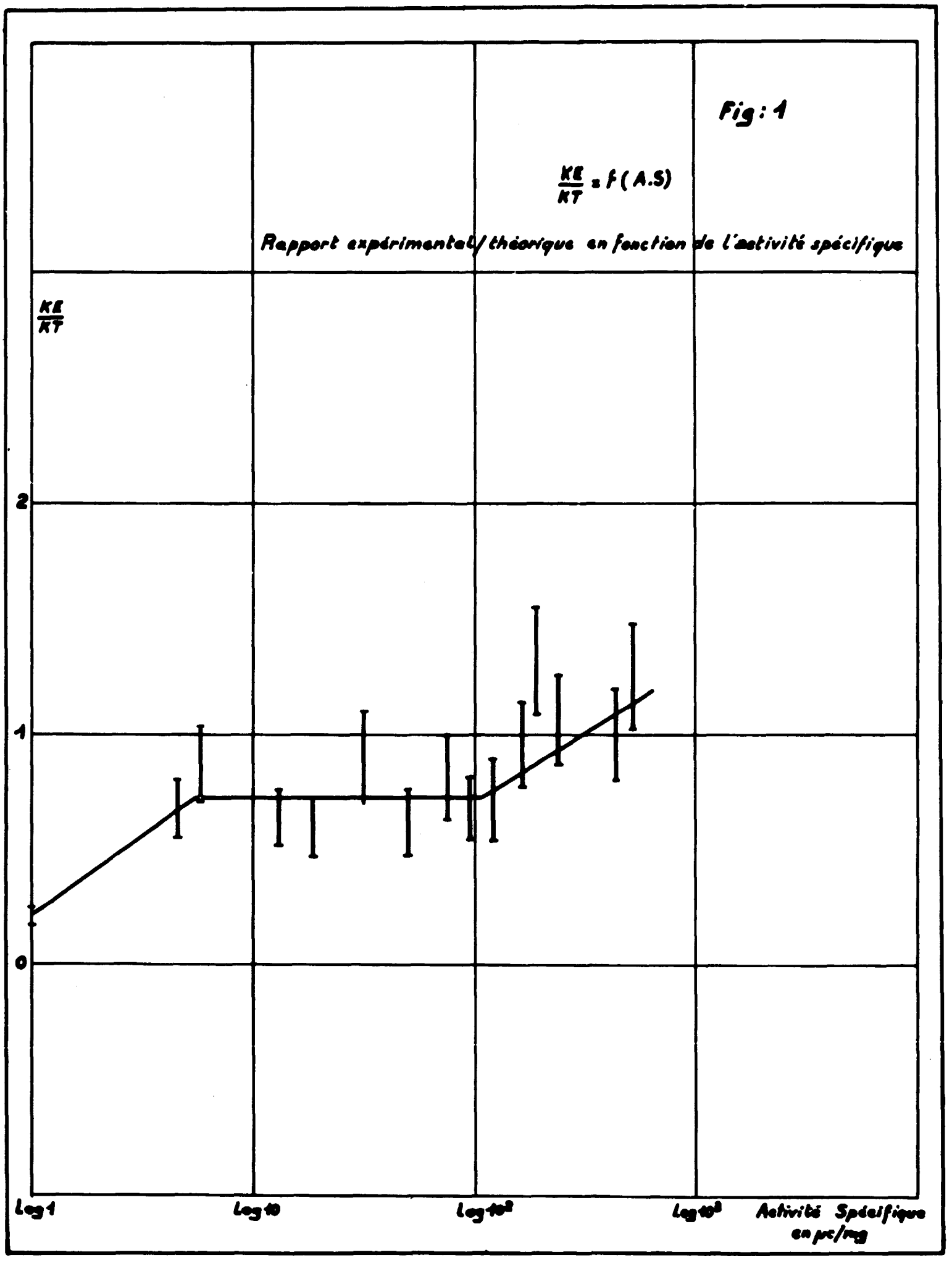


Fig : 1
KE/KT = f (A.S)
Rapport expérimental/théorique en fonction de l'activité spécifique
KE/KT
2
1
0
Log 1
Log 10
Log 10²
Log 10³
Activité Spécifique en µc/mg

