LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

FORMATION DU CORPS SOLIDE PAR LES RADIOÉLÉMENTS

Par Mlle C. CHAMIÉ.
Institut du Radium.

Sommaire. — Les atomes et les molécules des radioéléments qui prennent naissance dans les gaz et les liquides et qui appartiennent à la catégorie des solides ont la propriété de s'associer en groupements ou d'adhérer aux solides étrangers pour sortir de la phase non solide. C'est une propriété générale des atomes métalliques et des molécules de leurs composés.

La formation du solide obéit à l'équation $\frac{du}{dx} = c\frac{u}{x}$, où x est le nombre d'atomes ou de molécules présents et u est respectivement égal au nombre de groupes y avec $c = 1 - m$, et au nombre d'atomes ou de molécules par groupe z avec $c = m$. Le cas général $0 < m < 1$ s'applique à l'*effet Chamié* de la formation des groupements. Le cas limite $m = 0$ s'applique à la répartition monoatomique ou monomoléculaire explicable par l'hypothèse de P. Langevin généralisée de l'adhésion des atomes aux surfaces.

Les radioéléments permettent d'observer la formation du corps solide à l'échelle microscopique et de mettre en évidence les propriétés des atomes et des molécules appartenant à la catégorie des solides. A ce point de vue, nous rapprocherons nos expériences sur les groupements d'atomes dans les gaz et les liquides des expériences sur la diffusion du recul pour tirer des conclusions.

1. **Méthode photographique.** — Pour étudier la répartition des radioéléments dans des milieux différents, nous avons employé la méthode photographique [1]. Si un radioélément, émetteur de rayons α, forme un assemblage d'atomes ou de molécules de son composé et que ce grain infiniment petit se trouve pressé contre la gélatine de la plaque photographique, on obtient, après développement, l'image d'un point noir qui, au microscope, apparaît comme une étoile dont les rayons ont pour longueur le parcours des rayons α du radioélément dans la gélatine. Si un radioélément émetteur de rayons α se forme à la suite de la désintégration d'un autre, l'étoile montre les deux parcours des rayons α des deux éléments. Avec un grand nombre de rayons, l'étoile devient une tache circulaire. La méthode consiste à presser par un poids la surface active contre la gélatine de la plaque photographique pour un certain temps de pose pendant lequel les rayons α font leurs trajets dans la gélatine. On a soin d'éviter le balayage de la plaque par les rayons pénétrants ainsi que d'éviter un excès d'activité α qui voile les images. On peut également verser du liquide actif sur la gélatine en la protégeant contre l'attaque par le liquide, ou plonger la plaque photographique verticalement ou obliquement dans la solution active; on peut aussi projeter des gaz actifs sur la gélatine et la recouvrir immédiatement après par la gélatine d'une autre plaque témoin et tenir ces plaques sous pression pendant le temps de pose nécessaire.

Si le radioélément dans le milieu étudié est réparti en grains que nous avons désignés par le terme « groupements d'atomes » sans présumer d'hypothèse sur leur nature, la méthode photographique mettra en évidence les images en étoiles. Cependant, l'interprétation des résultats obtenus par la méthode photographique n'est pas toujours simple. Pour les radioéléments à vie courte, il suffit de quelques atomes par grain pour avoir les images en étoiles des groupements, mais pour les radioéléments à vie longue le nombre d'atomes par groupe doit être très grand. Ainsi pour le Po, dont

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01946007012034500

la période est de 140 jours, des groupements avec 100 atomes pour un temps de pose d'un jour donneraient un noircissement uniforme de la plaque photographique où l'on distinguerait au microscope les trajectoires des rayons α comme s'il s'agissait d'atomes individuels non groupés. A cause de cette incertitude, nous avons eu recours aux éléments à vie courte et à d'autres méthodes comme, par exemple, la centrifugation et l'étude de la diffusion du recul radioactif.

