

MÉMOIRES ORIGINAUX

Action de l'émanation du radium
sur les solutions des sels de cuivre,

Par Mme CURIE et Mlle GLEDITSCH

[Faculté des Sciences de Paris. Laboratoire de physique.]

MM. Ramsay et Cameron ont annoncé, il y a un an, dans diverses publications, qu'ils avaient observé la production de métaux alcalins et de lithium dans les solutions de sels de cuivre soumises à l'action de l'émanation du radium. Ils ont conclu qu'en présence de l'émanation le métal cuivre éprouve une *dégradation* en éléments de la même famille et de poids atomique inférieur : potassium, sodium, lithium².

Ces résultats importants ont vivement attiré l'attention et il paraissait désirable de les reproduire dans les laboratoires qui possèdent une quantité suffisante de radium.

Voici en quoi consiste l'expérience :

Une solution de sel de cuivre (sulfate ou azotate) est placée dans un petit ballon de verre dans lequel on introduit une forte quantité d'émanation qu'on laisse s'y détruire spontanément. Ensuite on sépare le cuivre; la solution restante est évaporée à sec, et l'on examine le résidu. Les mêmes opérations sont effectuées avec une solution du même sel de cuivre qui n'a pas subi l'action de l'émanation. Les expériences ont été répétées plusieurs fois. Le résidu consiste surtout en sel de sodium (avec un peu de K et de Ca); dans les quatre expériences décrites, où l'on a fait agir l'émanation, la présence du lithium est observée à l'aide du spectroscope; dans les expériences témoins, le résidu est notablement inférieur, et l'on ne constate pas la présence de lithium. MM. Ramsay et Cameron ont fait un essai de détermination de la quantité de lithium observée, et ils indiquent la présence d'environ 0^{mg},00017 de lithium dans le résidu qui pèse 1^{mg},67 pour 0^g,27 de cuivre employé (0^g,815 d'azotate de cuivre), tandis que dans l'expérience témoin correspondante le résidu est seulement de 0^{mg},79⁵.

1. Note présentée à l'Académie des sciences de Paris le 10 août 1908.

2. *Nature*, juillet 1907. — *Chem. Soc.*, septembre 1907. — *Comptes rendus*, 1908. — *Archives de Genève*, avril 1908. — *Le Radium*, 1907.

3. Cette quantité de lithium métallique ne correspond pas à

Nous avons cherché à reproduire l'expérience dans des conditions de sécurité aussi grandes que possible. L'expérience est, en effet, délicate et comporte plusieurs causes d'erreur dont la principale est l'emploi d'un vase de verre, ainsi que M. Ramsay l'a fait remarquer lui-même.

Nos expériences préliminaires ont montré qu'il est extrêmement difficile d'avoir des produits chimiques exempts de lithium.

On en trouve dans l'eau distillée, dans presque tous les réactifs; si un réactif n'en contient pas et qu'on le laisse séjourner dans un vase de verre, il en contient des traces après quelque temps. L'expérience suivante a été faite : l'eau qui a été distillée dans un alambic en platine et conservée dans une bouteille de platine ne laisse aucun résidu visible après évaporation de 250^{cm}³ dans une capsule de platine, et la dernière goutte résultant de la concentration ne donne pas le spectre du lithium. Mais si de l'eau obtenue de la même manière est conservée dans un flacon de verre pendant 24 heures, on peut constater après évaporation l'existence d'un petit résidu constitué principalement par un sel de sodium, mais contenant aussi une trace de lithium.

Il nous a paru indispensable de remplacer le verre par une autre matière. Nous avons constaté qu'il était également dangereux d'employer le quartz, matière que M. Ramsay emploie actuellement, parce que les vases de quartz du commerce contiennent du lithium. Nous avons traité par de l'acide fluorhydrique exempt de lithium un débris d'une capsule de quartz opaque et un morceau d'un tube de quartz transparent; dans le résidu, on pouvait constater la présence de lithium en proportion notable; le quartz transparent en contient bien plus que le quartz opaque. Nous avons alors pris la décision d'employer des vases de platine.

L'appareil qui nous a servi se compose d'un réci-

la teneur indiquée par le mélange de sels de sodium et de lithium qui a servi pour la comparaison, et il doit y avoir une erreur de rédaction que nous n'avons pas pu préciser.

pient cylindrique en platine placé horizontalement, ayant 7^{cm},5 de longueur, 1^{cm},5 de diamètre extérieur; ce récipient porte à une extrémité un petit tube de platine vertical, par lequel on peut introduire la solution. Le petit tube reçoit un couvercle de platine qui protège la solution, mais ne constitue pas une fermeture étanche. Un tube de verre est soudé extérieurement sur le tube de platine; il est muni d'une tubulure latérale à robinet. La solution est introduite dans l'appareil au moyen d'un siphon de platine; elle est retirée par le même procédé et ne se trouve à aucun moment en contact avec le verre de l'appareil.

