

### 63. Effet isotopique de l'hydrogène dans l'irradiation et la décomposition thermique du diphenyle

par J. M. Rayroux<sup>1)</sup> et P. Baertschi

(12 XI 59)

#### 1. – Introduction

L'avantage de l'utilisation des polyphényles comme échangeurs de chaleur dans les réacteurs nucléaires de puissance réside d'une part dans leur faible tension de vapeur, permettant de hautes températures d'utilisation sans qu'on doive recourir à des installations coûteuses pour hautes pressions, et d'autre part dans leur faible effet corrosif<sup>2)</sup>.

Bien que les polyphényles se distinguent par leur remarquable stabilité thermique et radiolytique, ils subissent tout de même une certaine décomposition sous les conditions régnant dans un réacteur de puissance, ce qui pèse dans le bilan économique de leur utilisation comme échangeurs de chaleur. Un autre inconvénient provient de leur teneur en hydrogène, dont la section efficace de capture des neutrons thermiques est environ 600 fois plus grande que celle du deutérium.

Il est connu que la rupture de la liaison de l'atome d'hydrogène présente un fort effet isotopique<sup>3)</sup>. Vu la différence de leur niveau zéro d'énergie respectif d'une part et la différence de comportement des protons et des deutons dans leurs interactions avec les radiations d'autre part, la liaison du deutérium présente une stabilité plus grande que celle de l'hydrogène. Cet effet, attendu dans la radiolyse et la pyrolyse des polyphényles, a été examiné pour les deux diphenyles à isotopes d'hydrogène C<sub>12</sub>H<sub>10</sub> et C<sub>12</sub>D<sub>10</sub>.

Dans la perspective de son utilisation éventuelle comme échangeur de chaleur, le deutérodiphenyle offre, outre une plus grande stabilité, une économie de neutrons beaucoup plus favorable. Des idées analogues pour l'utilisation du diphenyle deutérié ont déjà été exprimées par WRIGHT<sup>4)</sup>. Tout récemment, STRONG & BURR<sup>5)</sup> ont mentionné des recherches dans ce domaine.

#### 2. – Expérience

Le diphenyle deutérié (97% D) a été préparé selon un procédé décrit pour la deutération du benzène par KLIT & LANGSETH et par BRÜLLMANN *et al.*<sup>6)</sup>: échange, catalysé par AlCl<sub>3</sub>, entre hydrocarbure aromatique et DCl, le diphenyle fondu étant traité par un courant continu de DCl.

<sup>1)</sup> Les résultats publiés dans ce travail font partie d'une thèse de doctorat, qui doit être soutenue à l'Ecole Polytechnique Fédérale.

<sup>2)</sup> C. A. TRILLING, A/CONF. 15/P/421 (1958); W. HÄLG & TH. SCHAUB, *ibid.* 15/P/259, Second United Nations Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy.

<sup>3)</sup> J. BIGELEISEN, J. chem. Physics 17, 675 (1949); S. GORDON & M. BURTON, Discuss. Faraday Soc. 12, 88 (1952).

<sup>4)</sup> M. M. WRIGHT, Canadian Patent 571679 (March 3, 1959).

<sup>5)</sup> J. D. STRONG & J. G. BURR, J. Amer. chem. Soc. 81, 775 (1959).

<sup>6)</sup> A. KLIT & A. LANGSETH, Z. physikal. Chem. A 176, 65 (1936); M. BRÜLLMANN, H.-J. GERBER & D. MEIER, Helv. 41, 1831 (1958).

On compare la stabilité des deux substances en mesurant la quantité de gaz dégagés d'une part, la quantité de produits de condensation formés d'autre part. Vu le fort écart de points d'ébullition entre la substance initiale et les produits de condensation formés, le % poids de ceux-ci se laisse facilement déterminer par pesée, après élimination du diphenyle intact par sublimation sous vide poussé. Pour mesurer la quantité globale de gaz dégagés, on brise après expérience l'ampoule de verre ou de quartz dans un tube métallique *ad hoc*, évacué et relié à une pompe TOEPLER automatique qui transvase les gaz vers un système calibré.