2. **Groupements d'atomes du dépôt actif dans l'air.** — P. et M. Curie [2] avaient observé que le dépôt actif formé à partir de l'émanation dans l'air, tombe par pesanteur comme le feraient des petits grains solides polyatomiques. Nous avons mis en évidence ces grains des dépôts actifs des trois familles radioactives en appliquant la méthode photographique aux surfaces activées par les émanations. Pour montrer que les groupements des dépôts actifs se forment dans l'air, nous avons pompé dans une seringue l'air actif au-dessus d'une préparation de Rd Th et nous l'avons projeté directement sur la gélatine; la même expérience a été faite avec un mélange d'air et de radon. Dans les deux cas, nous avons retrouvé les groupements d'atomes des dépôts actifs (*fig.* 1 et 2). E. L. Harrington [3] a centrifugé

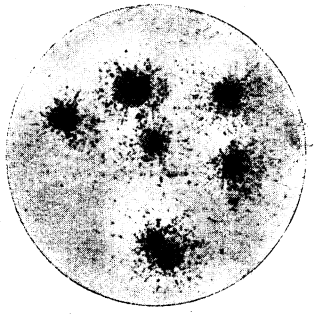

Fig. 1.

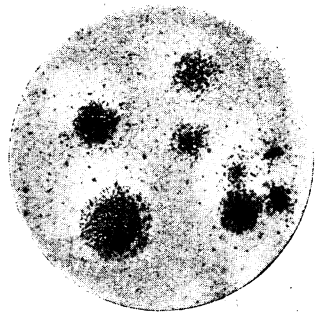

Fig. 2.

Microphotographies des groupements d'atomes dans l'air actif projeté sur la gélatine de la plaque photographique Fig. 1. — Th *C* et Th *C'*. — 2. Rn, Ra *A* et Ra *C'*.

les groupements du dépôt actif dans un mélange d'air et de radon. La formation des grains se fait très rapidement, ce qu'a montré l'expérience suivante : la seringue pompait l'air avec l'émanation se dégageant d'une forte préparation d'Ac équivalente en rayons γ à 5 mg Ra. Avant d'entrer dans la seringue, le gaz actif traversait un barboteur avec de l'eau qui purifiait le gaz. L'examen microscopique de l'effet photographique du gaz projeté donne des étoiles formées par les rayons α d'An et Ac*A*; si la projection du gaz ne se fait pas immédiatement, on trouve les groupements d'Ac*C* (*fig.* 3 et 4). Nous avons obtenu également les photographies des groupements de Rn + Ra*A* par filtration du radon à travers le coton et par sa projection rapide.

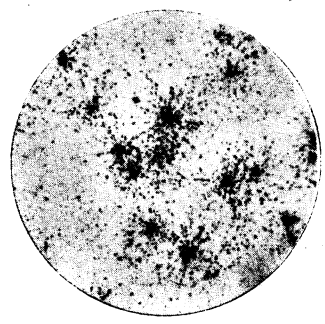

Fig. 3. — An et Ac *A*.

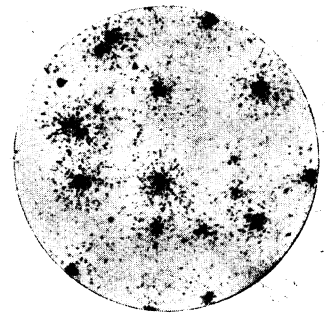

Fig. 4. — Ac *C*.

Nous avons pu obtenir des impressions photographiques des rayons α du Rn sans groupements en faisant sortir l'émanation par ébullition d'une solution de sel de Ra dans l'eau et en opérant très rapidement pour la projeter sur la gélatine et pour développer la plaque aussitôt après. Le radon vierge dans un grand volume où la probabilité de rencontre des atomes est faible, donne aussi des impressions photographiques sans groupements. Par contre, le radon contenu en quantité importante dans de petites ampoules et y séjournant quelques jours, entre à l'état d'occlusion dans les groupements formés par le dépôt actif sur les parois. On peut s'en rendre compte en chassant l'émanation de l'ampoule et en examinant par le procédé photographique ou par les mesures du courant d'ionisation, l'activité restée sur les parois.

Ces expériences montrent que les atomes de la catégorie des solides formés dans l'air à partir des émanations gazeuses s'associent dès leur naissance s'ils ont la possibilité de se rencontrer, pour former des groupements d'atomes.