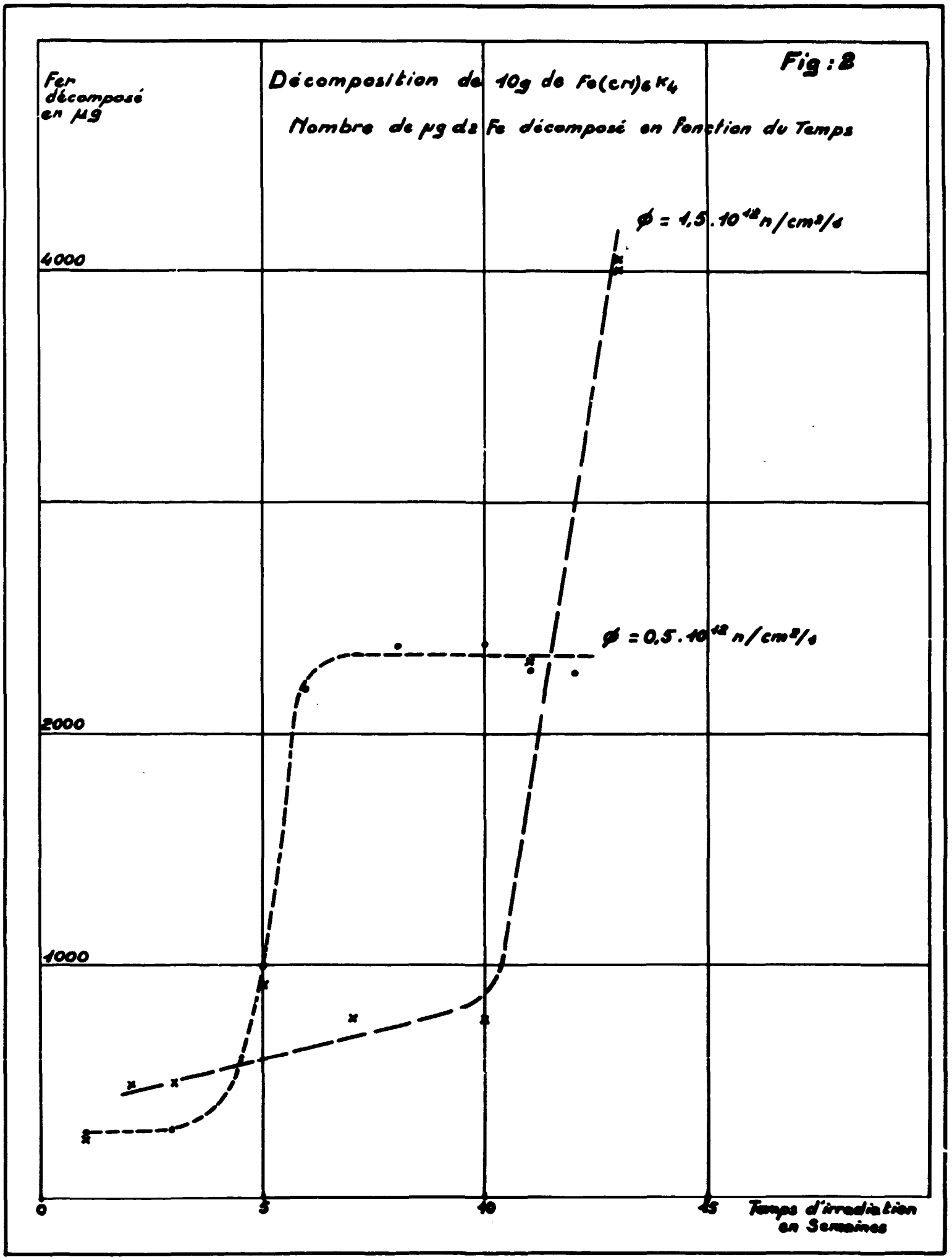
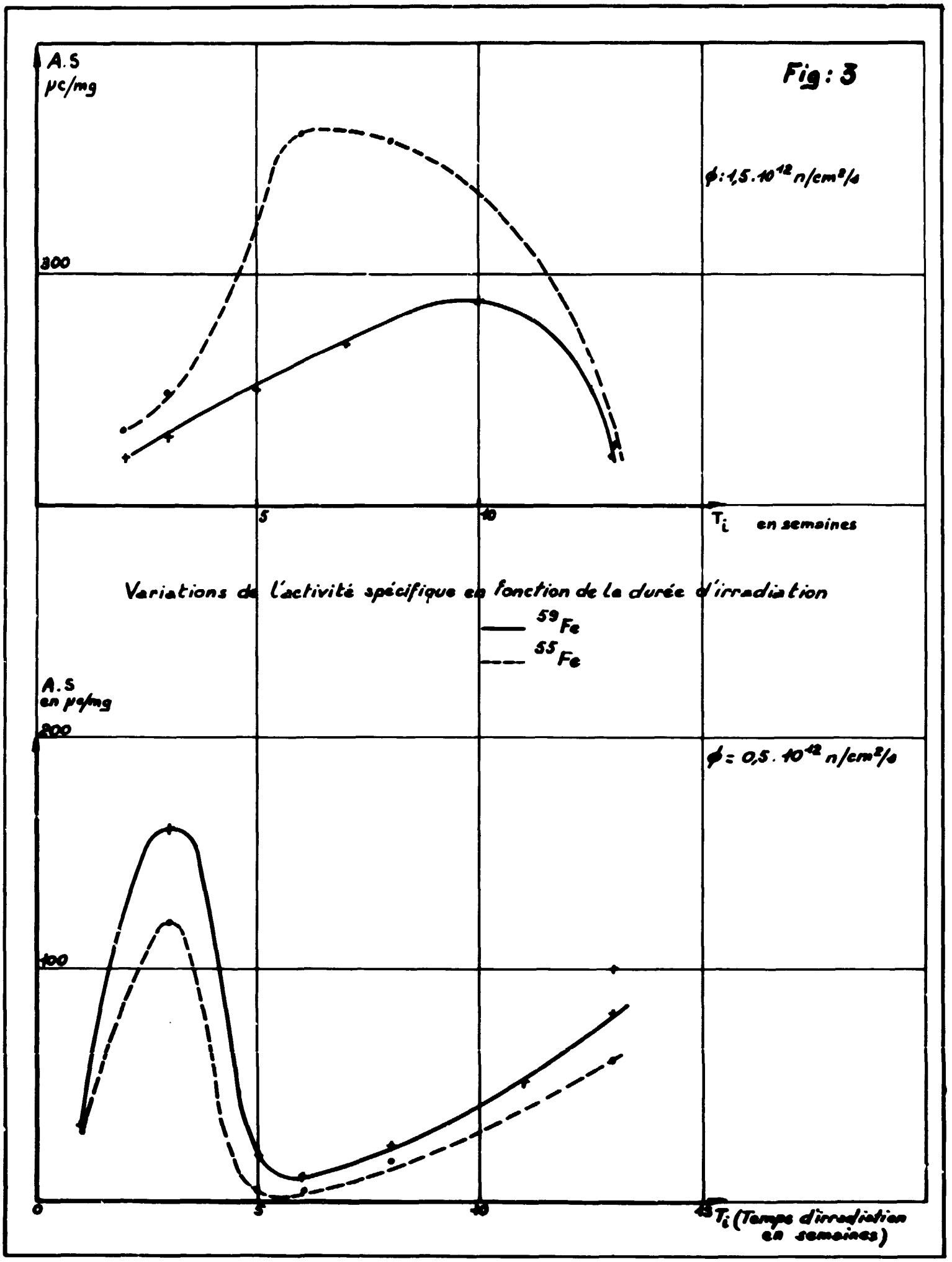


Fig : 2
Fer décomposé en µg
Décomposition de 10g de Fe(CN)6K4
Nombre de µg de Fe décomposé en fonction du Temps
φ = 1,5.10^12 n/cm²/s
φ = 0,5.10^12 n/cm²/s
4000
2000
1000
0
5
10
15
Temps d'irradiation en Semaines


A.S
µc/mg
Fig : 3
ϕ : 1,5.10^12 n/cm²/s
300
5
10
Ti en semaines
Variations de l'activité spécifique en fonction de la durée d'irradiation
59Fe
55Fe
A.S
en µc/mg
200
ϕ = 0,5.10^12 n/cm²/s
100
0
5
10
15
Ti (Temps d'irradiation en semaines)

FIN