

## La fixation de l'uranium X par le charbon

Par Albert RITZEL

[Muspratt-Laboratory — Université de Liverpool.]

Les corps radioactifs semblent posséder la propriété assez générale d'être absorbés par des substances les plus diverses. Ainsi l'uranium X, l'ionium, le radium peuvent être absorbés par le sulfate de barium. On n'a actuellement sur ce point que des résultats qualitatifs. Dans ce travail, on s'est proposé d'étudier le phénomène au point de vue quantitatif.

En raison de la facilité de dosage de l'uranium X, c'est ce corps qui a été choisi pour cette étude.

Le sel employé était l'azotate d'uranium très pur, qu'on utilisait en solution dans l'eau au 1/10 normale. Un calcul simple peut montrer que la concentration de l'uranium X dans cette même solution était de  $10^{-10}$  normale.

La méthode de mesure consistait à employer un simple électroscope dont la chambre d'ionisation était assez grande pour pouvoir bien utiliser les rayons  $\beta$ , et dans laquelle, en introduisant un écran en papier, il était facile de supprimer les rayons  $\alpha$ .

Comme matière adsorbante l'auteur a essayé le sulfate de barium. Mais les expériences préliminaires ont montré bientôt que la quantité d'uranium X adsorbée dépend aussi de la grandeur des cristaux formés; les résultats que l'on peut obtenir par cette méthode n'ont pas un caractère constant. C'est pourquoi on a employé de préférence le charbon de sang purifié<sup>1</sup>.

### Expériences

On a pu mettre en évidence que l'équilibre de l'adsorption ne s'établit pas immédiatement; plusieurs jours sont nécessaires pour l'atteindre. D'autre part, on a prouvé que la vitesse d'agitation du système n'a aucune influence sensible; l'équilibre s'éta-

1. L'auteur attribue l'observation de l'entraînement de l'uranium X par le charbon à M. Levin. Celle-ci a été faite pour la première fois par H. Becquerel en 1905 et décrite dans des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **161**, p. 87. L'expérience identique de M. Levin a été faite un an plus tard en 1906. [Note du traducteur].

blit toujours avec la même rapidité, et celui-ci ne dépend alors que du temps. Une faible variation de température n'a pas d'influence appréciable.

L'absorption est très considérable au début, elle devient ensuite moins intense, et, au bout de dix jours environ, l'équilibre est établi. Si l'on représente par  $V$  le volume de la solution, par  $q_t = c_t \times V$  la quantité d'uranium X dans la solution, par  $m$  la quantité de charbon employée, par  $c_k = q_k : m$  la concentration de l'uranium X dans le charbon, par  $a'$  l'activité initiale de la matière en solution et par  $a$  l'activité de la même matière après le traitement par le charbon on aura les rapports

$$c_t = 100 \frac{a'}{a} = 100 \frac{4,7}{a}$$

et

$$q_t + q_k = V \cdot 100$$

Si l'on fait l'expérience avec des quantités différentes de charbon et si l'on étudie la variation de l'adsorption en fonction du temps, on arrive aux résultats représentés par la figure 1.

On constate que, quelle que soit la valeur de  $V$  par

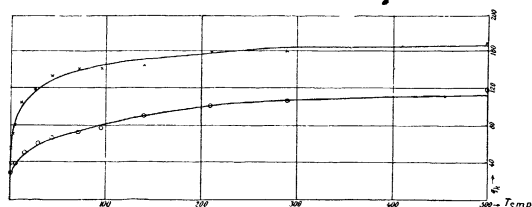


Fig. 1.

rapport à  $m$ , et de la concentration primitive de l'uranium X, on aura toujours la relation

$$c_t = \text{const.} \times c_k.$$

En portant en ordonnée la concentration en uranium X de la solution et en abscisse celle du charbon, on obtient une ligne droite. Si l'on pose ensuite

$c_l : c_k = K$ , la valeur de cette dernière ne dépend que de la concentration de l'azotate d'uranium, elle augmente lorsque celle-ci augmente, et inversement. C'est ce qui est représenté sur la figure 2.

Il est facile en effet de démontrer que, lorsqu'on agite le charbon chargé d'uranium X avec de l'eau distillée, cette dernière en extrait très peu.

