



HAL
open science

Les actions chimiques du rayonnement

Eugène Wourtsel

► **To cite this version:**

Eugène Wourtsel. Les actions chimiques du rayonnement. Radium (Paris), 1919, 11 (10), pp.289-298.
10.1051/radium:019190011010028900 . jpa-00242655

HAL Id: jpa-00242655

<https://hal.science/jpa-00242655>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Les actions chimiques du rayonnement

Par M. Eugène WOURTZEL

[Faculté des Sciences, Laboratoire de Mme CURIE].

Introduction.

Les actions chimiques, produites par les substances radioactives, sont encore très peu étudiées à l'heure actuelle. Pourtant, l'étude de cette question est susceptible d'élargir nos connaissances aussi bien sur les propriétés des rayonnements que sur le mécanisme des réactions chimiques. En effet, les rayonnements radioactifs présentent une source d'énergie si régulièrement distribuée dans l'espace qu'il serait difficile d'en citer une semblable. De plus, en ce qui concerne le rayonnement α , son action peut être concentrée dans un espace très réduit. A la suite de cette étude, nous verrons, qu'elle peut être presque entièrement utilisée et exactement mesurée. Tel n'est pas le cas ni pour l'action chimique de la lumière, ni pour l'action de l'effluve, dont les effets sont souvent comparés à ceux produits par les substances radioactives. D'autre part, les rayonnements radioactifs constituent une source d'énergie de très grande intensité. Ainsi, ils provoquent des réactions chimiques des plus curieuses et sont susceptibles de dégager les éléments à l'état chimiquement très actif. A ce point de vue, cette étude ne sera pas sans intérêt aussi pour la chimie pure.

Les données expérimentales suffisamment précises étant encore peu nombreuses, il m'a semblé prématuré de faire une théorie de ces phénomènes, quoique des tentatives semblables aient été déjà faites. Il m'a semblé indispensable de procéder d'abord à l'étude systématique des réactions radiochimiques — ce terme nouveau me paraît d'un emploi juste — pour établir les lois fondamentales qui les concernent. En premier lieu, je me suis restreint à l'étude des systèmes gazeux, car, au point de vue physicochimique, les systèmes gazeux présentent des relations les plus simples, et, au point de vue expérimental, l'application de la technique moderne y permet la plus grande facilité de maniement dans des conditions les plus variables.

Cette technique nécessite, pourtant, un appareillage assez compliqué. Ainsi le choix d'une méthode expérimentale précise et applicable à un grand nombre de cas s'impose tout d'abord et détermine le succès du travail. L'article présent se divise en deux parties, la première comprenant le résumé critique de recherches antérieures et le choix de la méthode

expérimentale, la seconde — les données expérimentales obtenues. Ces dernières ont, en partie, fait l'objet de quelques publications préliminaires¹.

Les considérations théoriques, faites à la suite des recherches présentes feront l'objet d'un second article, actuellement à l'impression.

PREMIÈRE PARTIE

État actuel de la question et choix de la méthode expérimentale.

CHAPITRE I. — Résumé des recherches antérieures.

L'action chimique des rayonnements a été signalée, tout d'abord par Giesel², qui a remarqué que les solutions de radium donnent naissance à un dégagement continu d'oxygène et d'hydrogène. Ce fait fut ensuite l'objet de quelques essais de la part de MM. Runge et Bodländer et de MM. Ramsay et Soddy³. Depuis, aucune recherche notable n'a paru jusqu'en 1908, lorsque MM. Cameron et Ramsay ont publié une recherche sur l'action chimique, produite par l'émanation du radium dans quelques gaz⁴. Ces auteurs ont opéré dans les conditions suivantes. L'émanation, provenant de quelques décigr. de Ra Br₂ en solution, fut débarrassée, par des traitements chimiques convenables, des impuretés qui l'accompagnent : (H₂, O), vapeur d'eau, gaz carbonique puis mélangée aux quelques c.c. du gaz carbonique introduite dans le vide barométrique au-dessus du mercure. On y maintenait le volume constant et on suivait la marche de la réaction en observant les déviations du niveau dans la branche ouverte du

Ramsay sont arrivés aux conclusions suivantes : l'eau a l'état liquide, l'hydrogène est dégagé et l'hydrogène binant en partie avec le radium.

Par

1

2. GIESEL, *DEUT. CHEM.*3. RAMSAY et SODDY, *PHIL. MAG.*4. CAMERON et RAMSAY, *PHIL. MAG.*

former de l'eau et un peu d'eau oxygénée. L'ammoniaque se décompose en N_2 et H_2 , inversement, le mélange de ces gaz s'unit pour former de l'ammoniaque. L'oxyde de carbone se décompose en carbone, oxygène et CO_2 , l'acide carbonique en C, CO et O_2 .

Au point de vue quantitatif, MM. Cameron et Ramsay ont observé que la quantité de gaz ayant participé à la réaction suit une loi exponentielle, dont la période est approximativement égale à celle de l'émanation.

En 1909, M. Debierne¹ a mis en évidence que l'eau peut être décomposée par des rayons pénétrants du radium, sans qu'elle soit mise au contact direct avec les substances radioactives. En reprenant les expériences de M. Debierne, M. Kernbaum² a trouvé que le gaz dégagé par l'action des rayons pénétrants est de l'hydrogène pur, alors que l'oxygène se fixe à l'état d'eau oxygénée. Nous verrons, plus tard, que l'observation de M. Kernbaum ne se vérifie que dans le cas d'un rayonnement très faible. L'année suivante, M. Debierne et Mme Curie ont mis en évidence la décomposition de l'eau par d'autres substances radioactives.

En 1910, M. F. L. Usher³ a repris les expériences de MM. Cameron et Ramsay sur la décomposition et la synthèse de l'ammoniaque. En opérant avec de l'émanation, accumulée pendant 4-5 jours, d'une solution contenant 0,2411 gr. Rad. métallique, M. Usher a pu mettre en évidence que la quantité de gaz décomposé est proportionnelle non seulement à la quantité de l'émanation présente, mais aussi à la pression partielle du gaz ammoniac. La décomposition a pu être amenée à 65 pour 100 de la quantité initiale du gaz ammoniac et s'arrêtait seulement par suite de l'extinction de l'émanation. L'analyse chimique faite l'expérience terminée, décèle une perte notable en hydrogène.

