

## Sur le dégagement de l'émanation par les sels de radium.

(Troisième note).

Par Léon KOLOWRAT.

[Faculté des Sciences de Paris. — Laboratoire de M<sup>me</sup> CURIE.]

Il a été montré par des expériences publiées précédemment (*Le Radium*, 4 (1907) 517; 6 (1909) 521) que le dégagement d'émanation par un sel radifère solide et chauffé pouvait être représenté de la façon suivante. Qu'on porte en abscisses le temps compté à partir d'un moment où le sel a été privé de toute son émanation à la fusion, et en ordonnées la quantité d'émanation qui reste absorbée dans le sel; la quantité produite par heure étant arbitrairement posée égale à l'unité, la fonction  $(1 - e^{-\lambda t})/\lambda$  (courbe OA, fig. 1;  $\lambda$  est la constante radioactive de l'émanation) représentera la quantité absorbée à un moment  $t$ , s'il n'y a aucun dégagement d'émanation; c'est ce qui a lieu, d'une façon approchée, à la température ordinaire. Si à une température  $\theta$  il y a dégagement, la quantité absorbée sera donnée par l'expression  $C(1 - e^{-\lambda t})/\lambda$  (courbe OB),  $C$  étant un coefficient compris entre 0 et 1, fonction de  $\theta$  mais indépendante de  $t$ ; GB (fig. 1) est donc

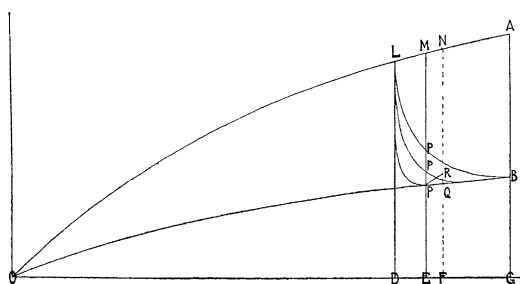


Fig. 1.

la quantité d'émanation qui reste absorbée dans le sel après un temps OG, si l'on a maintenu constamment la température  $\theta$ . De plus, c'est la même quantité GB qui restera absorbée, si la chauffe à  $\theta$  degrés, au lieu d'avoir duré pendant tout le temps OG, n'a commencé qu'au moment D, pourvu que l'intervalle DG soit suffisamment long; en effet, si après avoir accumulé à froid pendant un temps OD, on établit la température  $\theta$ , l'expérience montre que la quantité absorbée décroîtra suivant une courbe telle que LPB qui passera par un minimum et viendra finalement rejoindre la courbe OB.

Des expériences faites à une même température, mais pour des temps  $t$  différents, donnent généralement des valeurs assez concordantes de  $C$ , même lorsque le sel a été fondu dans l'intervalle de deux

expériences<sup>1</sup>; il en est tout autrement des nombres qu'on obtient pour des échantillons différents d'un même sel, préparés d'une façon identique en apparence; il faut supposer ici que les divers échantillons ne se trouvent pas dès le début dans des conditions identiques.

On pouvait se demander si les écarts de ce genre n'étaient pas dus simplement à la présence d'impuretés chimiques, en quantité variable; à ce point de vue, j'ai fait une série d'expériences de dégagement à la température fixe de 666° environ, avec quatre échantillons de BaCl<sup>2</sup> radifère. Ceux des séries 20 et 22<sup>2</sup> étaient pris, sans aucune manipulation chimique, dans un chlorure relativement pur, qui donnait un précipité notable avec H<sup>2</sup>S et contenait aussi du fer. Une partie de ce chlorure a été lavée soigneusement et à plusieurs reprises par H<sup>2</sup>S, par HCl et par l'alcool; le deuxième et le quatrième échantillon (séries 21 et 25) ont été prélevés sur cette partie. Chaque expérience a consisté en une accumulation à froid de 1 ou 2 jours, suivie d'une chauffe à 666° pendant 1 ou 2 heures; on recueillait la quantité dégagée, puis on répétait la même opération à la fusion, afin de vérifier que toute la quantité d'émanation produite se retrouvait dans les expériences; l'accord a toujours été satisfaisant. Si la chauffe à 666° a duré pendant l'intervalle DE (fig. 1), la quantité restée au moment E sera EP, et on aura EP : EM = C, si la courbe OB est déjà atteinte au point P; autrement la quantité restée sera supérieure à la précédente, et l'on obtiendra une valeur de  $C$  trop grande; les expériences faites de cette manière ne donnent donc qu'une indication sur les valeurs de  $C$ . Voici les nombres :

