

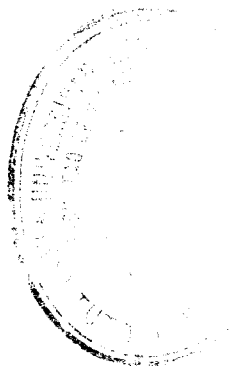
RECUEIL DES CONFÉRENCES-RAPPORTS
DE DOCUMENTATION
SUR LA PHYSIQUE

Volume 9.

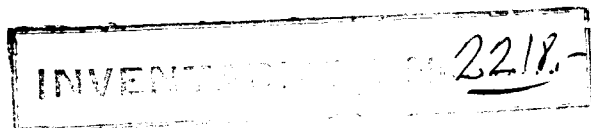
2^e Série. — Conférences 1, 2, 3

Madame Pierre CURIE

*Professeur
à la Faculté des Sciences de Paris*



L'ISOTOPIE
ET LES
ÉLÉMENTS ISOTOPES



ÉDITÉ PAR LA SOCIÉTÉ "JOURNAL DE PHYSIQUE"

DÉPOSITAIRE :

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, PARIS (V^e)

1924

✓



L'ISOTOPIE
ET
LES ÉLÉMENTS ISOTOPES

1780

LE JOURNAL DE PHYSIQUE & LE RADIUM

Publication de la Société française de Physique
réunissant

JOURNAL DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

FONDÉ EN 1872, PAR CH. D'ALMEIDA

LE RADIUM

(RADIOACTIVITÉ, RADIATIONS, IONISATION)

FONDÉ EN 1904, PAR JACQUES DANNE

REVUE MENSUELLE

ABONNEMENTS D'UN AN : France, 65 fr.; Étranger, 80 fr.

(Pour l'année 1920, de juillet à décembre, les 6 numéros : France, 30 fr.; Étranger, 40 fr.)

LE NUMÉRO (64 à 96 pages), 8 francs

RÉDACTION : 10, RUE VAUQUELIN, PARIS (V^e).

ADMINISTRATION : 12, PLACE DE LABORDE, PARIS (VIII^e).

Avant la guerre, les physiciens disposaient, en France, de deux organes, intermédiaires, au point de vue de l'étendue et de la rapidité des publications, entre les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, d'une part, et les *Annales de Physique*, d'autre part. C'étaient le *Journal de Physique théorique et appliquée*, fondé en 1872 par J.-Ch. D'ALMEIDA, et le *Radium*, fondé par Jacques DANNE en 1914, ce dernier plus particulièrement consacré à la radioactivité et à l'étude des radiations.

La guerre vint paralyser le développement de ces publications; malgré tous les efforts de MM. E. Bouty et Amédée Guillet, le *Journal de Physique théorique et appliquée* ne put paraître que d'une façon irrégulière pendant ses dernières années. Quant à la revue le *Radium*, elle ne put reprendre sa publication qu'en 1919.

En juillet 1920, à la suite d'une entente patronnée par la Société française de Physique, paraissait sous le nom de le *Journal de Physique et le Radium*, une publication mensuelle résultant de la fusion du *Journal de Physique théorique et appliquée* et de la revue le *Radium*.

RÉDACTION ET ADMINISTRATION

Directeur scientifique : M. P. LANGEVIN, professeur au Collège de France.

Directeur administratif : M. J. BLONDIN, professeur au Lycée Rollin, directeur de la *Revue générale de l'Électricité*.

Secrétaire de la Rédaction : M. L. BRILLOUIN, agrégé de l'Université, docteur ès sciences.

Comité de Direction : MM. P. LANGEVIN, Léon BLOCH, G. DANNE, A. GUILLET.