3. **Passage des radioéléments de la phase liquide à la phase solide.** — Ces expériences comprennent les cas principaux suivants :

1. *Précipitation par un réactif.* — Un radioélément à l'état de grande dilution précipite sous l'action d'un réactif approprié et sans entraîneur : le réactif forme dans la solution des molécules du composé et, de plus, ces molécules s'associent en groupes qui tombent par pesanteur comme les précipités cristallins, amorphes ou colloïdaux en Chimie ordinaire. Or, les grains étant très petits, la chute est de longue durée. La méthode photographique permet d'opérer avec des petites gouttes de solution et met en évidence les groupements formés par le précipité. Pour accélérer la chute, nous avons eu recours à la centri-

fugation [4]. Après une heure de centrifugation, par exemple, de 2,5 cm^3 d'une solution contenant 2.10^{-10} g de Po à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque, le précipité se sépare et tombe au fond du tube; après décantation, on peut disposer du précipité et le mesurer par le courant d'ionisation qu'il provoque.

Si le radioélément en solution est à l'état d'extrême dilution, les molécules formées ne se rencontrent pas facilement et sont adsorbées par les parois et par les corps étrangers dans le liquide; par exemple, si l'on ajoute SO^4H^2 à une solution extrêmement diluée de Ra, les molécules de SO^4Ra collent aux parois ou sont entraînées dans la précipitation d'autres éléments quelconques en quantités pondérables, par exemple avec le Fe précipité par l'ammoniaque.

2. *Evaporation des solutions.* — On évapore à sec à l'air libre ou au bain-marie un radioélément en solution ionique sur une lamelle de verre ou de mica. La méthode photographique montre que le radioélément, en général, sort de la phase liquide à l'état de groupements. Des expériences ont été faites avec les dépôts actifs en solution nitrique et avec le Po. Par contre, si l'on fait la même expérience avec une surface en argent, le Po s'y fixe intégralement et indépendamment de l'évaporation

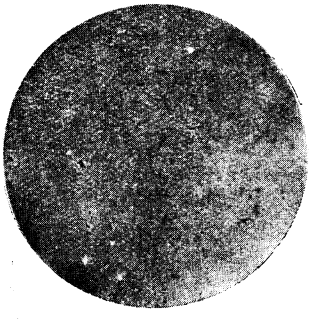

Fig. 5.

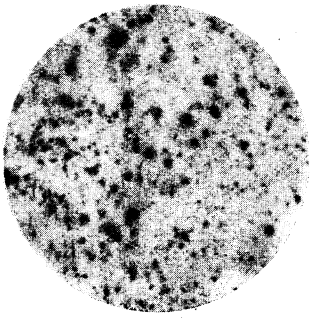

Fig. 6.

Effet photographique d'une surface d'argent activée par le Po : Fig. 5. — Attaque de l'argent par le Po en solution HCl normale. Fig. 6. — Dépôt du Po sur l'argent en milieu neutre.

de l'acide ou de son déversement, de manière à ne plus être séparable de l'argent ni par lavage, ni même par frottement; l'impression photographique de la surface d'argent activée au Po en solution HCl normale donne un noircissement uniforme montrant que le Po a attaqué l'argent. Si l'on opère de la même manière avec une solution neutre de Po qui contient des agrégats d'un composé de Po en suspension, ils tombent sur l'argent comme sur toute autre surface à l'état de grains et donnent les images photographiques des groupements (*fig.* 5 et 6). On peut conclure que si le radioélément ne réagit pas chimiquement ou électrochimiquement avec la surface, si la surface n'est pas une électrode chargée qui attire les ions par électrolyse, ou si les conditions d'évaporation ne favorisent pas spécialement l'adhésion du corps dissous à la surface, les molécules du sel dissous se reconstruisent quand le liquide s'évapore et, de plus, s'associent en groupements qui restent attachés à la surface. La même surface peut donner une série de photographies avec un dessin identique des constellations des groupements qui restent fixés à la surface et ne passent pas sur la gélatine malgré le contact sous pression.

Nous avons préparé, à partir d'une solution de Po, une série d'autres dont la teneur en Po diminuait en progression géométrique de raison 1/4. On préparait une série de gouttes évaporées à sec dont la première contenait 16 U. E. S. de Po (1) et la dernière $\frac{16}{4^5}$ U. E. S., limites extrêmes pour un temps de pose de 24 h. On pouvait observer la décroissance du nombre de groupes y et du nombre d'atomes de Po par groupes z en fonction du nombre total d'atomes x de Po présents. On voyait que y et z augmentent moins vite avec x que s'il s'agissait d'une simple proportionnalité.