- Série 20, sel impur:  $C=0,25$  et  $0,21$
- 21, sel purifié:  $C=0,50$  et  $0,52$
- 22, sel impur:  $C=0,15$ ;  $0,29$ ;  $0,41$ ;  $0,42$ ;  $0,46$
- 25, sel purifié:  $C=0,57$ ;  $0,55$ ;  $0,54$ <sup>3</sup>

1. Je fais abstraction des variations qui se font sentir après une longue série de chauffes et qui sont manifestement dues soit à une modification chimique du BaCl<sup>2</sup> qui tend à se transformer en carbonate, soit encore à ce fait que la surface du sel augmente lorsqu'il grimpe sur les parois à l'état fondu.

2. Le numérotage des séries fait suite à celui de ma note précédente.

3. Les expériences avec cet échantillon ont été continuées plus longtemps qu'avec les autres; après les nombres cités dans le

Voici encore les nombres déjà cités dans une note antérieure et relatifs à la même température :

Série 18, sel purifié : C=0,51; 0,49; 0,50  
 — 19, — C=0,41; 0,43; 0,37; 0,59

Ces expériences paraissent montrer qu'on obtient des valeurs de C plus faibles (c'est-à-dire un dégagement plus grand) pour un sel impur, du moins au début; mais elles ne permettent pas d'attribuer à la présence d'impuretés un rôle exclusif ou même prépondérant dans l'explication des écarts en question.

Certains effets analogues observés dans des solutions radifères partiellement précipitées (*Le Radium*, 7 (1910) 157) m'ont fait essayer d'interpréter les phénomènes en envisageant les sels étudiés comme des solutions solides, ces sels ayant toujours été formés, dans mes expériences, par l'addition d'un peu de chlorure de radium à une quantité beaucoup plus considérable d'un sel inactif, tel que BaCl<sup>2</sup>, KNO<sup>3</sup>, etc. Par analogie avec ce qui se passe pour les alliages métalliques, on pourrait supposer qu'une partie seulement du sel radioactif forme solution dans la masse, et que cette partie dégage l'émanation à un degré beaucoup plus fort que la partie présente à l'état de simple mélange; on arriverait ainsi à rendre compte des particularités formulées au début de cette note, et le manque de concordance entre les valeurs de C pour des échantillons différents deviendrait tout naturel, puisque ceux-ci ne contenaient généralement pas la même proportion du sel radioactif. Mais en faisant le calcul, on arrive à des solubilités d'un sel dans l'autre de l'ordre de 10<sup>-6</sup> ou 10<sup>-7</sup> à la température ordinaire, ce qui ne semble pas pouvoir être admis raisonnablement; de plus, il est facile de voir que dans cette hypothèse on devrait avoir des valeurs de C d'autant plus élevées que la proportion de RaCl<sup>2</sup> est plus faible; or ceci ne se vérifie point, ainsi que le fait voir le tableau ci-dessous, où p est poids total de l'échantillon employé, q le poids de RaCl<sup>2</sup> calculé d'après la quantité d'émanation que le sel dégageait à la fusion; le quotient q/p indique la concentration du RaCl<sup>2</sup>, et la dernière colonne contient les valeurs moyennes de C.