En étudiant la réaction inverse, M. Usher a pu observer une diminution de pression, ce qui a été constaté aussi par MM. Cameron et Ramsay. L'analyse chimique a décelé une formation d'ammoniaque en proportion très faible, mais une perte notable en hydrogène : M. Usher en a conclu, que l'hydrogène s'absorbe dans le verre sous l'influence du rayonnement α et confirma cette conclusion par une expérience directe. Dans les expériences de MM. Cameron et Ramsay et M. Usher, les dimensions des tubes manométriques étaient très réduites, ce qui augmentait la précision des lectures manométriques mais diminuait la quantité d'énergie absorbée dans le gaz même. M. Usher a repris les expériences sur le gaz ammoniac, en l'introduisant dans un ballon de 2 litres de capacité, sous pression de 260 mm. et mélangé avec

de l'émanation accumulée pendant 6 jours. La réaction n'a pas pu être poursuivie par une série de mesures, mais, au bout d'un mois, alors que l'émanation était déjà éteinte, le gaz a été soumis à l'analyse chimique. M. Usher trouva que la quantité de NH_3 décomposé est égale à 10,8 cc. En supposant que l'énergie du rayonnement serait alors utilisée à 90 pour 100, M. Usher calcule, que chaque particule de l'émanation peut détruire 134,000 mol. NH_3 .

Nous verrons, par la suite, que tous les résultats expérimentaux de cette recherche extraordinairement soignée ont trouvé une confirmation complète. Effectivement, M. Usher a mis en évidence, que l'action chimique se produit tout le long du parcours des particules chargées, mais le coefficient d'énergie utilisée dans le ballon, fixé d'une façon absolument arbitraire, est estimé beaucoup trop haut. En réalité M. Usher ne pouvait en utiliser que 28 pour 100, la pression du laboratoire étant trop faible. L'erreur est du simple au triple.

En 1911, parurent les recherches de M. F. L. Usher⁴ sur la décomposition de l'eau par le rayonnement α et β . M. Usher trouva que le rayonnement α d'un curie de l'émanation peut dégager 150,17 c. c. de gaz tonnant, alors que le rayonnement β en dégage 20 fois moins. Il en déduit qu'une molécule de l'émanation peut décomposer 157 000 mol. de H_2O , à peu près autant qu'il en décompose d'ammoniaque. La même année parurent les recherches de M. Lind sur la formation du corps H Br en état gazeux et sur la décomposition du même corps en état liquide.

Ces recherches ont été faites dans le but de vérifier une théorie, énoncée par l'auteur, théorie, d'après laquelle le nombre M des molécules décomposées ou formées devrait être égal au nombre N de paires d'ions formées en même temps. En réalité M. Lind⁵

trouve $\frac{M_{Br_2}}{N} = 1$ dans le cas de la première réaction,

mais $\frac{M_{HBr}}{N} = 2.2$ dans le cas de la seconde. M. Lind

explique l'écart entre les expériences et la théorie par le fait, que le gaz H Br liquéfié était renfermé dans un tube à parois épaisses, et que la quantité de l'émanation présente, mesurée par le rayonnement γ , était estimée beaucoup trop bas. Il est douteux, cependant, qu'une paroi de verre, même très épaisse, puisse réduire le rayonnement γ à 50 pour 100 de sa valeur. En 1912, parurent les recherches de M. Lind⁵ sur la formation de l'ozone sous l'action du rayonnement.

M. Lind a fait agir l'émanation à travers les parois de tubes très minces, laissant traverser les rayons α .

1. DEBIERNE, *Le Radium*, 6 (1909) 65.

2. KERNBAUM, *ibid.*, 6 (1909) 225.

3. USHER, *Soc.*, 1910, 789 et 1195.

4. USHER, *Jahrb. Rad. u. El.*, 8 (1911) 323.

2. LIND, *Le Radium*, (1911) 289.

5. LIND, *Monatsh.*, 32 (1912) 295.

Ces tubes sont analogues à ceux employés par MM. Rutherford et Roysds¹ avec la seule différence, qu'ils aboutissent par une petite boule à leur extrémité effilée. Cette boule était placée au centre d'un ballon, dont les dimensions étaient suffisantes pour que les rayons sortis du tube soient arrêtés à l'intérieur du milieu gazeux. En faisant tomber les rayons sur un écran de Zn S phosphorescent, M. Lind a pu déterminer la réduction du parcours des particules α de Rad. C., lequel émet les rayons les plus longs parmi tous les corps radioactifs en équilibre avec l'émanation. Cette réduction correspond à la partie initiale du trajet supprimée par les parois du tube intérieur. Les rayons α émis par l'émanation et le Rad. A. subissent la même réduction. Puisque l'on connaît les ionisations produites le long des trajets des particules α , on peut calculer l'ionisation totale, produite par les rayons sortant du tube. Il faut, cependant, aussi tenir compte de ce que les rayons, sortant dans des directions obliques, traversent une couche plus épaisse et subissent une réduction plus grande. M. Lind détermina cette réduction à l'aide d'une construction graphique. La quantité de l'émanation était déterminée en comparant son rayonnement pénétrant à celui d'un étalon du Radium.

L'ozone formé était enlevé par un courant d'oxygène et absorbé dans des laveurs contenant une solution de K I acidulée. La quantité d'iode mis en liberté était déterminée par la voie habituelle. Les rapports M/N, résultant de ces expériences, oscillent dans des limites très larges. M. Lind l'attribue à la destruction spontanée de l'ozone, tout en déclarant l'impossibilité de mettre en évidence son mécanisme. Les valeurs M/N maxima sont 1/1,9 et 1/2,6. M. Lind les considère comme exactes et en déduit le nombre théorique $M/N = 1/2$. Pourtant l'expérience n'offre aucune preuve de ce que l'effet maximum soit atteint et que le véritable rapport M/N ne pourrait être encore plus élevé.

La même année, parut l'article de M. Lind sur le mécanisme des réactions chimiques, produites par le rayonnement α ². M. Lind déduit une formule approchée pour le calcul du nombre d'ions au cas, où l'émanation est mélangée au gaz, contenu dans un petit récipient, et applique cette formule aux expériences antérieures, notamment à celles de MM. Cameron et Ramsay et de M. Usher. Quoique les nombres obtenus varient souvent du simple au double, pour les mêmes réactions, et que M. Lind choisit des nombres entiers arbitraires comme valeurs théoriques M/N, il y voit une confirmation de la théorie exposée.