A. *Irradiation à température normale* (35–40°). On irradie en ampoules de quartz, à proximité immédiate du cœur du réacteur piscine SAPHIR, par paires des quantités égales (500 mg) de diphenyle deutérié et ordinaire dégazés et scellés sous vide. Chaque paire d'ampoules (six paires au total) est introduite dans un petit tube d'aluminium (diam. 12 mm; long. 120 mm) et les 6 tubes sont à leur tour introduits l'un à côté de l'autre dans un bloc d'aluminium pur (15 × 150 × 200 mm) maintenu dans la plaque de base du cœur, ce qui place le jeu d'ampoules à plat contre les éléments d'uranium au centre de la face du cœur du réacteur. La température de l'eau en cet endroit varie entre 35° et 40°.

Le réacteur fonctionnant à 1 MW, on répartit également les doses sur 170 h de fonctionnement continu, sauf une interruption pour le week-end. A intervalles choisis on éloigne successivement du cœur les tubes reliés à la surface de l'eau par un fil d'aluminium puis de nylon, et on les laisse «refroidir» sous l'eau plusieurs jours jusqu'à ce que leur radioactivité résiduelle permette sans protection spéciale l'extraction des ampoules de quartz.

B. *Irradiation à haute température* (310°). Afin de déterminer l'effet isotopique dans la décomposition à la température d'utilisation dans un réacteur nucléaire, soit 300° environ, on a construit un dispositif permettant l'irradiation dans le réacteur SAPHIR à cette température. Naturellement n'entrent en considération dans la construction d'un tel dispositif que des matériaux n'offrant pratiquement pas d'absorption de neutrons et dont les produits d'activation ont une demi-période relativement courte, par exemple Al, C, Si, la quantité de tout autre élément devant être restreinte au minimum.

Le dispositif se compose d'un large tube en aluminium (diam. 80 mm; haut. 600 mm; épaisseur 2 mm) fermé par un couvercle serré par 8 vis. L'étanchéité est assurée par 2 joints concentriques en plomb pur (exempt de Sb) contre lesquels viennent s'appliquer deux rebords en relief, tournés dans le couvercle, et sur la surface desquels on a tourné des rainures concentriques qui viennent mordre dans les joints en Pb et garantissent ainsi une étanchéité parfaite. A l'intérieur on place un vase de DEWAR en quartz non argenté, qu'on entoure d'une fine feuille d'aluminium en guise de réflecteur thermique. Dans le vase on place un cylindre (diam. 40 mm; haut. 140 mm) d'aluminium percé dans la hauteur de quatre trous et entouré de trois couches de fil d'aluminium de 0,6 mm  $\varnothing$  isolé électriquement par oxydation anodique de la surface, constituant un chauffage de 50 watt environ. Dans chacun des trous on place, l'une au-dessus de l'autre, deux ampoules de quartz identiques à celles utilisées sous A, l'une contenant  $C_{12}H_{10}$ , l'autre  $C_{12}D_{10}$ . On contrôle la température au moyen de trois thermoéléments. Le premier, fixé à mi-hauteur au centre même du cylindre d'aluminium, pilote un relais au moyen d'un régleur à photorésistance et forme ainsi un thermostat pour le circuit d'alimentation. Le second, au même endroit, reporte la température sur un enregistreur. Le troisième est collé sur la surface extérieure du vase de DEWAR et confirmera durant toute l'expérience (77 h à 1 MW) la constance de la température (160°) à cet endroit; si une infiltration d'eau s'était produite, on aurait immédiatement remarqué une chute de la température et pu ainsi arrêter l'expérience à temps; en outre ce thermoélément n'était pas perturbé par les tensions induites dans le bloc central auquel étaient soudés les deux autres.

A pleine puissance, soit 1 MW, l'échauffement dû au flux de particules dans le cylindre central d'aluminium portait à lui seul la température du cylindre à environ 300°. Le chauffage électrique ne fonctionnait que par intermittence pour compenser les pertes et les variations de flux causées par le déplacement des barres de contrôle du réacteur (effet du xénon).