Commission de Rédaction : MM. H. ABRAHAM, Léon BLOCH, J. BLONDIN, E. BOUTY, M. BRILLOUIN, M. DE BROGLIE, A. COTTON, M^{me} P. CURIE, MM. G. DANNE, G. DARZENS, L. DUNOYER, Ch. FABRY, Ch.-Ed. GUILLAUME, A. GUILLET, P. LANGEVIN, Ch. MAURAIN, J. PERRIN, RUTHERFORD, P. WEISS.

Collaborateurs pour les Analyses : MM. AUBERT, BANCELIN, BARTOSZEWSKI, BAUER, BOLL, BOSLER, L. DE BROGLIE, BRUHAT, BRUNINGHAUS, CABANNES, CANAC, CHEVALLIER, CLERC, COURTINES, CROZE, DARBORD, DAUVILLIER, DÉJARDIN, DUCLAUX, FOCH, FOEX, FORTRAT, FOURNEAU, FRIC, P. GIRARD, P. DE LA GORCE, GUTTON, HENRIOT, HOLLARD, HOLWECK, P. JOB, JOUAUST, LABROUSTE, LEROLAND, LEVAILLANT, LUGOL, MARCELIN, MAUGUIN, MERCIER, PAUTHENIER, REBOUL, RIBAUD, ROSSIGNOL, SALLES, SAPHORES, SÈVE, SOURY, TOURNIER, TOUVY, VILLEY, VIMEUX, WOLFERS, WOURTZEL, WURMSER.

CONFÉRENCES-RAPPORTS

de documentation

SUR LA PHYSIQUE

Organisées avec le patronage du Collège de France, du Muséum d'Histoire naturelle, de la Faculté des Sciences de Paris, de la Direction des Recherches et Inventions, de l'Institut d'Optique, de la Société française de Physique, de la Société de Chimie-Physique, de la Société française des Électriciens, de la Société de Navigation aérienne.

Les Conférences-Rapports ont pour but de donner des exposés critiques, détaillés, des travaux modernes sur les questions les plus importantes de la *Physique* et des Sciences connexes : Chimie-Physique, Radioactivité, Astro-Physique, Électrotechnique et leurs applications.

Chaque question fait l'objet de plusieurs conférences et d'un Rapport correspondant. Les conférences sont publiques. Elles sont destinées aux scientifiques, aux techniciens et aux étudiants désireux de se mettre au courant des recherches récentes ainsi qu'à toutes les personnes s'intéressant à la Physique.

Chaque Rapport est publié en un volume contenant l'exposé des conférences, avec des développements supplémentaires et une documentation théorique et expérimentale aussi étendue que possible.

L'ensemble des différents volumes constitue un Recueil vendu par abonnement. Chaque volume est aussi vendu séparément.

L'organisation et la publication des Conférences-Rapports sont placées sous la direction d'un *Comité scientifique* ainsi constitué :

Président : M. Marcel BRILLOUIN, membre de l'Institut, professeur au Collège de France.

Membres : M^{me} P. CURIE, membre de l'Académie de Médecine, professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

MM. ABRAHAM, professeur à la Faculté des Sciences de Paris ; J. BECQUEREL, professeur au Muséum d'Histoire naturelle ; COPAUX, professeur à l'école de Physique et de Chimie ; COTTON, professeur à la Faculté des Sciences de Paris ; DARZENS, professeur à l'École polytechnique ; A. DEBIERNE, chargé de conférences à la Faculté des Sciences de Paris ; MAURICE DE BROGLIE ; DE GRAMONT DE GUICHE ; DUNOYER, secrétaire général de la Société Française de Physique ; FABRY, professeur à la Faculté des Sciences de Paris ; MAURICE LEBLANC fils, secrétaire général de la Société française des Électriciens ; P. LANGEVIN, professeur au Collège de France ; CH. MARIE, secrétaire général de la Société de Chimie-Physique ; MAURAIN, professeur à la Faculté des Sciences de Paris ; J. PERRIN, professeur à la Faculté des Sciences de Paris ; RATEAU, membre de l'Institut.