En 1915, parut la recherche de MM. Duane et Scheuer³ sur la décomposition de l'eau : à l'état

liquide, à l'état solide et à l'état de vapeur à 170°. Pour étudier l'action du rayonnement à l'état liquide, MM. Duane et Scheuer ont fait agir l'émanation à travers les parois d'un tube mince. Le tube scellé à l'intérieur d'un tube capillaire, dont la section interne était toutefois suffisante pour que l'eau contenue puisse arrêter la totalité du rayonnement α . Les gaz, dégagés en dehors de l'action du rayonnement presque aussitôt qu'ils s'étaient formés, ont été périodiquement mesurés à la jauge, après quoi leur composition fut déterminée par l'explosion. Au début on trouvait un déficit considérable en oxygène qui diminuait au cours de l'expérience. A la fin, la totalité d'oxygène en défaut fut retrouvée sous forme d'eau oxygénée, en la décomposant par une solution de $K Mn O_4$ et en mesurant l'oxygène dégagé. La quantité de gaz tonnant dégagé, ajouté à l'oxygène en défaut, suivait la loi de la décroissance de l'émanation. Les gaz, dégagés au cours des expériences, dans la glace, poursuivies par une voie analogue, étaient constitués de gaz tonnant pur. Ainsi les auteurs arrivent à la conclusion, que la réaction se poursuit d'après l'équation $H_2O = H_2 + O$ et que l'eau oxygénée se produit par action secondaire de l'oxygène, dégagé à l'état naissant, sur l'excès d'eau. L'intensité du rayonnement a été déterminée directement, en plaçant le tube à émanation dans un condensateur suffisamment grand. L'ionisation étant trop forte au début, on faisait la mesure quelques semaines après avoir terminé l'expérience, et on tenait compte du rayonnement de la radioactivité induite à évolution lente, relativement forte dans ces conditions. Dans trois expériences sur l'eau à l'état liquide, on a trouvé, successivement, M/N 1,29, 1,25 et 1,06. Pour des raisons d'ordre purement expérimental, les auteurs accordent la préférence au dernier nombre seul. Ce rapport correspond au dégagement de 590 c. c. de gaz tonnant par curie, nombre 5 fois supérieur à celui trouvé par M. Usher. En raison de la technique très perfectionnée suivie par MM. Duane et Scheuer, c'est certainement à leurs mesures qu'il faut accorder la préférence.

A la p. 42 de leur article, les auteurs indiquent, qu'il serait plus logique de calculer la quantité d'eau décomposée. Le rapport M/N 1,06 devrait alors être substitué par 0,71. Dans la glace, le rapport M/N est trouvé environ 20 fois plus faible.

À l'état de vapeur, l'eau a été mélangée directement avec de l'émanation dans un ballon clos ouvert après sept jours de chauffage ininterrompu. L'émanation a été déterminée par l'explosion. Le rapport M/N a été déterminé par l'explosion. Le rapport M/N est d'un ordre de grandeur de l'ionisation produite par son rayonnement évalué d'une façon approchée.

Deux autres expériences ont donné des rapports M/N peu élevés, 1,2 et 1,1 inférieurs encore à ceux trouvés dans l'eau liquide est trouvé très faible. Contrairement à ce que l'on trouve dans M. Kern-

1. Mlle CURIE. *Traité de Rad.*

2. *Journ. of Ph. Chem.* 46 1

3. DUANE. *ibid.* 40 1-15-55

baum, le gaz dégagé contenait de l'oxygène en proportion notable.

Au point de vue expérimental, les résultats des belles recherches de MM Duane et Scheuer doivent être considérés comme définitifs. Au point de vue théorique les auteurs font remarquer, que 0,1656 c. c. de H_2 et 0,0828 c. c. de O_2 dégagés par le rayonnement dont le courant serait égal à 1 amp. sont de même ordre de grandeur que les volumes 0,125 c. c. de H_2 et 0,0615 c. c. dégagés par 1 amp. dans l'électrolyse. Ils y voient « une signification profonde dans la théorie de l'électrolyse et de la décomposition de la matière par le rayonnement α » et attribuent les écarts observés dans la glace et la vapeur, à la recombinaison du gaz tonnant alors continuellement soumis à l'action du rayonnement. Cette conclusion est en faveur de la théorie précédemment exposée, mais MM. Duane et Scheuer y mettent cependant quelques réserves. J'ajouterai, qu'il m'a paru difficile de généraliser les résultats d'une seule recherche même précise, et ceci d'autant plus que, justement, le corps choisi, l'eau présente bien des particularités au point de vue physico-chimique. Pour la même raison, la technique suivie par MM. Duane et Scheuer ne saurait être appliquée à d'autres recherches.

Ainsi, le travail de MM. Duane et Scheuer, terminé et publié alors que je procédais aux premières expériences dans le même laboratoire, ne diminue pas la nécessité d'accumuler d'abord le matériel expérimental et d'élaborer dans ce but une nouvelle méthode expérimentale ayant une portée générale.

CHAP. II. — Choix de la méthode expérimentale.

§ 1. — *Conditions fondamentales.* — Ces conditions ont été posées de la façon suivante.

1° Se restreindre, d'abord, à l'étude des réactions, susceptibles de se produire dans des directions les plus simples et même, si possible, dans une seule direction :

2° Éliminer les produits formés dans la mesure du possible ;

3° Suivre les réactions d'une façon complète et continue ;

4° Mettre en évidence, quels groupes des rayons α , β ou γ produisent l'effet chimique principal ;

5° Comparer l'effet chimique produit à l'intensité du rayonnement utilisé ;

6° Étudier l'influence de la pression et de la température sur l'effet chimique.

§ 2. — *Source du rayonnement.* — Je me suis servi de l'émanation du radium, en raison de la commodité, que présente son emploi. L'émanation provenait d'une solution contenant 0,55 gr. $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ que Mme Curie a mise, très obligeamment à ma disposition.

L'emploi de l'émanation à l'intérieur des tubes minces présente des avantages indiscutables alors que l'on opère dans des systèmes liquides. Autrement, le maniement de ces tubes serait trop délicat pour le travail courant ; de plus, ces tubes, chauffés au-dessus de 100° , se porcelanisent et éclatent.

J'ai préféré alors employer de l'émanation mélangée directement au gaz étudié. Au premier abord, ce procédé possède l'inconvénient, que le rayonnement de l'émanation est alors partiellement absorbé par les parois du récipient qui la contient. Il est impossible de déterminer, exactement, l'ionisation qui s'y produit, puisque le champ électrique altère la disposition du dépôt actif, en le ramenant sur l'électrode négative.