Les fils d'alimentation du chauffage ainsi que ceux des thermoéléments remontaient jusqu'à la surface du bassin du réacteur à travers un tuyau d'aluminium pur (1,50 m) puis, une fois hors de la zone de haut flux, d'anticorodal (4 cm de diamètre; long. 5 m). Vu les courants de l'eau

de refroidissement du réacteur, le dispositif était fixé dans la plaque de base à la place d'un élément de combustible, à proximité immédiate du cœur.

Etant donné l'activation de l'ensemble, il ne nous a pas été possible de varier la dose. Après 2 semaines de «refroidissement» l'activité au centre du dispositif était encore de 1 röntgen/h environ.

C. *Décomposition thermique.* Dans un four électrique réglé à 460° on place un cylindre de laiton (diam. 70 mm; haut. 120 mm) percé axialement de 18 trous de 12 mm de diam., contenant chacun une ampoule de pyrex (hauteur 50–60 mm; épaisseur du verre 2 mm) renfermant les uns 500 mg de diphényle deutérié, les autres 500 mg de diphényle ordinaire, dégazés et scellés sous vide. Le bloc métallique assure une répartition homogène de la température. On retire les paires d'ampoules à intervalles choisis. Vu la pression de vapeur du diphényle à 460° (23 atu), à laquelle s'ajoute celle des gaz de décomposition, un certain nombre d'ampoules ont sauté pendant l'expérience, surtout celles à diphényle ordinaire. On mesure la quantité de gaz produite qu'on reporte en fonction du temps. Les produits de la réaction contiennent beaucoup de benzène; les gaz mesurés ont été préalablement condensés dans une trappe à glace sèche (–80°).

### 3. – Résultats

On utilise comme unité d'absorption d'énergie: 1 rad = 100 erg absorbés par g pendant l'irradiation.

Tableau 1. *Irradiation à température normale (35–40°)*

Formation de produits de condensation et dégagement de gaz (voir aussi Fig. 1 et 2).

| Dose<br>10 <sup>8</sup> rad | %prod. de cond.<br>(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ) | %prod. de cond.<br>(C <sub>12</sub> D <sub>10</sub> ) | Gaz ml/g<br>(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ) | Gaz ml/g<br>(C <sub>12</sub> D <sub>10</sub> ) |
|-----------------------------|---|---|--|--|
| 21,9                        | 10,4  | 5,8   | 0,52   | 0,34   |
| 38,3                        | 17,3  | 9,8   | 1,15   | 0,61   |
| 55,1                        | 22,6  | 13,0  | 1,87   | 0,90   |
| 73                          | 27,8  | 17,0  | 2,66   | 1,29   |
| 93                          | 36,4  | 22,1  | 3,83   | 1,62   |
| 116                         | 42,1  | 26,0  | 4,65   | 1,96   |

Tableau 2. *Irradiation à haute température (310°)*

Formation de produits de condensation et dégagement de gaz. Dose: 50·10<sup>8</sup> rad

|                       | %prod. de cond.<br>(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ) | % prod. de cond.<br>(C <sub>12</sub> D <sub>10</sub> ) | Gaz ml/g<br>(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ) | Gaz ml/g<br>(C <sub>12</sub> D <sub>10</sub> ) |
|-----------------------|---|--|--|--|
| 1 <sup>re</sup> paire | 21,4  | 10,5   | 2,50   | 1,24   |
| 2 <sup>e</sup> paire  | 18,9  | 10,9   | 3,48   | 1,41   |
| 3 <sup>e</sup> paire  | 22,2  | 13,3   | 4,55   | 1,68   |
| 4 <sup>e</sup> paire  | 22,2  | 10,4   | 3,44   | 1,53   |
| Moyenne               | 21,2  | 11,3   | 3,50   | 1,46   |

Tableau 3. *Décomposition thermique*

Formation à 460° de gaz non condensables à –80° (voir aussi fig. 3).

| Durée (h)                                  | 75   | 94   | 115  | 137   | 165  |
|--|------|------|------|-------|------|
| Gaz (ml/g) C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> | 3,96 | 6,30 | 9,41 | 10,72 | –    |
| C <sub>12</sub> D <sub>10</sub>            | 1,86 | –    | 4,05 | 5,31  | 6,86 |

Une analyse provisoire au spectromètre de masse des gaz produits à partir de C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>, faite sans considération de l'effet isotopique, a donné la composition indiquée au tabl. 4.