Pour tous les renseignements sur l'organisation et la rédaction des Conférences-Rapports, s'adresser à M. A. Debierne, Institut du Radium, 1, rue Pierre-Curie, 5^e. Le Recueil des Conférences-Rapports est édité par la Société *Journal de Physique*.

Conférences-Rapports de Documentation sur la Physique

PREMIÈRE SÉRIE

ENTIÈREMENT PARUS

Volume	1	Les Rayons X , par M. MAURICE DE BROGLIE.....	15 francs
—	2	La Théorie des Quanta et l'Atome de Bohr , par M. LÉON BRILLOUIN	15 —
—	3	L'Arc Électrique , par M. MAURICE LEBLANC fils	10 —
—	4	Les Phénomènes thermioniques , par M. EUGÈNE BLOCH, maître de Conférences à la Sorbonne.....	10 —
—	5	La Lampe à trois Électrodes , par M. G. GUTTON, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy (2 ^e éd.)..	20 —
—	6	La Structure des Cristaux , par les Rayons X, par M. G. MAUGUIN, professeur à la Sorbonne	20 —
—	7	La Technique du Vide , par M. L. DUNOYER, maître de Conférences à la Sorbonne.....	15 —
—	8	L'Évolution des Étoiles , par M. JEAN BOSLER, direc- teur de l'Observatoire de Marseille.....	10 —

Souscription à la première série :

80 francs pour la France et 90 francs pour l'Étranger.

DEUXIÈME SÉRIE

VOLUMES PARUS

Volume	9	<i>L'Isotopie et les Éléments isotopes</i> , par M ^{me} PIERRE CURIE, professeur à la Sorbonne.....	22 fr. 50
—	10	<i>La Technique des Rayons X</i> , par M. A. DAUVILLIER, docteur ès sciences.....	22 fr. 50

LES VOLUMES A PARAÎTRE SONT COMPRIS DANS LA LISTE SUIVANTE :

Les Spectres d'absorption et de fluorescence, par M. VICTOR HENRI,
professeur à l'Université de Zurich.

Ionisation et Résonance des Gaz et des Vapeurs, par M. LÉON BLOCH,
docteur ès-sciences, préparateur à la Sorbonne.

La Dissociation électrolytique, par M. EDMOND BAUER, professeur à la
Faculté des Sciences de Strasbourg.

Le Calcul tensoriel et ses Applications, par M. P. LANGEVIN, professeur
au Collège de France.

Principes généraux et état actuel de la T. S. F., par M. ABRAHAM, professeur
à la Sorbonne.

Concentration des Ions H (pH) Applications, par M. H. MOUTON, maître
de Conférences à la Sorbonne.

De la Lumière aux Rayons X, par M. HOLWECK, chef de travaux de
physique à la Faculté des Sciences de Paris.

Structure des Spectres, par M. F. CROZE, professeur à la Faculté des
Sciences de Nancy.

*Abonnement à la 2^e série qui comprendra 6 ou 7 volumes
formant un ensemble de 1.000 à 1.200 pages :*

100 francs pour la France et 120 francs pour l'Étranger.

L'ISOTOPIE ET LES ÉLÉMENTS ISOTOPES

INTRODUCTION

Ce petit volume a pour objet de représenter aussi complètement que possible la naissance et l'évolution de la notion aujourd'hui fondamentale de l'isotopie ainsi que l'exposé de quelques problèmes qui se rattachent à cette notion. L'isotopie ayant été tout d'abord reconnue chez les radioéléments, a pu être étudiée dans des conditions qui ne sont pas en général réalisées chez des éléments ordinaires, car les radioéléments isotopes peuvent, dans bien des cas, être obtenus indépendamment par filiation, alors que les mélanges isotopiques d'éléments ordinaires ont une composition constante que des expériences laborieuses sont à peine parvenues à modifier. Ce n'est donc pas seulement un intérêt historique qui s'attache à l'étude de l'isotopie sur les radioéléments ; on doit penser, au contraire, que cette étude a été extrêmement efficace pour faire réaliser la nature du problème dans toute sa netteté. C'est pourquoi il m'a paru utile de donner la documentation qui établit par quelles méthodes nous pouvons, malgré leur dilution extrême, connaître les radioéléments et dégager d'une manière tout à fait précise le type chimique représenté par chacun d'eux. La chimie et l'électrochimie des radioéléments aboutissent à la notion d'isotopie comme conséquence nécessaire ; la chimie des éléments ordinaires par contre, ne laisse pas entrevoir cette conséquence, et c'est seulement l'ensemble des travaux sur les rayons positifs qui en a fait reconnaître la généralité.