J'ai réussi à tourner cette difficulté de façon suivante. Soit à des dimensions croissantes, soit à des pressions croissantes, la proportion du rayonnement α utilisé augmente en tendant à devenir complète. Tel est le cas pour le rayonnement de l'émanation, tel est le cas aussi pour ses descendants, puisque, en absence du champ électrique, le dépôt du Rad A et Rad C par simple diffusion aurait diminué pour devenir nul.

L'effet chimique, correspondant à l'utilisation totale du rayonnement peut donc être trouvé par extrapolation. L'ionisation correspondante peut alors être calculée à partir du nombre des particules α , émises et des courbes d'ionisation.

Parmi les deux variantes d'extrapolation celle en fonction de la pression m'a paru bien préférable, tant qu'il serait mis en évidence que la pression n'exerce pas d'autres influences sur les réactions étudiées. Alors, il serait possible d'établir toute la courbe d'extrapolation par une seule série de mesures, en opérant à des pressions toujours croissantes. On aurait aussi l'avantage d'opérer dans des récipients relativement réduits. La quantité d'émanation, relative à chaque point de la courbe, pourrait être déterminée à partir de la quantité initiale de l'émanation introduite, mesurée par son rayonnement γ , et de la courbe de sa décroissance. Ainsi, l'erreur possible, commise dans la mesure du rayonnement γ , se transmet toujours dans le même sens et en même proportion ; l'allure de la courbe d'extrapolation n'en serait point modifiée.

§ 3. — *Mesures de l'effet chimique produit.* — Le procédé manométrique appliqué par MM. Cameron et Ramsay n'est sensible que lorsqu'on opère dans des volumes très réduits ; pour y utiliser le rayonnement en proportion notable il faudrait opérer sous des pressions trop élevées. De plus, on resterait en présence des produits de la réaction et le contrôle chimique continu serait incommode.

M'étant rendu compte de la sécurité, que présente l'emploi de la technique expérimentale moderne de

basses températures au cours de mes recherches sur les poids atomiques¹, je me suis restreint alors à l'étude des gaz facilement liquéfiables, susceptibles de se détruire en dégageant des gaz permanents. Ces derniers peuvent être périodiquement séparés par simple évacuation à basse température; alors leur mesure et analyse chimique peuvent être faites avec toutes les facilités voulues. Il faut cependant noter, qu'en faisant le vide au-dessus des fortes quantités de l'émanation même à la température de l'air liquide, on constate des pertes en substance radioactive. On considère, à l'heure actuelle, la condensation de l'émanation non comme une simple solidification, mais comme une dissolution dans la surface refroidie, pos-

vées, en mesurant le gaz à étudier dans le volumètre auxiliaire par portions, que l'on condensait ensuite dans le ballon à réaction.

CHAP. III. — Dispositif expérimental employé.

§ 1. — *Appareillage général.* — Cet appareillage est représenté sur la figure 1.

L'appareil est, naturellement, en verre soudé, portant des robinets et des raccords à l'émeri, graissés par le lubrifiant bien connu de Travers et tenant le vide d'une façon absolue.

Les appareils à dégagement et les tubes à réactifs, destinés à la purification chimique des gaz étudiés,

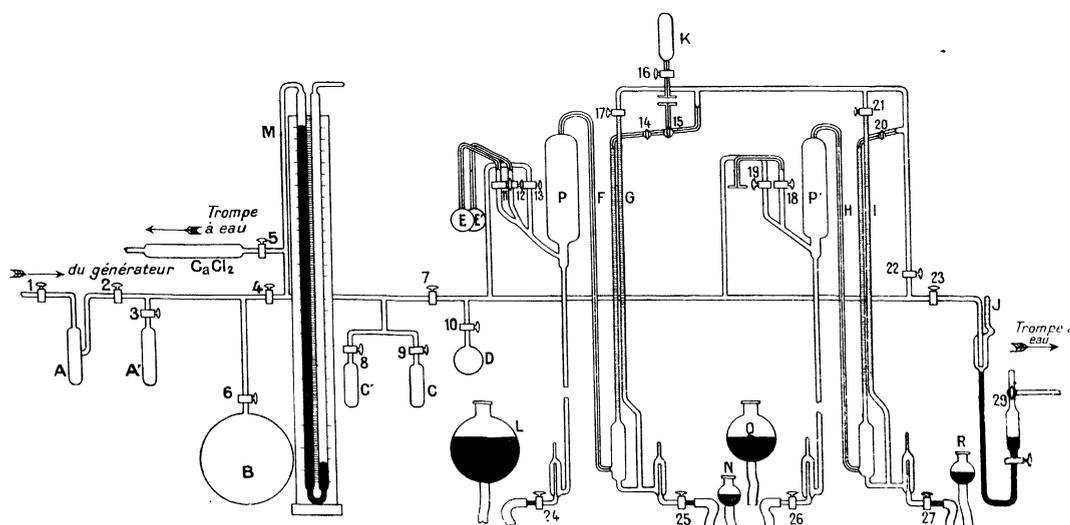


Fig. 1.

sédant une tension variable en fonction de la quantité de l'émanation retenue par unité de surface. Si tel est le cas, les particules solidifiées du gaz contenu dans le ballon auraient constitué de nouveaux centres de condensation, et la tension de dissolution dans l'émanation serait diminuée.

L'expérience directe a confirmé ce point de vue. En présence des gaz H_2S , N_2O , CO_2 , les pertes en émanation ne se produisent point, ainsi que le montre la mesure de l'activité des gaz dégagés. Avec l'ammoniaque, les pertes se sont produites, d'abord, en proportion notable, de sorte que la burette à mesure en devenait lumineuse. Quatre expériences en étaient perdues, et j'étais sur le point d'abandonner l'expérience, lorsqu'un tour de main très simple m'a permis de parer à cette difficulté.

J'y reviendrai au cours des chapitres suivants. L'étude des gaz liquéfiables m'a permis d'éviter l'inconvénient de mesures directes d'

ne sont pas montrés sur le dessin. A et A' sont des ampoules à distillation des gaz. B, le ballon, destiné à conserver le gaz purifié. Le manomètre à mercure M, placé devant une échelle en verre divisée en mm., communique soit avec les ampoules à distillation à travers 4, soit avec l'appareil à mesure à travers 7. Le robinet 5 fait communiquer tout le système avec la trompe à eau. C et C' sont des tubes à charbon de noix de coco destinés : la première à l'évacuation préalable, jusqu'à 0,01 mm., la seconde à l'évacuation définitive, de l'ordre 0,001 mm.