Série.	p en gr.	q en gr.	$\frac{q}{p} \times 10^4$	C
13-14 . . .	0,0095	2,95.10 <sup>-6</sup>	5,10	0,61
15. . . . .	0,0606	1,86.10 <sup>-6</sup>	0,51	0,28
16-17 . . .	0,2754	2,71.10 <sup>-6</sup>	0,10	0,62
18. . . . .	0,0587	2,85.10 <sup>-6</sup>	0,48	0,50
19. . . . .	0,0582	2,59.10 <sup>-6</sup>	0,44	0,40
20. . . . .	0,0112	5,22.10 <sup>-6</sup>	2,88	0,25
21. . . . .	0,0120	5,80.10 <sup>-6</sup>	5,17	0,51
22. . . . .	0,0109	5,61.10 <sup>-6</sup>	5,51	0,35
23. . . . .	0,0168	5,52.10 <sup>-6</sup>	5,16	0,35
24. . . . .	0,0095	5,11.10 <sup>-6</sup>	5,27	0,45

texte, on a obtenu une série de valeurs régulièrement croissantes, jusqu'à C = 0,65; ensuite, une baisse est survenue

On a des valeurs de C voisines pour des échantillons à teneur en radium très différente (à comparer, par exemple, la 1<sup>re</sup> et la 3<sup>e</sup> ligne du tableau), et au contraire, des nombres différents pour des sels identiques; comme concentration, par exemple ceux des séries 21 et 23. L'hypothèse de la solution solide semble donc être à rejeter.

**Dégagement d'émanation par le RaCl<sup>2</sup> pur.**

— Jusqu'ici, j'avais toujours employé les sels de radium dilués dans une grande masse de sel inactif, en particulier de chlorure de baryum, et le dégagement d'émanation était en majeure partie déterminé par les propriétés de ce dernier; il était intéressant de voir si le phénomène gardait le même aspect pour le RaCl<sup>2</sup> pur. Malheureusement, il n'a pas été possible de faire des expériences bien précises à ce sujet, car le sel, présent en quantité très faible (plusieurs millièmes de mgr) et en couche extrêmement mince sur les parois du tube de platine qui servait aux chauffes, se modifiait (peut-être en oxyde ou en oxychlorure) aussitôt qu'on avait atteint une température un peu élevée, et devenait insoluble et probablement aussi infusible; dès lors, il n'était plus possible de lui faire dégager toute son émanation.

Après avoir évaporé dans le fond du tube de platine un peu d'une solution de RaCl<sup>2</sup> pur, j'ai commencé par faire une série de prises d'émanation à des températures croissantes; chaque fois, je chauffais d'abord pendant vingt minutes à la température choisie, j'enlevais l'émanation, j'accumulais à froid pendant trois heures quarante-cinq minutes, puis je chauffais pendant quinze minutes à la même température qu'au début et je recueillais ce qui s'était dégagé. Si le sel se comporte suivant le schéma de la figure 1, on doit obtenir ainsi les mêmes quantités dégagées que si le sel avait été fondu au début de l'accumulation<sup>1</sup>.

Température au début et à la fin.	Quantité dégagée.	Température au début et à la fin.	Quantité dégagée.
962°	25,9	1165°	59,1
998°	24,9	1240°	45,1
1056°	33,1	1519°	55,2
1102°	55,1	1317°	34,4

On voit qu'après 1500° le dégagement a subi une baisse; je suppose que c'est à ce moment que s'est achevée la modification chimique qui a rendu le sel infusible.

due sans doute à ce que le sel s'était partiellement transformé en carbonate: car la substance retirée de l'appareil s'est trouvée être insoluble dans l'eau en grande partie; la solution était nettement alcaline et le résidu soluble dans HCl. Retransformé en chlorure, ce même échantillon a donné C = 0,48 et 0,42 (série 24).

1. Si toutefois la température à la fin a été tant soit peu supérieure à celle du début, on dégagera une quantité supplémentaire variable qui dépendra des états antérieurs du sel; si donc il y a quelque variation accidentelle de la température, l'expérience ci-dessus donnera un résultat trop grand.