Ce double exemple est particulièrement frappant pour démontrer l'efficacité des méthodes de la physique pour les progrès de la chimie.

La première partie de cet ouvrage est ainsi consacrée aux radioéléments tandis que la deuxième traite des recherches sur les rayons positifs comprenant les travaux de J. J. Thomson et d'Aston pour l'exposé desquels j'ai utilisé principalement les ouvrages écrits par ces auteurs. Dans la troisième partie j'ai réuni nos connaissances actuelles encore très restreintes sur la structure des atomes et sur les relations générales qui semblent se dégager à ce point de vue. Dans la quatrième partie sont décrits les essais de séparation des éléments isotopes non radioactifs et les résultats obtenus; cette partie comprend aussi quelques considérations théoriques relatives à cette question.

PREMIÈRE PARTIE

LES RADIOÉLÉMENTS

CHAPITRE PREMIER

LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1. Les expressions *isotopie* et *isotopes* ont été introduites dans la science par F. Soddy. Ce savant désigna en 1914 comme isotopes les éléments qui, différant par leurs poids atomiques, occupent cependant une seule et même place dans le tableau de classification périodique des éléments [1]. La formation étymologique du mot « isotope » correspond précisément à cette signification.

La notion de l'isotopie se trouve ainsi intimement liée à celle de la classification des éléments chimiques symbolisée par le tableau bien connu de Mendeleeff. Les travaux de ce savant ainsi que ceux de L. Meyer, ont mis en évidence vers 1870 une régularité fondamentale dans les propriétés des éléments chimiques; *ces propriétés sont des fonctions périodiques du poids atomique*. En portant en abscisses celui-ci, et en ordonnées le volume atomique (quotient du poids atomique par la densité à l'état solide), ou la compressibilité à l'état solide, on obtient une courbe ondulée (fig. 1) offrant une série de maxima caractérisés qui correspondent aux métaux alcalins (1).

En utilisant la chaleur de formation des oxydes et des chlorures, on obtient un résultat très analogue. En utilisant la température de fusion

(1) La courbe ici représentée a été construite en portant les nombres atomiques m en abscisse et le quotient du nombre atomique par la densité, en ordonnée [2].

TABLEAU I

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII
1 H 1,008								
2 He 4,00	Li 3 6,94	4 Be 9,1	5 B 10,9	6 C 12,00	7 Az 14,01	8 O 16,00	9 F 19,0	
10 Ne 20,2	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 26,96	14 Si 28,3	15 P 31,04	16 S 32,06	17 Cl 35,46	
18 A 39,9	19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 45,1	22 Ti 48,1	23 Va 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84
	27 Cu 63,57	28 Zn 65,37	29 Ga 70,10	30 Ge 72,5	31 As 74,96	32 Se 79,2	33 Br 79,92	
36 Kr 82,02	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Yt 89,33	40 Zr 90,6	41 Nb 93,1	42 Mo 96,0	43	44 Ru 101,7
	45 Ag 107,88	46 Cd 112,40	47 In 114,8	48 Sn 118,7	49 Sb 120,2	50 Te 127,5	51 I 126,92	52 Rh 102,9
	53 Cs 132,81	54 Ba 137,37	55 La 139,0	56 Ce 140,25	57 Pr 140,6	58 Nd 144,3	59 Sm 150,4	60 Eu 152
66 Ds 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tu 168,5	70 Yb 173,5	71 Lu 175,0	72 Ct ?	73 Ta 181,5	74 W 184,0
	75 Au 197,2	76 Hg 200,6	77 Tl 204,0	78 Pb 207,2	79 Bi 209,0	80 Po 210	81 Os 190,9	82 Ir 193,1
	83 EmRa 222	84 Ra 226	85 Ac 226?	86 Th 232,1	87 Pa 230?	88 U 238,2	89 Pt 195,2	