On a cherché si le phénomène est réversible entre le charbon et son milieu. Dans ce but on a agité une certaine quantité de charbon avec la solution d'azo-

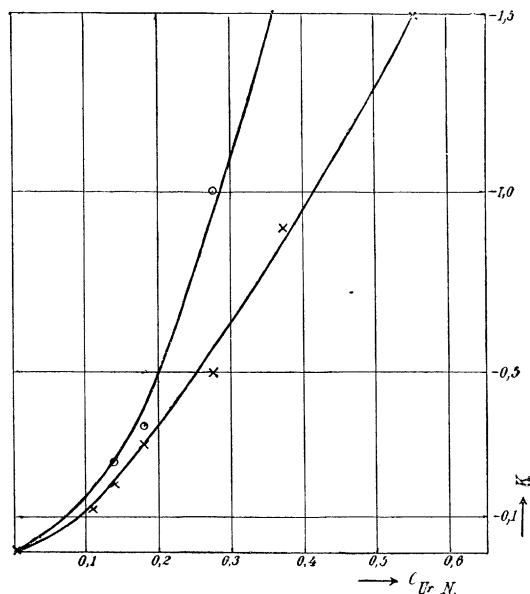


Fig. 2.

tate d'uranium, jusqu'à ce que l'équilibre entre le charbon et l'uranium X soit établi. On a ajouté ensuite au système une nouvelle solution d'uranium, mais dont l'uranium X avait été précédemment séparé, et on a agité le tout. Le résultat prévu a été confirmé par l'expérience : l'uranium X a rediffusé du charbon à la solution. Le phénomène est alors vraiment réversible.

**Sur la forme des courbes d'adsorption**

Pour interpréter les résultats, il est plus simple d'admettre que l'uranium X, en raison de sa concentration, diffuse d'une phase à l'autre. La vitesse avec laquelle l'uranium X diffuse de la solution vers le charbon est égale à :  $a \times c_l \times m$ , ou  $a$  est une constante. La valeur de  $m$  (quantité de charbon) intervient aussi, parce que la surface du charbon varie avec la quantité. Le mouvement inverse peut être représenté par une expression analogue :  $b \cdot c_k \cdot m$ , ou  $b \cdot q_k$ . On a l'équation :

$$- \frac{d c_l}{d t} = a c_l \cdot m - b \cdot q_k$$

En exprimant  $q_k$  par  $c_l$  et en introduisant les constantes  $\alpha, \beta, \gamma$ , on a

$$- \frac{d c_l}{d t} = c_l (\alpha m + \beta) - \gamma$$

ou

$$\int_{c_l=100}^{c_l=c_l} \frac{d c_l}{c_l (\alpha m + \beta) - \gamma} = \int_{t=0}^{t=t} d t$$

$$\frac{\log_e [c_l (\alpha m + \beta) - \gamma]}{\alpha m + \beta} = \frac{\log_e [400 (\alpha m + \beta) - \gamma]}{\alpha m + \beta} - t,$$

$$\log_e [c_l (\alpha m + \beta) - \gamma] = A - Bt.$$

Pour la concentration de la solution à l'équilibre  $c_l^{e'}$  :

$$c_l^{e'} = \frac{\gamma}{\alpha m + \beta}$$

d'où

$$\log_e [(c_l - c_l^{e'}) (\alpha m + \beta)] = A - Bt$$

ou

$$\log (c_l - c_l^{e'}) = A_1 - B_1 t$$

ou  $A, B, A_1, B_1$ , sont des constantes.

Si l'on construit la courbe des valeurs calculées de  $\log_e (c_l - c_l^{e'})$  en les portant en ordonnées et en portant le temps correspondant en abscisses, on doit trou-

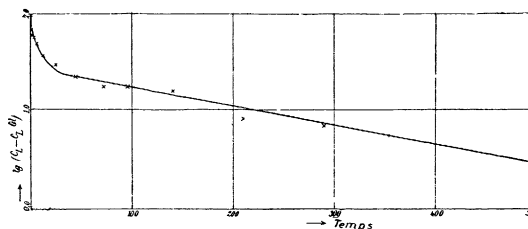


Fig. 5.

ver une ligne droite. La courbe, représentée par la figure 5, montre qu'au début il n'en est pas ainsi.

**Influence de la vie courte de l'uranium X sur l'équilibre**

On peut démontrer par des calculs assez simples que le caractère du phénomène de l'adsorption de l'uranium X n'est nullement influencé par son instabilité, lorsqu'on opère, comme ici, avec des solutions où l'uranium se trouve en équilibre avec l'uranium X.

**Absorption ou Adsorption**

Les résultats expérimentaux ont montré qu'en quelques heures plus de 50 % de la quantité totale de l'uranium X est absorbée par le charbon. D'après ce résultat, on pourrait admettre que le phénomène est dû à l'adsorption, surtout si l'on tient compte qu'il-

térieurement la diffusion dans le charbon n'a lieu que très lentement.