3. *Fixation des radiocolloïdes en solution par certaines surfaces.* — On sait que les radiocolloïdes se fixent sur certaines surfaces. Nous avons également remarqué [5] qu'un petit pourcentage de Po en solution ionique HCl est retenu par la paraffine; ce Po sortant de la phase liquide se présente en groupements. En solution faiblement chlorhydrique, le Po se comporte comme un colloïde; en augmentant l'acidité, il se dissout de plus en plus mais, d'après mon hypothèse, garde une certaine probabilité de former des micelles alors que pour les cristalloïdes la probabilité de former des cristaux à partir d'un *p*H déterminé devient nulle. Cependant, il faut un deuxième facteur favorable par exemple, la paraffine, pour que la formation probable des micelles se réalise à son contact. Une étude quantitative complète de ce phénomène vient d'être faite par M^me^ B. E. Marques.

Ces expériences montrent qu'un radioélément à l'état de grande dilution dans la phase liquide en sort à l'état de groupements d'atomes caractéristiques pour l'état solide, sauf le cas d'extrême dilution quand la rencontre des molécules n'est plus probable et sauf les cas d'attraction spéciale aux surfaces solides.

4. **Discussion des résultats.** — La formation des groupements pour les radioéléments à l'état de grande dilution dans les liquides et les gaz semble paradoxale. D'après H. Herszfinkel et H. Jedrzejowski, O. Hahn [6] et O. Werner des impuretés

(1) 1 U. E. S. de Po correspond à $1{,}68.10^{-10}$ g de Po.

dans les liquides serviraient de centres auxquels s'associent les molécules du composé radioactif peu soluble. Les objections à cette hypothèse sont les suivantes : quand un radioélément adhère à un assemblage inactif, l'image photographique du groupement a un centre clair et son diamètre est alors supérieur au double parcours des rayons α dans la gélatine, tandis que les groupements homogènes des radioéléments ont un centre particulièrement noir et leur diamètre égal au double parcours; d'autre part, la filtration des gaz et la centrifugation préalable des liquides devraient empêcher la formation des groupements, ce qui n'a pas été observé; de même, le nombre de groupements ne dépend pas de la quantité de matière étrangère introduite en solution. La chimie des radioéléments ne se distingue pas de la chimie ordinaire qui n'a pas besoin de recourir à la présence de corps étrangers en solution pour expliquer la précipitation par association des molécules. Certains auteurs se sont bornés à chercher les causes qui pourraient intervenir dans chaque cas particulier. Ainsi, E. L. Harrington suppose la formation d'ions radioactifs dans le mélange d'air et de radon auxquels s'associent des molécules polaires et forment des centres d'attraction pour d'autres atomes, ce qui expliquerait la formation des groupements du dépôt actif dans l'air. D'autre part, M. Haïssinsky et I. Starik [7] font intervenir les propriétés colloïdales de certains radioéléments, ce qui pourrait expliquer la formation des agrégats dans certaines solutions.

L'analogie des effets photographiques des groupements quelle que soit leur nature a conduit certains auteurs, notamment O. Hahn et Mme I. Joliot-Curie [8], à désigner par *effet Chamié* la répartition discontinue des radioéléments en agrégats. Nous pensons que cet effet met en évidence dans des cas variés la construction de la matière solide à partir des atomes et des molécules individuels qui prennent naissance dans les gaz ou qui se forment dans les liquides. Ce que les radioéléments permettent d'observer doit s'appliquer à tous les éléments dans des conditions semblables.

Soit x le nombre d'atomes ou de molécules de la catégorie des solides formés dans un gaz ou un liquide; ils ont la propriété de se répartir en y groupes avec z atomes ou molécules par groupe. Nous supposerons pour simplifier que tous les groupements ont le même nombre z d'atomes ou de molécules, ce qui est à peu près vérifiable quand les conditions ne varient pas pendant la formation du solide, les écarts de la moyenne n'étant pas grands.

y et z sont des fonctions croissantes de x telles que leur produit est égal à x. Ces fonctions qui interprètent la formation du solide dépendent d'un paramètre m variable suivant les conditions de cette formation. Le paramètre est compris entre deux valeurs limites $0 \leqq m \leqq 1$, de telle manière que, pour le cas limite $m = 0$, on ait $z = 1$ et $y = x$, c'est-à-dire il n'y a pas de groupements et le corps solide formé se présente sous forme monoatomique ou monomoléculaire, tandis que pour $m = 1$, on ait $z = x$ et $y = 1$, c'est-à-dire le corps solide forme un seul groupement, un bloc unique de matière solide. En première approximation, nous poserons $z = x^m$ et $y = x^{1-m}$, parce que ces fonctions obéissent aux conditions imposées et sont en accord avec nos expériences; z et y vérifient l'équation $\frac{du}{dx} = c\,\frac{u}{x}$ avec respectivement $u = z$ et $c = m$; ainsi que $u = y$ et $c = 1 - m$. Cette équation montre que *la variation du nombre de groupes et du nombre d'atomes ou de molécules par groupe est proportionnelle à leurs rapports au nombre d'atomes ou de molécules présents.*