absolue, on obtient une courbe dont les minima correspondent aux métaux alcalins. Le même caractère de périodicité apparaît plus ou moins nettement dans diverses autres propriétés, en particulier, dans la valence. Conformément à ce caractère, les éléments peuvent être disposés en un tableau qui met en évidence le retour périodique d'une certaine valence.

Le tableau I représente la classification périodique sous sa forme la

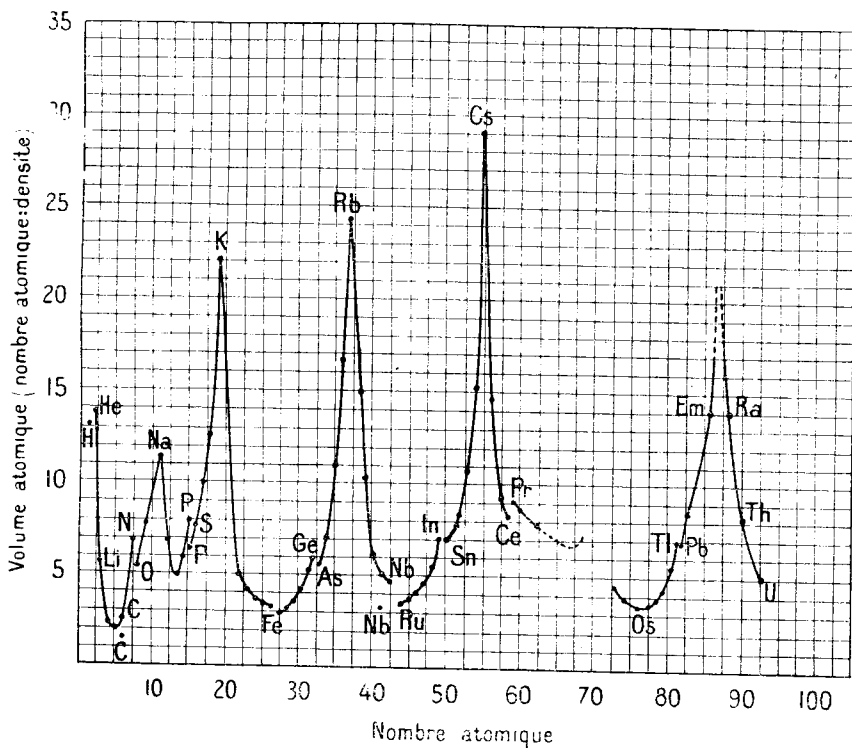


Fig. 1.

plus connue. Dans ce tableau, les éléments sont disposés, par ordre de poids atomique croissant, en plusieurs rangées superposées, formant 8 colonnes numérotées de 0 à VII. Dans chaque colonne se trouvent réunis les éléments de même valence et de nature chimique analogue.