J'ai continué ensuite les mesures avec le même sel, mais dans l'ordre décroissant des températures :

Température		Quantité dégagée.	Température		Quantité dégagée.
au début.	à la fin.		au début.	à la fin.	
1517°	1237°	51,9	934°	926°	17,1
1257°	1166°	50,4	926°	884°	14,8
1166°	1106°	28,9	884°	844°	8,8
1106°	1048°	25,9	844°	795°	4,5
1048°	999°	25,6	795°	745°	5,2
999°	964°	20,5	745°	45°	2,5
964°	964°	20,7	1259°	1209°	51,2

Ces résultats sont portés sur la figure 2 (les températures en abscisses, les quantités dégagées (unités

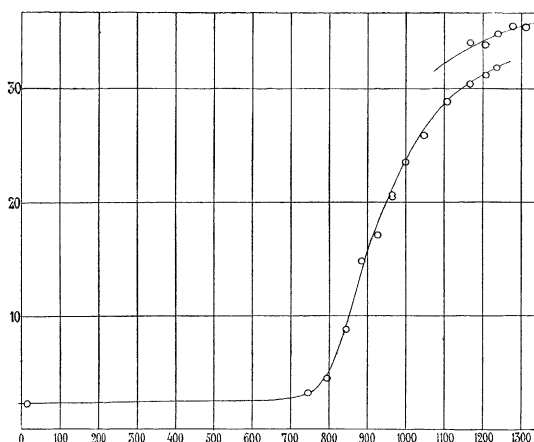


Fig. 2.

arbitraires) en ordonnées). La dernière mesure a été d'accord avec les premières, ce qui semble montrer que le sel n'a plus continué à se modifier.

Le dégagement d'émanation par cet échantillon à la température ordinaire a été mesuré à plusieurs reprises. Avant les chauffes, lorsque le sel venait d'être évaporé, la quantité dégagée en 4 heures était 15,5; après deux chauffes qui avaient dépassé 1100°, elle est tombée à 5,0; enfin le nombre 2,5 du tableau qui précède est relatif au sel ayant été chauffé au-dessus de 1500°. Ces résultats sont bien conformes aux expériences de Mme Curie, d'après lesquelles un sel qui a été chauffé dégage moins facilement son émanation à la température ordinaire, et atteint par conséquent une activité limite plus considérable<sup>1</sup>.

En lavant le tube à l'eau chaude, je n'ai pu enlever

1. Ainsi pour un chlorure de baryum radifère, l'activité limite a augmenté (Mme Curie, *Thèse*, p. 150) dans le rapport de 1,45 à 1 après une chauffe au rouge de plusieurs heures; on aurait la même chose, comme ordre de grandeur, pour l'expérience citée dans le texte. Le sel n'ayant pas été fondu, on ne connaît pas exactement la quantité totale produite en 4 heures; mais on peut supposer qu'elle a été voisine de 45 unités. Or les activités limites sont proportionnelles aux coefficients C, et ceux-ci, pour un même sel, à la différence entre la production et le dégagement; le rapport considéré serait donc

$$\frac{45 - 5,0}{45 - 15,5} = 1,54.$$

l'activité: j'ai déposé alors dans le même tube une nouvelle quantité de  $\text{RaCl}_2$  et j'ai fait plusieurs mesures, principalement dans la région des températures élevées. Les premiers résultats ont été irréguliers, le sel n'étant probablement pas encore oxydé en totalité; mais ensuite, j'ai pu obtenir une série suffisamment cohérente<sup>1</sup>:

Température au début.	Température à la fin.	Quantité dégagée.
1240°	1168°	68,1
1274°	1206°	67,9
1315°	1259°	69,6
1355°	1278°	71,1
1350°	1311°	70,9

Le dégagement semble donc continuer à augmenter avec la température; il s'ensuit que le sel ne dégage pas toute son émanation même à 1500°.