Application numérique : nous trouvons sur une photographie 10^2 groupements de Po avec 10^6 atomes de Po par groupe : on a donc $x = 10^8$; $y = (10^8)^{1-m}$; $z = (10^8)^m$, d'où $m = \frac{3}{4}$; ainsi, pour l'expérience donnée : $y = \sqrt[4]{x}$ et $z = \sqrt[4]{x^3}$, ce qui se vérifie approximativement en faisant varier x.

Pour étudier le cas limite $m = 0$, nous avons eu recours à la diffusion du recul radioactif.

5. **Diffusion du recul radioactif.** — Quand un atome de ThX, par exemple, émet une particule α, l'atome désintégré et expulsé par recul est l'atome d'émanation Tn qui diffuse dans l'air comme tous les gaz. Quand un atome de Th*C* émet une particule α, l'atome désintégré et expulsé par recul est le Th*C*″, isotope du Tl, appartenant à la catégorie des métaux, qui dès sa naissance ne se comporte pas comme un atome gazéux, quoique la quantité de mouvement des atomes de recul des deux espèces soit du même ordre de grandeur. Nous avons montré [9] que la quantité de Th*C*″ recueillie par le disque récepteur à des distances très faibles de la plaque-source ne dépasse pas 8 pour 100 de la quantité totale de Th*C*″ présente. En éloignant le récepteur, la quantité de Th*C*″ recueillie décroît avec une grande rapidité suivant une courbe qui, pour des petites distances, mais supérieures au parcours du recul, est une hyperbole. Pour expliquer ces faits, P. Langevin a supposé que les atomes de Th*C*″ sont adsorbés par la plaque-source ou par le disque-récepteur de manière que la concentration en atomes de recul est nulle dans l'air au voisinage immédiat de chacun des deux plans. D'après cette hypothèse, le problème de la diffusion du recul donne comme solution la loi hyperbolique de P. Langevin en accord avec nos courbes. Si le récepteur s'éloigne considérablement de la source, la quantité très faible de Th*C*″ recueillie et mesurée au compteur finit par décroître exponentiellement en fonction de la distance avec un coefficient de diffusion $D = 0{,}4 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2.sec^{-1}}$ qui est environ 1000 fois

plus faible que celui des gaz et correspond à la diffusion d'agrégats polyatomiques. Comme le nombre d'atomes de Th*C″* dans ces conditions est trop faible pour qu'ils puissent se rencontrer et former des groupements, il faut admettre que ces atomes adhèrent à des assemblages d'atomes quelconques dans l'air au-dessus de la source et qu'ils arrivent sur le récepteur alourdis par ces véhicules polyatomiques. Ainsi, les atomes de Th*C″* individuellement expulsés dans l'air et trop peu nombreux pour se rencontrer, se fixent à tout corps solide étranger : ils adhèrent à la plaque-source, au disque-récepteur ou aux assemblages quelconques qu'ils rencontrent sur leur chemin, comme le font les molécules qui se forment dans les solutions extrêmement diluées et qui ne peuvent se rencontrer.

L'analogie entre le comportement des atomes de recul dans l'air et des molécules formées dans les solutions permet de généraliser l'hypothèse de P. Langevin et de l'appliquer aux molécules en solutions extrêmement diluées. De même, on peut appliquer l'hypothèse de P. Langevin aux cas où l'attraction des molécules par une surface est plus grande que l'attraction mutuelle entre les molécules, et leur association naturelle est substituée par leur adhésion individuelle aux supports étrangers. On pourrait donc admettre que l'hypothèse de P. Langevin est généralisable et s'applique à tous les cas où le paramètre $m = 0$, c'est-à-dire où le solide sort de la phase gazeuse ou liquide à l'état monoatomique ou monomoléculaire en adhérant à une surface ou à un corps solide quelconque.