D'après la formule d'adsorption de Gibbs :

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

où  $\Gamma$  représente la concentration sur la surface de l'adsorbant, c'est le même facteur que nous avons représenté par  $c_k$  ;  $c_l$  la concentration de la solution,  $\sigma$  la tension superficielle à la limite des deux phases (dans le cas présent entre le charbon et la solution). De l'équation donnée on peut conclure, que, en général, entre  $\Gamma$  et  $c$  il n'y a aucune proportionnalité directe, parce que la valeur de  $c$  doit être encore multipliée par  $\frac{d\sigma}{dc}$  dont la valeur change en même temps que celle de  $c$ .

Donc, comme nous le disions, nous avons employé une solution dont la concentration est  $10^{-10}$  normale, seulement. Dans ce cas, la concentration superficielle  $\Gamma$  est tellement faible qu'elle n'influence pas la tension superficielle  $\sigma$  ; par conséquent la valeur de  $\frac{d\sigma}{dc}$  reste constante. On peut alors écrire.

$$\Gamma = \text{const.} \cdot \frac{c}{RT}$$

Il y a entre  $\Gamma$  et  $c$  une simple proportionnalité. Le cas présent peut être considéré comme analogue à celui d'un gaz se partageant entre deux dissolvants indifférents suivant la loi de Henry. Seulement la surface est influencée par une quantité relativement faible d'une matière étrangère. C'est pour cette raison que dans tous les cas d'adsorption observés, c'est la loi de Freundlich qui s'applique et non pas celle de Henry, c'est-à-dire qu'on a :

$$\frac{x}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

Admettons que nous ayons affaire, dans le cas présent, à une adsorption. Nous avons vu que l'uranium X se partage au début, en raison de l'équation  $c_l = \text{const.} \cdot c_o$ , où la valeur de  $c_o$  représente seulement la concentration de l'uranium X à la surface du charbon. Après que l'équilibre est établi, un deuxième phénomène commence à prédominer : c'est la diffusion de l'uranium X vers les particules de charbon. Celui-ci peut avoir lieu de deux façons différentes : il peut provenir de l'uranium X se trouvant déjà sur les surfaces ou de celui qui est encore en solution. En tous cas, la vitesse initiale est proportionnelle à  $c_l$  ; de cette façon l'équilibre s'établit suivant la loi  $c_l = \text{const.} \cdot c_m$ , où  $c_m$  représente la concentration de l'uranium X au milieu du charbon.

La concentration totale mesurée se compose alors de deux termes : de  $c_o$  et de  $c_m$  ; la valeur de ces

deux quantités étant proportionnelle à  $c_l$ , leur somme est égale à  $c_k$ . Dans ce cas on a  $c_l = \text{const.} \cdot c_k$ .

Cette explication satisfait d'une façon parfaite aux résultats expérimentaux. D'ailleurs cette hypothèse est justifiée aussi pour d'autres faits qu'on connaît concernant l'absorption-adsorption par le charbon. Davis (*Journ. Chem. Soc.* 91.) observe le même phénomène lorsqu'il étudie l'adsorption de l'iode par le charbon dans la solution de toluol et Travers (*Proc. Roy. Soc. London* 78.) en étudiant l'adsorption de  $CO_2$  et  $H_2$  par le charbon. Les deux auteurs admettent qu'une partie de la matière est absorbée et l'autre dissoute par le charbon.

Si malgré tout on tente de donner une autre explication que la précédente, on pourrait admettre, soit : a, que l'uranium X n'est qu'adsorbé par le charbon soit : b) que l'uranium X est seulement absorbé par le charbon. Ces deux dernières hypothèses ne sont pas admissibles ; pour le cas a, il resterait inexplicable que l'uranium X soit adsorbé même au bout de deux semaines ; et, pour b, on ne pourrait comprendre pourquoi le phénomène ne peut pas être représenté dès le début par l'équation :

$$-\frac{dc_l}{dt} = a \cdot c_l \cdot m - b \cdot q_k$$

#### *Influence de l'adsorption par d'autres substances radioactives.*

On a opéré sur des solutions de nitrate d'uranium préparées dans les mêmes conditions ; on les agitait avec le charbon, qu'on retirait ensuite, après un séjour de quatre mois environ. C'était toujours ce sel (en équilibre) qu'on employait pour les essais précédemment décrits. Les différents échantillons se comportaient toujours de la même façon, et leurs activités étaient toujours exactement identiques entre elles.