L'hydrogène et l'hélium forment la *première période*. Les 8 éléments du lithium au néon, forment la *deuxième période*; les 8 éléments suivants, du sodium à l'argon, la *troisième période*, offrant une correspondance très satisfaisante avec la deuxième. Les conditions consécutives sont moins simples; les premiers termes de la *quatrième période*, le potassium et le calcium, sont

encore en harmonie étroite avec leurs homologues des périodes précédentes ; mais l'analogie s'atténue pour les termes suivants ; de plus, à la suite de Mn, nous voyons apparaître non point un gaz inerte, mais le groupe des trois métaux : fer, nickel, cobalt, que l'on a placé dans une colonne supplémentaire VIII ; le caractère périodique réapparaît dans toute sa netteté avec l'arsenic, le sélénium et le brome suivi par le gaz inerte krypton ; il est clair que l'ensemble des éléments du potassium au krypton forme une seule période de 18 éléments ou *quatrième période (longue)*. De même, les éléments du rubidium au xénon forment la *cinquième période (longue)* de 18 éléments, comprenant, dans la colonne supplémentaire le groupe Ru, Rh, Pd. La *sixième période (longue)* qui débute d'une manière normale avec le césium, aboutit avec le lanthane au groupe des terres rares, lesquelles se présentent avec des caractères chimiques voisins. La modification du type chimique réapparaît avec le tantale ; cependant on rencontre encore un groupe de trois éléments Os, Ir, Pt dans la colonne supplémentaire, et c'est seulement après la rangée suivante que se termine cette longue *sixième période* de 32 éléments, dont le dernier terme se trouve être un gaz radioactif. La *septième période* ne contient que des radioéléments, parmi lesquels l'uranium et le thorium étaient connus avant la découverte de la radioactivité ; elle doit être considérée comme incomplète, s'arrêtant à son sixième terme, l'uranium, puisque l'on ne connaît pas d'élément de poids atomique supérieur.

En dehors des complications introduites par le groupe des terres rares et par les trois groupes (ou *pléiades*) de la colonne supplémentaire, le classement périodique offre quelques autres difficultés. Signalons tout d'abord les deux interversions bien connues ; le potassium a dû être placé après l'argon et l'iode à la suite du tellure, contrairement à l'ordre des poids atomiques, — et cela pour tenir compte des analogies chimiques. Nous verrons que la difficulté afférente à ces cas a été levée de la plus heureuse manière.

Une autre difficulté consiste dans la définition exacte de la valence. On sait que celle-ci n'est pas une propriété fixe de l'élément chimique. Il a été trouvé opportun de prendre comme valence de classement la *valence positive maximum* ; ainsi le chlore est placé dans la colonne VII, car il peut former le composé Cl^2O^7 avec l'oxygène qui, en ce cas, est bivalent. Le soufre est bivalent dans H^2S , mais sa valence de classement est 6, conformément à la constitution du composé SO^3 . On peut remarquer que la valence positive ne dépasse pas 7, et que l'on nomme *valence négative* le complément de la valence positive à 8. Ainsi le chlore a une valence négative égale à 1, et c'est avec celle-ci qu'il intervient, en général, dans ses combinaisons avec les métaux.

Le groupe des terres rares, ainsi que les groupes (ou pléiades) de la colonne supplémentaire, apparaissent comme une perturbation de l'harmonie du classement. Les véritables points de repère de celui-ci sont les gaz rares dits inertes auxquels on attribue la valence 0, car ils n'entrent pas en combinaison. Les éléments voisins de ces gaz ont des propriétés chimiques franchement définies ; les éléments qui en sont éloignés s'adaptent moins bien à une classification précise, et la complication qui en résulte est particulièrement sensible pour les éléments à poids atomique élevé.

Malgré ces imperfections, le classement périodique a été une conquête scientifique extrêmement importante et féconde. Il met en lumière la parenté qui existe entre les éléments chimiques et qui est nécessairement déterminée par des lois générales et fondamentales, concernant la structure de la matière. Ce classement est donc en liaison intime avec le grand problème qui, depuis la création de la chimie, n'a cessé de préoccuper les chimistes.

Le tableau périodique des éléments, établi à l'origine, contenait un certain nombre de places vides dont plusieurs ont été remplies dans la suite par des éléments nouvellement découverts (scandium, gallium, germanium, radium et autres radioéléments, etc.).