6. **Conclusion.** — En rapprochant les expériences des groupements dans les gaz et les liquides aux expériences de la diffusion du recul, nous pouvons énoncer la propriété suivante : *les atomes et les molécules appartenant à la catégorie des métaux et de leurs composés ne peuvent rester isolés dans les gaz et les liquides; si leur rencontre est possible, ils forment des groupements, sinon, ils adhèrent aux surfaces ou aux corps solides quelconques qu'ils rencontrent pour passer dans la phase solide.* Cette propriété caractérise la matière solide, car elle appartient d'une manière intrinsèque et individuelle aux molécules dès leur formation dans les liquides et aux atomes dès leur naissance dans les gaz ou dès leur expulsion dans l'air.

En première approximation, le nombre de groupes y et le nombre de molécules ou d'atomes par groupe z obéissent aux équations

$$\frac{dy}{dx} = (1 - m)\frac{y}{x} \qquad \text{et} \qquad \frac{dz}{dx} = m\frac{z}{x},$$

où x est le nombre total de molécules ou d'atomes. Le cas général $0 < m < 1$ se rapporte à l'*effet Chamié* de la formation des groupes dans la construction de la matière solide. Le cas limite $m = 0$ de la répartition monomoléculaire ou monoatomique avec adhésion aux solides étrangers est explicable par l'hypothèse de P. Langevin généralisée et applicable aux molécules en solutions.

Notons que les groupements des radioéléments à l'état de grande dilution rappellent la répartition non uniforme de la matière dans l'Univers avec les étoiles en discontinuité dans le vide.

Manuscrit reçu le 6 décembre 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mlle C. Chamié, *C. R. Acad. Sc.*, 1927, **184**, p. 1243; 1927, **185**, p. 770 et 1277; 1928, **186**, p. 1838; 1939, **208**, p. 1300; 1946, **223**, p. 854; *J. de Physique*, 1929, **10**, p. 44; *J. de Chim. phys.*, 1932, **29**, p. 242. — Mlle C. Chamié et L. Goldstein, *J. de Chim. phys.*, 1931, **28**, p. 228. — O. Hahn et Werner, *Naturwiss.*, 1929, **49**, p. 961. — H. Herzfinkiel et H. Jedrzejowski, *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **188**, p. 1167 et 1043. — Mlles M. Blau et E. Rona, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 1930, **139**, p. 275. — Mlle I. Archinard, *J. de Chim. phys.*, 1933, **30**, p. 56.

[2] Mme P. Curie, *Traité de Radioactivité*, 1910, **1**, p. 371.

[3] E. L. Harrington, *Phil. Mag.*, 1928, **6**, p. 685; *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **192**, p. 414. — E. L. Harrington et Gratias, *Phil. Mag.*, 1931, **11**, p. 985.

[4] Mlle C. Chamié et M. Guillot, *C. R. Acad. Sc.*, 1930, **190**, p. 1187. — M. Guillot, *Thèse*, 1930; *J. de Chim. phys.*, 1931, **28**, p. 14. — Mlle C. Chamié et A. Korvezee, *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **192**, p. 1227 et 1932, **194**, p. 1488. Mlle A. Korvezee, *J. de Chim. phys.*, 1933, **30**, p. 130. — Mlle C. Chamié et M. Haïssinsky, *C. R. Acad. Sc.* 1934, **198**, p. 1229. — M. Haïssinsky, *Les Radiocolloïdes*, 1934 (Hermann); *Act. Sc.*, n° **185**; *J. de Chim. phys.*, 1934, **31**, p. 469. — O. Werner, *Z. für phys. Chem.*, 1931, **156**, p. 89.

[5] Mlle C. Chamié et Mme B. E. Marquès, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, p. 877. — Mme B. E. Marquès, *J. de Chim. phys.*, paraîtra prochainement.

[6] O. Hahn, *Applied Radiochemistry*, London, 1936.

[7] I. Starik, *Travaux de l'Institut d'État du Radium*, 1933, II, p. 91.

[8] Mme I. Joliot-Curie, *Les radioéléments naturels*, 1946 (Hermann).

[9] Mlle C. Chamié, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1107 et 1933, **197**, p. 1037; *J. de Physique*, 1934, **5**, p. 54 et 436. — Mlle C. Chamié et Tsien San-Tsiang, *J. de Physique*, 1941, **1**, p. 46.

[10] P. Langevin, *J. de Physique*, 1934, **5**, p. 57.