Cependant, des différences se présentaient entre le sel ainsi préparé et celui qui venait directement du commerce et précédemment non débarrassé de l'uranium X, quoique les activités ramenées à un même poids soient précisément les mêmes.

Ces différences se présentaient dans le fait que la valeur de  $\frac{C_l}{C_k} = \text{const.}$  était toujours plus grande pour l'uranium antérieurement non débarrassé de l'uranium X que pour le sel ayant subi cette manipulation. Néanmoins cette valeur variait d'un échantillon à l'autre. La valeur de la constante peut doubler et même tripler. On a même trouvé des échantillons où la valeur de la constante décroît lorsque  $C_l$  augmente.

En cherchant la cause de cette anomalie on pourrait supposer que les solutions précédemment non traitées par le charbon sont plus acides que celles qui ont subi cette opération. On a pu voir qu'il n'en est

pas ainsi, car les analyses ont montré que la teneur en  $\text{A}_2\text{O}_5$  n'a pas subi de changement et parce que par expériences on a vérifié que les différentes solutions différemment acidifiées ou neutralisées donnaient la même constante  $\frac{C_l}{C_k}$ .

C'est alors qu'on a supposé que le sel contenait, outre l'uranium X, d'autres substances radioactives qui influençaient l'adsorption. Lorsque l'uranium déjà été traité par le charbon, ces substances ont été retirées. Par conséquent le traitement renouvelé, l'adsorption s'est présentée d'une façon « normale ». Mais s'il en est ainsi comment expliquer la radioactivité identique de ces différents échantillons? On peut supposer alors que la quantité de cette substance est tellement faible que sa présence ne peut pas être décelée même à l'électroscope; si on suppose que cette substance est une émanation, en la chassant du liquide par chauffage, la constante nouvellement déterminée doit se changer dans le même sens que si le sel avait subi un traitement antérieur par le charbon.

L'hypothèse a été justifiée, la valeur de la constante baisse. Alors, on peut prévoir qu'il est possible d'influencer la valeur de la constante, lorsqu'on mélange une faible quantité de substance radioactive dans la solution uranique. Pour le vérifier, on a mélangé 0,05 g. de sulfate de thorium à 10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'azotate d'uranyle (0,55 normale). Les essais d'adsorption ont donné le résultat :  $C_k = 0$ . La petite quantité du sel de thorium empêche complètement l'adsorption de l'uranium X, lequel reste quantitativement en solution.

En augmentant la quantité de thorium dans la solution, le résultat est analogue au précédent. Dans un autre essai, où la substance étrangère était le sulfate d'aluminium, on a montré que celui-ci, contrairement au précédent, n'a aucune influence sur la constante, dont la valeur était la même que dans le cas du sel pur.

Dans une autre expérience, on introduisait à l'aide d'un courant d'air l'émanation du thorium dans la solution; au bout de 12 heures, on interrompait l'introduction de l'émanation et on déterminait la constante :  $\frac{C_l}{C_k}$ . Elle était doublée, quoique l'activité du sel en solution restât, naturellement entre les limites de précision atteintes, sensiblement la même. La sensibilité de ce phénomène est évidemment très considérable et on pourrait l'utiliser pour déceler certaines substances radioactives, peu perceptibles par la simple méthode électroscopique, quoique très sensibles.

Mais la connaissance de ce fait en explique encore d'autres. On sait combien il est difficile quelquefois de refaire une précipitation d'un produit actif: l'opération réussit quelquefois, mais pas toujours. Nous en savons maintenant la cause. Lorsqu'on traite par

exemple une substance renfermant du radium, du thorium ou de l'actinium, la teneur en produits successifs varie de jour en jour. On trouvera le lendemain dans la substance des produits qui n'y étaient pas la veille: une concentration par adsorption peut réussir avec la substance fraîchement préparée et manquer quand celle-ci devient plus âgée.

L'équilibre de l'absorption peut complètement varier en présence de produits actifs étrangers. Il peut arriver, par exemple, qu'on puisse séparer le radium A par le sulfate de baryum et que plus tard la même substance reste sans action à cause des nouveaux éléments radioactifs qui se sont formés depuis, dans la substance.