Le ballon N est un volumètre auxiliaire, destiné à la mesure du gaz à étudier. Les ballons L et O sont les récipients à réaction. A l'aide des robinets 12 et 13, on peut faire communiquer

les ballons L et O avec le ballon N. Les robinets 14 et 15 sont réunis par un tube à trois voies 15, ils peuvent faire communiquer le ballon N avec le ballon B, à l'aide du robinet simple 14 et du robinet à trois voies 15, ils peuvent aussi faire communiquer le ballon N avec la trompe à eau, à l'aide du robinet 16.

chimique K. Dans le dernier but, l'ampoule K et l'extrémité du robinet 15 sont munies des joints plats rodés.

La burette est munie d'un tube manométrique G, communiquant avec les canalisations à vide à l'aide du robinet 15. Les gaz, échappés au traitement par les réactifs chimiques, sont extraits par la pompe P. Dans ce but, la pompe porte un joint plat, auquel l'ampoule K peut être fixée et lequel est isolé par le robinet 18, alors que la pompe est hors du service. Le robinet 16 remplace la soupape à mercure, le robinet 19 sert à l'évacuation de l'espace nuisible, compris entre l'ampoule et la pompe P. Les gaz extraits sont recueillis dans la burette H munie d'un tube manométrique I. L'évacuation de ces tubes se fait à travers 21. Le robinet 22 diminue l'espace à évacuer au cours de certaines opérations.

La pression résiduelle est mesurée à la jauge J, isolée par le robinet 25.

Les manipulations du mercure dans différentes parties de l'appareillage se font à l'aide des récipients L, N, Q, R, S, à travers les robinets 24, 25, 26, 27, 28. Les quatre premiers sont maniés à la main, étant reliés à l'appareil par des caoutchoucs à vide. Les bulles d'air entraînées sont alors recueillies par des purgeurs. Le maniement du mercure dans le récipient S se fait en l'évacuant à travers 29.

Cet appareillage paraît être compliqué, mais, une fois monté, il a servi à toutes les études, sans aucune modification. Voici la preuve que présente la commodité de son emploi. Les premières mesures H_2 S, séries I et II, datent de juillet 1915. Les mesures suivantes, ammoniacque, séries I et II, de février 1914. La méthode mise au point, les mesures se succèdent rapidement; NH_3 , séries III et IV, mars 1914; N_2O , séries I et II, avril 1914, H_2 S, série III, et NH_3 , série V, juin 1914; N_2O , séries III et IV, juillet 1914. Le même dispositif peut être appliqué à plusieurs autres recherches.

Dans les paragraphes suivants, seront décrits quelques détails de l'appareillage.

§ 2. — *Volumètre auxiliaire.* — Ce volumètre est constitué d'un ballon ordinaire, muni d'un bon robinet. Sa capacité est déterminée par pesée avec de l'eau à 0°; elle est trouvée égale à 55,24 cc.

La canalisation entre le volumètre et les ballons à réaction constitue un espace nuisible, dont le volume doit être déterminé avec une approximation grossière. Cet espace est jaugé à l'air, à l'aide de la loi de Mariotte. Dans ce but, on renferme un peu d'air dans la jauge J, on le laisse répandre dans la canalisation complètement vidée, et l'on fait de nouveau une lecture à la jauge. Ainsi, on a trouvé un volume égal à 25 cc.

§ 5. — *Ballons à réactions.* — Dans la plupart des cas, j'ai eu recours à deux séries de mesures parallèles. J'ai choisi des ballons à capacité voisine

de 40 cc., ce qui rend les opérations de l'évacuation très faciles. D'autre part, l'emploi des ballons de cette capacité permet d'utiliser environ 50 % de l'énergie des rayonnements sous une pression voisine de 2 atm. Sous pression atmosphérique, le même % ne serait utilisé que dans un ballon de capacité supérieure à 500 cc. On voit aisément l'avantage que présente le maniement à des légères surpressions.

Le ballon est représenté sur la figure 2. Il est fait

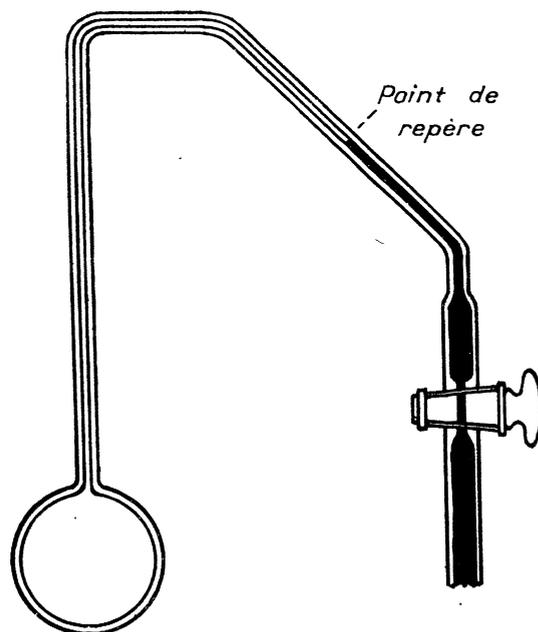


Fig. 2.

sur commande par un bon souffleur. Il est en verre épais, de 2,5 mm., environ, afin de pouvoir supporter des pressions élevées. Le robinet de communication est couvert d'une couche de mercure jusqu'au trait de repère, ainsi on évite le contact entre la graisse et l'émanation tant que cette dernière n'est pas condensée par le froid. Le robinet est choisi soigneusement, afin qu'il ne soit obstrué par la graisse ou des gouttelettes de mercure adhérentes. Un robinet à tige assez large (5 mm. environ), portant un bouchon percé d'un canal de 2 mm., bien ajusté contre les orifices rétrécis de la tige, m'a donné toute satisfaction. Le tube de communication, entre la partie sphérique et le trait de repère, constitue un espace nuisible, car la moitié de son volume échappe au refroidissement et l'effet du rayonnement de l'émanation qu'il contient ne peut être estimé exactement. C'est pourquoi j'ai choisi un tube capillaire, dont le volume est environ de 2 % du volume total du ballon. Ainsi la proportion de l'émanation qu'il contient est faible, et son effet supprimé, en majeure partie, par les parois, peut être considéré comme négligeable.