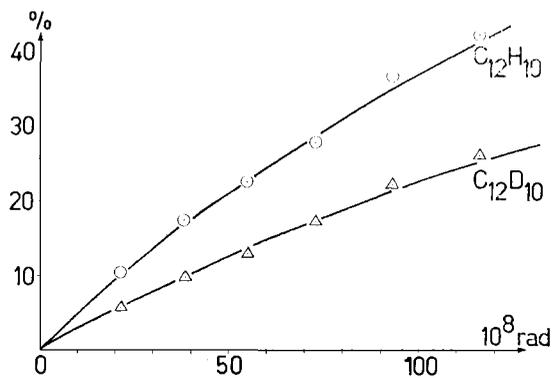


Fig. 1. Formation de produits de condensation

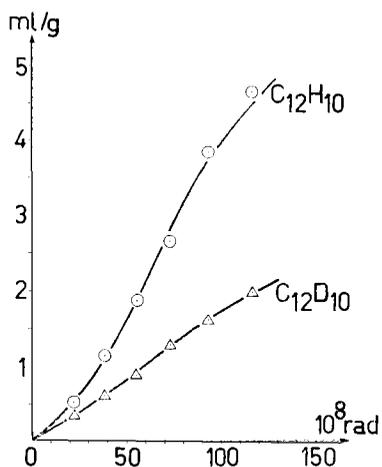


Fig. 2. Formation de gaz en fonction de la dose d'irradiation

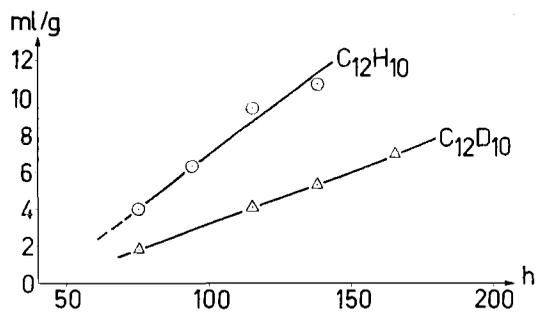


Fig. 3. Formation de gaz par décomposition thermique à 460°

Tableau 4. *Composition des gaz résultant de la décomposition resp. thermique et radiolytique de C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>*

| Composant                         | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>y</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| Irradiation, %<br>(temp. normale) | 85             | 6               | 7                             | 2  | traces                        |
| Décomposition<br>thermique, %     | 27             | 5               | —                             | 15   | 53                            |

#### 4. — Discussion

Les résultats trouvés confirment l'effet isotopique prévu, autrement dit la molécule de diphényle deutérié, sous l'effet soit de la seule chaleur, soit de la seule irradiation par les neutrons et rayons gamma, soit encore sous l'influence combinée des deux, se décompose moins facilement que la molécule de diphényle ordinaire.

Confirmant les observations de DE HALAS<sup>7)</sup>, un calcul simple à partir des quantités de produits de condensation formés par irradiation montre que la disparition du diphényle suit la cinétique des réactions du premier ordre. Soient :

$$n/n_0 = e^{-kt} = \text{fraction de diphényle léger restant au temps } t,$$

$$f = 1 - e^{-kt} = \text{fraction de diphényle léger ayant réagi au temps } t,$$

Utilisant avec un astérisque les mêmes relations pour le diphényle lourd, on écrit :

$$R = f^*/f = (1 - e^{-k^*t}) / (1 - e^{-kt})$$

R représente le rapport des rendements de la décomposition du diphényle lourd et léger.

Vu d'autre part que les fractions de benzène et de terphényles (qui subliment avec le diphényle) sont négligeables relativement, le rapport des poids des produits de condensation pesés comme résidu après sublimation, représente pratiquement le rapport des fractions de diphényle consommé.