Quel peut être cet élément radioactif étranger dans le sel d'uranium? Le plus probable est que c'est le produit ou peut-être les produits de l'uranium X, parce que le coefficient observé avec les produits venant de même masse paraît varier dans ce sens. Il semble aussi que cet élément ou un de ces éléments auquel la variation du coefficient est dû, est une émanation. Au moins c'est qu'on peut conclure du fait que le coefficient varie lorsque la solution est chauffée avant l'expérience.

En tout cas, quant à l'élément qui dérive de l'uranium X, l'hypothèse est justifiée, parce que nous savons déjà qu'il existe. Comme explication de l'influence des éléments radioactifs sur l'absorption, on peut donner la suivante: on sait qu'en présence des solutions salines la surface du charbon est chargée; cette charge est positive dans notre cas. L'uranium X est, de sa part, au moment de sa naissance, négativement chargé et c'est pourquoi il est attiré et absorbé par le charbon. S'il y a maintenant un autre élément radioactif ayant une charge positive dans la solution, l'uranium X peut se réunir avec celui-ci, en composant un corps neutre: aussitôt que celui-ci arrive, l'attraction par le charbon cesse.

Une autre explication paraît encore plus simple. Supposons deux substances, A et B, séparément dissoutes dans le dissolvant de même composition, et supposons qu'on ait trouvé que A est plus absorbable par le charbon que B.

Si l'on étudie ensuite la réaction entre le charbon et le mélange des solutions de ces deux matières, on peut constater que ce n'est que A qui est absorbé, tandis que sur B aucune action ne peut être décelée. Il semble que le cas actuel est analogue. Le produit du thorium paraît plus absorbable par le charbon que l'uranium X, c'est pour cette raison que ce dernier n'est point absorbé lorsqu'on a les deux éléments en solution. Certes, à présent on ne peut pas encore juger quels sont les éléments qui empêchent l'absorption de l'uranium X, et quels sont ceux qui restent neutres.

Il semble en tout cas que l'uranium même a peu

d'influence à ce point de vue. Une faible action cependant existe.

*Répartition de l'uranium X entre le charbon et entre un liquide exempt d'uranium.*

0,5—1 gr. de charbon a été agité pendant plusieurs jours avec un litre d'une solution 5/10 normale d'azotate d'uranyle, puis le charbon recueilli a été soigneusement lavé jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'uranium. Dans la solution traitée il restait encore 5 pour 100 de la quantité totale d'uranium X, les 95 pour 100 se trouvant dans le charbon.

Une certaine quantité de ce charbon a été soigneusement mélangée avec une quantité pesée de NaCl; ce mélange a été introduit dans une solution diluée de HCl, agité avec elle puis filtré. Dans cette solution on a pu retrouver 66,6 pour 100 de la quantité totale de l'uranium X qui se trouvait dans le charbon.

Le résultat était tout autre lorsqu'on employait l'eau distillée ou la solution de NaAzO<sup>5</sup>. Celles-ci sont toujours inactives, contrairement aux bases et aux acides qui — lorsqu'ils étaient relativement concentrés — entraînent presque toute la quantité d'uranium X.

Pour le cas de l'acide chlorhydrique on a pu mettre en évidence que l'équilibre s'établit déjà au bout d'une journée: après ce temps aucune diffusion n'a plus lieu du charbon vers l'acide.

Il est intéressant de comparer les propriétés de

l'uranium X avec celle de la radioactivité induite du thorium. Lerch (*Ann. de Phys.* [4] **12**, 745) recueille ce dernier sur un plateau en platine chargé à un potentiel élevé et suspendu au-dessus d'un sel de thorium. On peut constater que, entre la propriété de cette activité induite et celle de l'uranium X recueilli par le charbon, il y a, au point de vue chimique, beaucoup d'analogies.

Matière employée pour l'essai.	Quantité relative de l'activité induite de thorium qui se dissout.	Quantité relative de l'uranium qui se dissout.
HCl.	Beaucoup.	Beaucoup.
H <sub>2</sub> AzO <sup>5</sup> .	—	—
H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> .	—	—
KOH.	Beaucoup, mais moins que dans le cas des acides.	Beaucoup, mais moins que dans le cas des acides.
H <sup>2</sup> O (froide).	Rien du tout.	Rien du tout.
H <sup>2</sup> O (chaude).	Très peu, mais appréciable.	Très peu, mais appréciable.
Éther.	Rien du tout.	Rien du tout.

On peut se proposer de faire une étude semblable sur l'uranium X, en employant deux plans liquides formés, par exemple, par l'éther et l'eau. Les résultats seraient plus faciles à interpréter.

[Reçu le 30 octobre 1909].

(Extrait du mémoire allemand par B. SZILARD).