J'ai pu vérifier ce résultat par une voie différente, au cours d'expériences que j'ai faites sur le rayonnement  $\beta$  du radium à son activité minimum. On évaporait une solution radifère sur une lame de platine et on chauffait la lame fortement pour en chasser, autant que possible, l'émanation et le dépôt actif; on mesurait ensuite le rayonnement  $\beta$  à différentes époques après la chauffe.

Aussitôt que l'équilibre radioactif s'est établi, d'une façon approchée, entre l'émanation et le dépôt actif à évolution rapide, l'intensité du rayonnement  $\beta$ , dû au RaB et au RaC, devient proportionnelle à la quantité d'émanation présente dans le sel; en connaissant à chaque époque l'intensité  $\beta$ , on peut calculer, par une extrapolation approximative, la quantité d'émanation qui existait dans le sel aussitôt après la chauffe<sup>2</sup>; on exprimera cette quantité en fraction de celle qui serait en équilibre avec la quantité donnée de radium.

Voici ce que j'ai trouvé pour une lame de platine contenant environ  $\frac{1}{20}$  mgr de  $\text{RaCl}_2$  pur.

	Quantité restée pour 100.
Lame chauffée pendant plusieurs minutes au chalumeau . . . . .	6,1
Lame chauffée pendant 5 heures dans la flamme d'un bec Méker . . . . .	5,9
Lame chauffée pendant 3 heures à 1520° dans un four électrique . . . . .	7,1
Lame chauffée encore une fois pendant 5 heures à 1520° . . . . .	12,6

Ainsi donc, non seulement il est impossible de dégager toute l'émanation à 1520°, mais encore le sel se modifie-t-il à cette température de telle façon qu'il

1. Ces nombres sont également portés sur la figure 2, en diminuant de moitié les ordonnées.

2. Le calcul est fait dans l'hypothèse que le rayonnement  $\beta$  ne vient que du RaB et du RaC; en réalité, le radium lui-même semble émettre des rayons  $\beta$  (l'existence en a été signalée par M. O. Hahn et L. Meitner, et mes expériences ont été d'accord avec celles de ces auteurs); les nombres cités dans le texte doivent de ce chef être diminués tous d'une quantité constante.

---

dégage de moins en moins son émanation; le sel modifié devient insoluble, il ne peut plus être enlevé de la lame par des lavages<sup>1</sup>.

Il n'en est pas de même pour un sel de baryum

1. Les chauffes à 1520° ayant été faites dans un tube de quartz fermé, j'ai pu en même temps mesurer directement la quantité d'émanation dégagée par la lame; je me suis assuré ainsi que l'émanation accumulée dans le sel ne se dégageait que très graduellement pendant la chauffe. Ainsi, dans la dernière expérience, après avoir enlevé l'émanation disponible, lorsque le sel avait déjà été chauffé pendant une demi-heure, j'ai, une heure après, recueilli ce qui s'était dégagé dans l'intervalle, et j'ai trouvé 1265 unités; après une heure encore, la même opération a donné 479 unités; or, le dégagement normal ne devait pas être supérieur à 180 unités. Ce sont là exactement les mêmes effets que ceux qu'on observe pour un chlorure de baryum radifère à des températures inférieures à la fusion.

(chlorure ou bromure) où le radium n'entre qu'en faible proportion, 1 pour 100 par exemple; comme il a une masse plus grande, il n'est pas attaqué aussi énergiquement par la chaleur, et en répétant la même expérience avec une lame recouverte d'un sel semblable et chauffée jusqu'à la fusion du sel, la quantité d'émanation calculée pour le moment qui suit la chauffe a pu être ramenée sensiblement à zéro, si dans le calcul on tient compte du rayonnement propre du radium démané; ceci est en accord avec mes expériences sur le dégagement, car j'avais toujours trouvé que les sels fondus dégageaient assez exactement la totalité de leur émanation.

[Manuscrit reçu le 2 août 1910.]

---