De R on déduit l'effet isotopique  $k^*/k$ . Ces fonctions ont été calculées à l'automate ORACLE par LIETZKE & COLLINS<sup>8)</sup>.

Bien que la formation de gaz semble suivre une loi plus complexe, on illustre l'effet isotopique par le rapport des volumes de gaz produits.

A 310° et une dose de  $50 \cdot 10^8$  rad le rapport :

$$\left[ \frac{\text{ml gaz}}{\text{mole C}_{12}\text{D}_{10}} / \frac{\text{ml gaz}}{\text{mole C}_{12}\text{H}_{10}} \right] = 0,44$$

et le rapport

$$R (310^\circ) = 0,53,$$

ce qui donne

$$k^*/k (310^\circ) \approx 0,50.$$

Il faut à ce propos remarquer ici que la composition des produits de l'irradiation n'est pas tout à fait la même aux deux températures utilisées.

<sup>7)</sup> D. R. DE HALAS, Kinetics of the decomposition of organic reactor coolants, thèse de doctorat présentée à l'Oregon State College (1958).

<sup>8)</sup> M. H. LIETZKE & C. J. COLLINS. — ORNL — 2678. Oak Ridge National Laboratory (Mai 1959).

Dans la perspective d'une utilisation pratique, les résultats montrent que, par sa plus grande stabilité, le deutérodiphényle pourrait être très intéressant comme fluide de refroidissement d'un réacteur de puissance. Le bilan économique dépend du coût de sa production et de sa régénération à l'échelle industrielle, questions qui sont aujourd'hui à l'étude.

Tableau 5. *Effet isotopique dans l'irradiation à température normale*

|   |              |              |              |              |              |              |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Dose (10 <sup>8</sup> rad) . . . . .  | 21,9         | 38,3         | 55,1         | 73           | 93           | 116          |
| Prod. de condens. R<br>k*/k   | 0,56<br>0,55 | 0,57<br>0,55 | 0,58<br>0,56 | 0,61<br>0,57 | 0,60<br>0,55 | 0,62<br>0,56 |
| $\frac{\text{ml gaz}}{\text{mole C}_{12}\text{D}_{10}} / \frac{\text{ml gaz}}{\text{mole C}_{12}\text{H}_{10}}$ | 0,70         | 0,57         | 0,51         | 0,52         | 0,45         | 0,45         |

Nous remercions ici tout spécialement M. le professeur Dr Hs H. GÜNTARD de l'Institut de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, de son aide et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Nous remercions aussi M. le Dr P. SCHMID de la REACTEUR S.A., de sa collaboration lors des irradiations au réacteur, ainsi que M. le professeur W. KUHN de l'Institut de Chimie physique de l'Université de Bâle, d'avoir mis à notre disposition le spectromètre de masse.

## SUMMARY

The radiation stability and the thermal stability of ordinary (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>) and deuterio (C<sub>12</sub>D<sub>10</sub>) diphenyl have been measured and compared. Deuterodiphenyl is more stable than the ordinary diphenyl by a factor of about 2, for pyrolysis at 460°C as well as for radiolysis at 30–40°C and at 310°C. This difference is of practical importance for the consideration of deuterio-diphenyl as coolant for power reactors.

REACTEUR S.A., Würenlingen,  
et Institut de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich.

## 64. Das Gas-Chromatogramm einer labilen Verbindung (System: A → B)

von **J. Kallen**<sup>1)</sup> und **E. Heilbronner**

Herrn Dr. M. STOLL zum sechzigsten Geburtstag gewidmet

(1. XII. 59.)

Unterwirft man eine stabile Verbindung X der Gas-Chromatographie, so erhält man das typische, aus einer einfachen Zacke bestehende Gas-Chromatogramm, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Wandelt sich hingegen eine labile Verbindung unter den Bedingungen, wie sie in der Kolonne des Gas-Chromatographen herrschen, während des Chromatographierens in eine (oder mehrere) Verbindungen um, so erhält man Chromatogramme, deren Habitus sich von dem der Fig. 1 deutlich unterscheidet.

<sup>1)</sup> Jetzige Adresse: J. R. GEIGY AG., Basel.