La quantité de l'émanation, contenue dans l'espace nuisible, doit donc être retranchée de la quantité totale, déterminée par le rayonnement γ . C'est pourquoi le ballon est soumis au double calibrage, l'un, du volume total, l'autre, de la partie sphérique. Pour la même raison, le passage de la partie sphérique à la partie capillaire est très accentué, et le calibrage est fait au mercure.

Les données de calibrage, relatives à différents ballons jaugés, sont réunies dans le tableau suivant :

Ballons	Volume total cc.	Espace nuisible cc	Espace nuisible pour 100	Rayon R
A	41,00	0,72	1,76	2,126
B	45,59	0,67	1,54	2,170
C	45,56	1,07	2,47	2,160
D	14,27	0,74	5,2	1,48
E	16,77	0,76	4,5	1,56

Les deux ballons D et E n'ont servi qu'à des expériences de contrôle.

§ 3. — Pompe à extraction et burette à mesure.

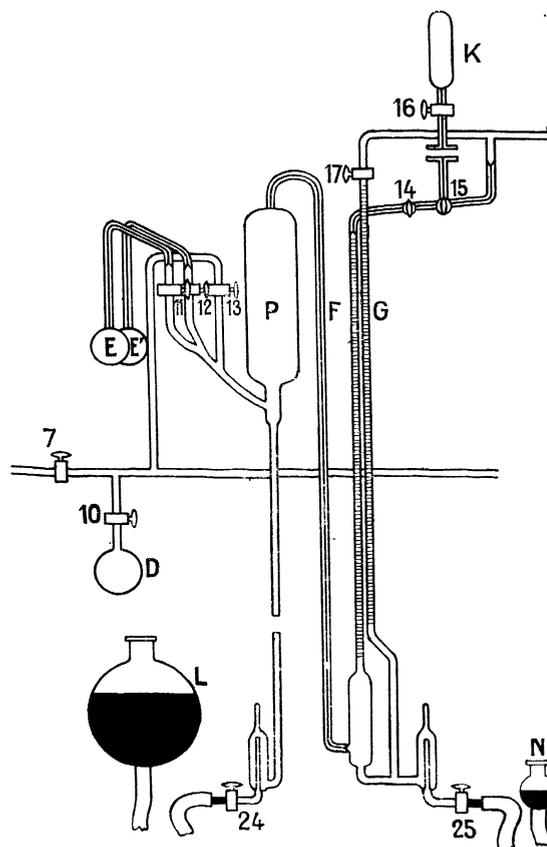


Fig. 5.

— Cet appareillage est montré séparément sur le dessin 5. La pompe à mercure est un modèle simple, maniée à la main. Son volume est de 400 cc.

La présence des robinets 11 et 12 m'a permis de supprimer la soupape à mercure; la possibilité de manœuvrer avec des gaz purs et secs rend l'emploi des desséchants inutile. L'échappement des gaz recueillis se fait par un capillaire portant 1 mm de diamètre.

La burette à mesure est constituée par un tube en verre portant 5,5 mm de diamètre et 50 cm de hauteur, chargé dans la partie inférieure. La tige principale est divisée en mm linéaires et non en cc. Elle est calibrée de 5 cm en 5 cm de longueur; l'exactitude du calibrage correspond à une exactitude de lecture de 0,1 mm linéaire. Son volume total correspond à 11,549 cc.

En vue des faibles quantités de gaz extraits, on a l'avantage de faire les mesures sous pression réduite. Le tube manométrique, adopté dans ce but, porte des divisions en mm. Les divisions des deux tubes correspondant au même niveau, sont déterminées à plusieurs reprises en faisant le vide dans les deux branches et en y déplaçant le mercure.

§ 4. — Appareillage à analyse chimique. — L'ampoule à analyse chimique est représentée sur la figure 4. Sa longueur est de 15 cm, son diamètre varie de 10 à 15 cm. L'appareil à extraction et à mesure des gaz non absorbés par le traitement chimique est représenté sur la figure 4. Il est inutile de le reproduire sur un dessin spécial, puisqu'il est analogue, en somme, à l'appareillage de la figure 5, avec la différence que le volume de la pompe est de 250 cc, et le diamètre des deux tubes divisés est de 4 mm. Le volume de la burette est de 5,491 cc. Toutes les parties de l'appareil sont lavées avant d'être montées, par du mélange chromique, acide nitrique et eau, jamais à l'alcool ou à l'éther.

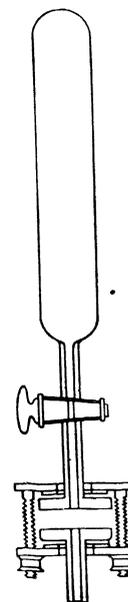


Fig. 4.

CHAP. IV. — Marche de l'expérience.

§ 1. — Évacuation de l'appareil et introduction de mercure. — Les opérations doivent être faites avec un soin particulier. L'état du mercure avant le caractère d'une recherche est...

ent... à a... pressio... ionner... tion est... destine au rempliss... doublement... à l'acide nitrique et dis... introduc...

tion du mercure se fait en l'amenant à l'ébullition, dans l'appareillage même. les corps des pompes et les tubes divisés y compris. En abaissant le mercure dans les pompes jusqu'à la partie inférieure du corps principal, on pouvait toujours observer, le lendemain, une distillation abondante de gouttelettes de mercure sur toute la longueur de la paroi, tournée vers la fenêtre.

§ 2. — *Préparation et purification des gaz.* — Il est nécessaire, pour cette recherche, de n'employer que des gaz très purs, de 0,01 pour 100 au moins, l'effet chimique produit ne dépassant, dans

H_2SO_4 en solution sur $NaHCO_3$. Lavé à l'eau, à H_2SO_4 , sublimé 4 fois.

Les gaz purifiés sont conservés dans deux ballons de deux litres chacun (Dessin 1, B), sous pression de 2 atm. environ.

§ 5. — *Prise et mesure de l'émanation.* — Cette opération est courante au laboratoire de Mme Curie. Elle est maintes fois décrite dans des périodiques. Il suffit d'indiquer, par exemple, l'article de M. Lind sur la formation d'ozone, en ce qui concerne les détails de cette opération. Je me contente donc de reproduire le dessin d'appareillage fig. 5 et indiquer quelques modifications en détails.

L'emploi de l'émanation mélangée au gaz rend sa purification par évacuation à froid inutile; j'ai préféré n'avoir recours qu'à la purification chimique et l'introduire avec un peu de gaz neutre, azote ou hydrogène, afin d'assurer une distribution uniforme entre les deux ballons.