L'eau et les acides nécessaires pour l'expérience ont été redistillés dans un alambic de platine et conservés dans des bouteilles de platine; nous avons constaté en effet que tous ces réactifs contenaient du lithium, surtout l'acide sulfurique. Après le traitement de purification, on ne pouvait plus constater la présence du lithium dans le résidu d'évaporation de 80^{cm³} d'acide azotique, de 25^{cm³} d'acide sulfurique, de 25^{cm³} d'acide fluorhydrique et de 250^{cm³} d'eau.

Ainsi que M. Ramsay l'a fait remarquer, les sels de cuivre purs du commerce contiennent des quantités notables de lithium.

Nous avons essayé différents procédés de purification : précipitation répétée par l'hydrogène sulfuré, dépôt de cuivre par l'électrolyse, cristallisation fractionnée; nous avons finalement employé du sulfate de cuivre qui avait subi un grand nombre de cristallisations dans une capsule de platine, la dissolution étant chaque fois faite avec de l'eau pure. Ce traitement est d'abord très efficace, mais il est au contraire très difficile, sinon impossible, d'enlever les dernières traces de lithium. Quand la purification a été arrêtée, on pouvait avec beaucoup de peine découvrir le lithium dans le résidu de traitement de 50 gr. de cuivre, mais on ne pouvait plus du tout constater sa présence dans le résidu de traitement de 2 gr. de sel.

L'émanation était fournie par une solution qui contenait 0^g,19 de radium (0^g,25 RaCl²). Elle était d'abord condensée dans un serpentín plongé dans l'air liquide, puis aspirée dans l'appareil d'expérience. Pour connaître avec certitude la quantité d'émanation introduite, nous mesurons le rayonnement pénétrant de l'appareil par comparaison avec celui d'une ampoule contenant une quantité de radium connue. Pour cette mesure, on employait un condensateur à plateaux de grandes dimensions spécialement construit.

Deux expériences en tout point analogues ont été effectuées. On introduisait dans l'appareil environ 7^{cm³} de solution de sulfate de cuivre pur; ce liquide présentait une grande surface libre relativement à son volume. On fermait l'appareil à la lampe. L'émanation était introduite à plusieurs reprises; pour assurer sa dissolution, on agitait la solution en inclinant

l'appareil placé dans la glace fondante; cette opération était renouvelée fréquemment. Les poids de métal cuivre employés étaient 0^g,26 et 0^g,14. La quantité d'émanation introduite en tout était mesurée dans les deux cas par l'émanation saturée de 0^g,37 de radium; la quantité d'émanation qui s'était effectivement détruite dans l'appareil était un peu inférieure; elle était mesurée par l'émanation saturée de 0^g,27 Ra. Quand l'expérience est considérée comme terminée, on transporte la solution de l'appareil d'expérience dans un creuset de platine, et on l'additionne de quelques gouttes d'acide azotique. Dans ce même creuset, on introduit une électrode de platine sur laquelle on fait déposer le cuivre. La solution privée de cuivre est évaporée à sec dans le creuset et chauffée juste assez pour chasser l'acide sulfurique; le résidu est dissous dans quelques gouttes d'eau et traité par l'hydrogène sulfuré pour enlever les traces de cuivre encore présentes. Le liquide, filtré à l'aide d'un petit entonnoir de platine, est recueilli sur un couvercle de platine de poids connu et évaporé à sec à température très modérée. Le résidu très faible est pesé.

On soumet au même traitement 7^{cm³} d'une solution de sulfate de cuivre pur qui n'a pas subi l'action de l'émanation. Les résidus finalement obtenus sont examinés au spectroscope. Leurs poids étaient 0^g,0004 et 0^g,0005 pour les expériences directes et 0^g,0005 et 0^g,0002 pour les expériences témoins.

On peut remarquer que la quantité de cuivre employée est voisine de celle employée par M. Ramsay. La quantité d'émanation utilisée est aussi approximativement la même (1^{mm³},85 d'émanation suivant la base d'évaluation de M. Ramsay). Toutefois le résidu finalement obtenu est beaucoup plus faible.

L'examen spectroscopique a montré que ce résidu contient principalement du sodium et un peu de potassium; la présence de lithium n'a pas pu être constatée. Une expérience faite avec des mélanges de sulfates de sodium et de lithium a montré qu'on peut encore, bien qu'avec peine, constater la présence de la raie rouge du lithium avec un mélange qui contient 10 000 parties de SO⁴Na² pour une partie de SO⁴Li², et qu'il est facile de voir cette même raie avec un mélange contenant 5 000 parties SO⁴Na² pour une partie SO⁴Li². Par suite, la quantité de métal lithium qui pouvait être présente était inférieure à 0^{mg},6.10⁻⁵.