On commence par détacher les ballons soudés à l'appareil de mesure. On remplit au préalable la pompe P (Dess. 1) et les tubes à mesures avec du mercure, afin d'empêcher l'entrée de l'air humide dans l'appareil. On soude les ballons à l'appareil de prise de l'émanation, on abaisse le mercure dans le tube U et on met l'appareil en relation avec une trompe à mercure par intermédiaire du rob. 2. On chauffe les réactifs chimiques, contenus en C, jusqu'à la fin du dégagement gazeux. Le vide amené à 0,001 mm, on remonte le mercure et l'on procède au transvasage et à la purification de l'émanation. Cette opération terminée, on introduit, dans le tube C, le gaz inerte à travers un robinet non montré sur le dessin et on abaisse le mercure dans le tube U'. en ouvrant ainsi la communication avec les ballons.

C'est le seul moment où l'émanation se trouve en contact avec la graisse.

On refoule le reste de l'émanation à travers les réactifs chimiques et le tube U', dont la branche gauche est capillaire, la branche droite constituée d'un tube ordinaire. On ferme les robinets, tant que le mercure arrive aux traits de repère. On sépare les ballons l'un de l'autre et l'on procède à la mesure par le rayonnement γ .

Cette mesure, également courante au laboratoire de Mme Curie, se fait à l'aide d'un grand condensateur

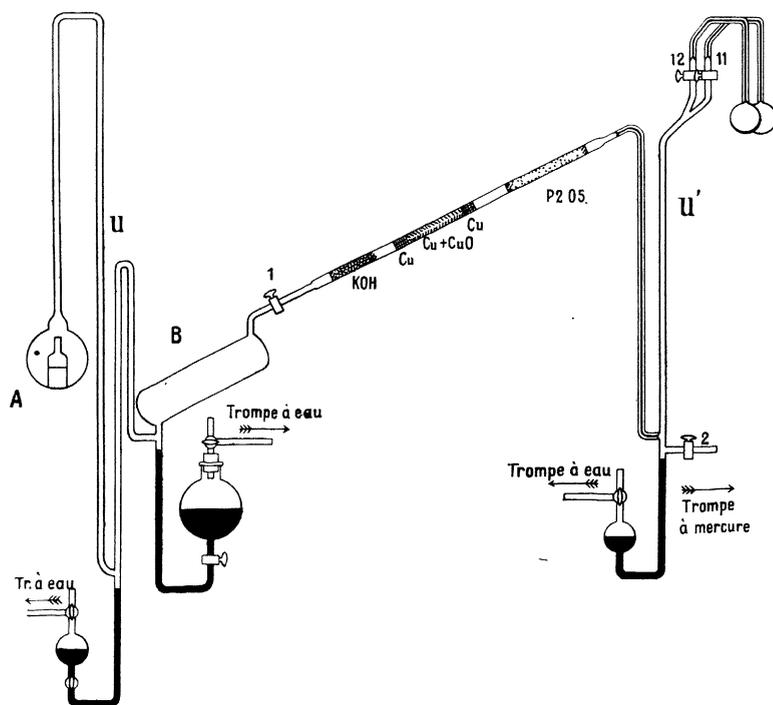


Fig. 5.

quelques expériences, que 0,5 pour 100 du volume total. Cependant, les procédés de préparation et purification des gaz ne seront décrits que très brièvement; je n'avais qu'à reproduire exactement les nombreuses recherches de l'école physicochimique genevoise.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer précipité, lavé à l'eau, à la solution de baryte saturée au préalable, séché par $CaCl_2$ et P_2O_5 distillé 4 fois:

2° *Ammoniaque.* — Obtenu en chauffant CaO avec NH_4Cl exempt de bases organiques, séché par KOH , par BaO et le Na métallique. Distillé 4 fois:

3° *Protoxyde d'azote.* — Obtenu par action du sulfate d'hydroxylamine sur le nitrate de sodium. Lavé à la sol. de KOH , par H_2SO_4 , et séché par P_2O_5 . Bleuâtre au début, le gaz condensé est devenu incolore après deux distillations. Distillé, en tout, 4 fois:

4° *Acide carbonique.* — Obtenu par action de

à plateaux, et d'un quartz piezo-électrique. Comme étalon de comparaison, je me suis servi d'un tube contenant une quantité de sel correspondant à 56,0 mg. $\text{Ra Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, soit à 19,52 mg. de Ra métallique.

Durant la mesure de son rayonnement, l'étalon était placé sur une plaque en verre soutenue par des bouchons. Ainsi, le centre du ballon et le tube à Ra étaient situés à la même hauteur, et leurs rayonnements traversaient environ la même masse de matière. Comme résultat, j'ai pris la moyenne de plusieurs lectures, dont l'écart extrême était de 0,2 sec., soit de 5 pour 100.

§ 4. — *Mesure et introduction du gaz à étudier.* — On soude les appareils à leurs places et on évacue l'espace intermédiaire, en abaissant, en même temps, le mercure dans la pompe P, ceci pour éviter une projection à travers 15. Cette manœuvre est assez délicate, cependant, j'ai pu toujours éviter la projection du mercure aussi bien que l'entrée d'air par suite d'un abaissement trop rapide.

Alors que le vide complet est atteint, on ferme 15 et on lit la pression atmosphérique au manomètre M. On remplit, à la pression voulue, le volumètre D, entouré de glace fondante¹. La lecture faite, on fait de nouveau le vide complet dans tout l'appareil, sauf le volumètre même. Alors, on plonge dans un vase Dewar contenant de l'air liquide le ballon E. On attend quelques minutes, on ouvre le ballon et on abaisse le mercure, dans la branche latérale de la pompe de façon à assurer la communication avec le reste de l'appareil. A ce moment, tous les robinets de la partie de l'appareillage, destinée à la mesure proprement dite, sont fermés, sauf 11. On ouvre, alors, le robinet du volumètre et puis, lentement, le robinet 15.

Le gaz se condense dans le ballon à réaction au fur et à mesure qu'il traverse le robinet 15. On rince, de temps en temps, l'espace nuisible, en recueillant toujours le gaz en E.

La condensation complète ne se produit pas encore, étant empêchée par des traces de gaz étrangers, introduits avec l'émanation; pourtant, on peut amener la pression à 2-4 mm., estimés d'après les niveaux du mercure dans la pompe et dans le tube latéral. On procède alors à l'extraction des gaz permanents.