Avec les mêmes quantités de cuivre et d'émanation MM. Ramsay et Cameron indiquent la présence de 1^{mg},7.10⁻⁴ de lithium. Si par suite d'une erreur de rédaction, ce chiffre représente du chlorure de lithium, la quantité de métal lithium serait encore égale à 5^{mg},10⁻⁵.

Le résidu que nous obtenons est dans tous les cas beaucoup plus faible que celui obtenu par MM. Ramsay et Cameron, et ceci résulte probablement de la

suppression de l'emploi du verre. La différence des poids des résidus obtenus par nous dans les expériences directes et dans les expériences témoins est très faible ($0^{\text{mg}},1$ à $0^{\text{mg}},3$); elle s'explique probablement par le fait que, dans l'expérience faite avec l'émanation, la rentrée de celle-ci peut amener l'introduction de traces de matières étrangères. Dans l'expérience la plus complète de MM. Ramsay et Cameron cette même différence est $0^{\text{mg}},88$ et nous pensons qu'elle peut être attribuée à l'attaque plus énergique du verre par la solution en présence de l'émanation.

L'expérience de contrôle suivante a été faite :

Dans une solution de sulfate de cuivre contenant $0^{\text{g}},27$ de cuivre, nous avons introduit une quantité de

sulfate de lithium correspondant à $1^{\text{mg}},7.10^{-4}$ de LiCl; cette solution a ensuite été traitée de la même manière que dans les expériences précédemment décrites. Avec le résidu finalement obtenu, il était très facile d'apercevoir la raie rouge du lithium, ce qui prouve que le lithium n'a pas été perdu au cours du traitement.

En résumé, nous pouvons dire que nous n'avons pas réussi à confirmer les expériences de MM. Ramsay et Cameron. Il nous est évidemment impossible d'affirmer qu'il ne s'est formé dans l'expérience aucune trace de sodium ou lithium; nous pensons toutefois que le fait de la formation de ces éléments ne peut pas être considéré comme établi.

[20 août 1908.]

Absorption de la lumière et phénomènes magnéto-optiques dans les sels de terres rares aux températures de liquéfaction et de solidification de l'hydrogène

Par Jean BECQUEREL et H. KAMERLINGH ONNES

[Laboratoire de physique de l'Université de Leyde.]

§ 1. *Avant-propos.* — L'un de nous¹ a précédemment étudié les phénomènes magnéto-optiques dans divers composés de terres rares, ainsi que l'influence des variations de température sur l'absorption : ces recherches ont permis d'acquies des données nouvelles sur la nature, les mouvements, le nombre des électrons qui produisent l'absorption sélective : ces résultats obtenus à la température de l'air liquide ont montré quel intérêt s'attache à l'optique des basses températures. L'agitation thermique des molécules et les chocs qui en sont la conséquence sont, en effet, des causes de perturbation des mouvements intratomiques : aussi, pour étudier dans des conditions favorables les vibrations produites et entretenues par la lumière, est-il fort important de réduire par le refroidissement les mouvements thermiques.

Il était donc nécessaire de poursuivre les recherches jusqu'aux températures que l'on peut obtenir au moyen de l'hydrogène liquide, températures qui semblent particulièrement aptes² à révéler les actions s'exerçant entre la matière pondérable et les électrons.

1. Jean BECQUEREL. *Le Radium*, 4, n° 2, p. 49; n° 3, p. 107; n° 9, p. 328; n° 11, p. 383, 1907; 5, n° 1, p. 5, 1908

2. H. KAMERLINGH ONNES. The importance of accurate measurements at very low temperatures. *Comm. phys. lab. Leiden*, suppl. n° 9, p. 25, sqq., 1904.

Le spectrographe qui avait été employé, à Paris, au laboratoire de physique du Muséum, a été transporté au laboratoire cryogène de l'Université de Leyde. Avec cet appareil, dont la description a été précédemment donnée¹, nous avons obtenu environ trois cents clichés représentant les divers phénomènes observés. L'étude détaillée de ces photographies sera assez longue, et nous nous bornerons pour l'instant, à donner un premier aperçu de l'ensemble des phénomènes et à indiquer les faits nouveaux qui, à première vue, frappent l'attention.

§ 2. *Dispositif.* — Le dispositif expérimental est le même pour l'étude de l'absorption avec ou sans champ magnétique. Les lames cristallines, enchâssées et maintenues avec de la cire dans une petite lame de platine a_1 (a_2 , a_3 fig. 3^a et fig. 3^b) à l'extrémité d'une tige de verre a_4 , sont placées à l'intérieur d'un tube à enceinte de vide non argenté b (fig. 2, fig. 3^a). Ce tube, dans lequel on verse de l'hydrogène liquide, est entouré d'un autre tube c , à double paroi, renfermant de l'air liquide, et il s'appuie sur ce second tube par l'intermédiaire de trois pièces de liège b_3 . L'ensemble des deux tubes possède une partie étroite qui pénètre entre les pôles, distants de 8 millimètres,

1. *Le Radium*, 4, p. 49 et p. 331.