Dans ce but, on remonte le mercure aussi haut que possible, on ferme le robinet du ballon et on enlève le vase Dewar. Tant que la totalité de la matière condensée passe à l'état de vapeur, on la recondense de nouveau, en refroidissant d'abord le fond du ballon, et, seulement après, le ballon tout entier. *En mal-*

geant cette précaution, on risque l'émanation en proportion notable au cours des opérations suivantes. Une minute après, on ouvre le ballon et on extrait les gaz permanents en 4 à 6 coups de pompe P. On ouvre 15. La condensation terminée, on mesure à la jauge la pression résiduelle. On amène le mercure au niveau du repère, on ferme le robinet et on note le temps de la fin de l'opération, diminuée d'un quart d'heure. On enlève le Dewar et on réchauffe le ballon rapidement. On procède, par une voie absolument pareille, au remplissage de l'autre ballon.

§ 5. — *Mesure de l'effet chimique.* — Dans toutes les expériences, l'intervalle entre deux mesures n'était pas inférieur à 15 heures. La mesure était faite de façon suivante. On refroidit le ballon, en prenant des précautions sus-indiquées, on ouvre le robinet, on abaisse le mercure dans la burette jaugée, et on recueille la totalité du gaz en 5 à 6 coups de pompe. On ramène le mercure dans le ballon jusqu'au trait de repère, on ferme le robinet, on note le temps et on réchauffe le ballon. La quantité des gaz extraits est déterminée à plusieurs reprises, en faisant monter le mercure le long des tubes à mesure, et en notant chaque fois la température. L'écart maximum entre les volumes, réduits à 760 mm. et 0°, est, pour la plupart, inférieur à 0,5 pour 100; rarement, il atteint 1 pour 100.

En ce qui concerne les erreurs systématiques, en-tachant le procédé employé, leur nombre est réduit à deux. Ou bien, une certaine quantité de gaz liquéfiable échappe à la condensation, ou bien, une certaine quantité de gaz permanent est emprisonnée dans le gaz condensé.

Il faut remarquer, que la tension de tous les gaz étudiés est pratiquement nulle à la température de l'air liquide, ainsi, dans toutes les mesures, j'ai réussi à faire un vide complet au-dessus du gaz condensé. En ce qui concerne la seconde cause d'erreur, j'ai procédé, maintes fois, à la reprise de refroidissement et l'extraction du gaz, aussitôt la mesure terminée. La quantité de gaz extrait cette fois était très faible, ne dépassant pas 1 pour 100 de la quantité totale de gaz extrait.

Dans le cas où les mesures suivantes devaient être effectuées, sous pression supérieure, on mesurait d'avance, dans le volumètre, la quantité de gaz à étudier. La mesure terminée, on peut mesurer la pression résiduelle dans le ballon rapidement et on enlève le vase Dewar.

En ce qui concerne les précautions chimiques des gaz extraits, ceux-ci seront décrits dans des chapitres de chaque étude particulière.

En terminant ce chapitre, il me semble utile de re-

1. Au cas, où la pression du gaz de l'appareil n'est pas suffisante, on en condense au préalable dans le vase A'.

Hydrogène sulfuré : Série III. mesure 1.

Ballon A. Volume total : 41,00 cc., espace nuisible 0,72 cc. 1,76 pour 100.

1. Quantité d'émanation présente :

a) Activité spontanée de l'appareil :

$$P = 50 \text{ gr.}, t = 54 \text{ sec.}, i = \frac{P}{t} = 0,0021 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$$

b) Courant d'étalonnage :

$P = 2 \text{ Kgr.}, t = 15,8 \text{ sec.}, 15,6 \text{ sec.}, 15,6 \text{ sec.}, 15,6 \text{ sec.},$ moyenne 15,68 sec., $i = 0,1276 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$, corrigé

$$= 0,1255 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$$

c) Courant dû à l'émanation :

$P = 4 \text{ Kgr.}, t = 7,8, 7,8, 7,8 \text{ sec.},$ moyenne 7,80 sec., $i = 0,515 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$, corr. = 0,511.

Courant dû à l'émanation, en curies :

$$\frac{0,511}{0,1255} \times 0,1952 = 0,0786.$$

L'expérience étant commencée, 41 h. 50 m. après, il en reste $0,0786 \times 0,7506 = 0,0574$.

Quantité contenue dans l'espace nuisible = $0,0574 \times 0,0176 = 0,0010$.

Quantité initiale Q_0 , toute correction faite

$$= 0,0574 - 0,0010 = 0,0564.$$

2. Quantité de gaz introduit :

PRESSIION ATMOSPHÉRIQUE. SURPRESSION DU GAZ.

Branche gauche 910,0 ^{mm}	Branche droite 658,0 ^{mm}
— droite 152,0	— gauche 291,5
758,0 ^{mm}	566,5 ^{mm}

Pression du gaz dans le volumètre

$$758,0 + 566,5 = 1124,5.$$

Pression résiduelle = 0,52 mm. Correction

$$= \frac{55 + 25}{55} = 0,5 \text{ mm.}$$

Pression du gaz corrigée = 1124 mm.

Volume total condensé dans le ballon à réaction et réduit à 760 mm.

$$55,24 \frac{1124}{760} = 81,70 \text{ cc.}$$

3. Quantité de gaz H_2 extrait, la mesure terminée.

a) Volume 11,35 pression 580,0 $pV = 4315$,

b) Volume 10,00 pression 429,9 $pV = 4299$.

Moyenne, $pV = 4506$ à 18,9°.

Volume v' , à 0° et 760 mm = 5,500 cc.

Volume du gaz resté = $81,70 - 5,50 = 76,40 \text{ cc.}$

Pression initiale p_1 , à 0° = $\frac{81,70}{41,00} = 1,995 \text{ atm.}$

Pression finale, p_2 , à 0° = $\frac{76,40}{41,00} = 1,865 \text{ atm.}$

Moyenne, p , à 0° = 1,928 atm.

4. Durée de la mesure en heures = 24,55 heures.

La proportion de l'émanation détruite $e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}$ est égale, entre $t_1 = 0$ et $t_2 = 24, 55$, à 0,1665 (tables des const. Rad.).

La constante de la réaction $K Q_0 / \lambda$, calculée d'après l'équation $\frac{dv'}{dt} = K Q_0 e^{-\lambda t}$ est égale à

$$\frac{v'}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}} = \frac{5,500}{0,1665} = 51,88.$$

A suivre.

[Manuscrit reçu le 1^{er} Juillet 1919].