L'intuition si juste qui a conduit à établir la classification périodique, il y a déjà plus de 50 ans, n'a pu, cependant, subir dès cette époque, l'évolution qui lui était réservée. Son essor a été arrêté par le manque des moyens d'action nécessaires. Il a fallu que des découvertes nouvelles viennent provoquer une révolution scientifique, et que des techniques nouvelles résultant de ces découvertes viennent se mettre au service de l'analyse chimique et la douer d'une puissance imprévue.

La découverte de la radioactivité, suivant de près celle des rayons Röntgen ou rayons X, a permis de trouver un grand nombre d'éléments nouveaux subissant des transformations spontanées. L'existence de ces éléments semblait une menace à la généralité du classement. Cependant, la technique de la radiochimie a permis d'aplanir la difficulté, de prouver que tous les radioéléments trouvent leur place dans la classification et d'établir la notion fondamentale de l'isotopie qui consiste à admettre que le type chimique d'un élément est déterminé, non par la valeur de son poids atomique, mais bien par la place occupée dans le Tableau. De plus, les lois qui président aux transformations radioactives ont jeté une vive lumière sur le sens profond de la classification périodique, jusque là complètement obscur, et ont permis de reprendre, sur une base solide, des considérations jusque là purement spéculatives sur la structure des atomes.

D'autre part, les recherches sur les rayons X et les rayons positifs ont

élargi et complété la notion de l'isotopie dans toute sa généralité et ont définitivement dépossédé le poids atomique du rôle qui lui était assigné dans le système périodique. La place occupée dans ce système a été rattachée, au contraire, à une grandeur physique d'importance plus fondamentale : la charge positive du *noyau*, partie centrale de l'atome.

La classification périodique ainsi généralisée avec une interprétation nouvelle nous ramène à la conception de l'unité de la matière, idée grandiose, aussi ancienne que la théorie atomique, mais réfutée en apparence par les déterminations très précises des poids atomiques, auxquels la chimie accordait une signification simple dont ils sont dépourvus.

CHAPITRE II

LES RADIOÉLÉMENTS ET LEURS TRANSFORMATIONS

2. La découverte de la radioactivité et des radioéléments nouveaux. Théorie des transformations. — La découverte de la radioactivité date de 1896, année où Henri Becquerel observa l'émission spontanée de rayons par l'uranium et ses composés [3]. Deux années plus tard fut observée une propriété analogue des composés de thorium [4] et les expressions : *radioactivité* et *substances radioactives* furent introduites dans la science.

L'étude du rayonnement des composés d'urane et de thorium ayant montré que *la radioactivité est une propriété atomique de la matière* (M. Curie), [4], l'observation d'activités particulièrement élevées de certains minéraux conduisit à la découverte d'éléments radioactifs nouveaux par *une nouvelle méthode d'analyse chimique basée sur la radioactivité*. Cette méthode, établie par P. et M. Curie suppose que les radioéléments ont des propriétés chimiques définies, grâce auxquelles ils peuvent être séparés, leur rayonnement intervenant uniquement comme indicateur très sensible de leur présence. L'application de ce principe eut pour résultat la découverte des radioéléments nouveaux *polonium* et *radium* [5-7] puis celle de l'*actinium* [6] et d'un grand nombre d'autres substances décrites dans les traités de radioactivité. A l'exception du radium, aucun de ces corps nouveaux n'a été isolé à l'état pur en quantités accessibles aux balances d'analyse chimique. Les raisons qui s'y opposent résident principalement dans ce fait que la concentration dans les minerais est, pour la plupart de ces corps, considérablement plus petite que celle du radium (laquelle, cependant, n'atteint pas le millionième). Cette dilution extrême est étroitement liée au mécanisme des transformations radioactives subies par tous les radioéléments.

Conformément à ce mécanisme, synthétisé par la *théorie des transformations radioactives* de Rutherford et Soddy [8] chaque radioélément se

détruit spontanément, suivant une loi exponentielle de la forme :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

où N_0 et N sont les nombres d'atomes de la substance considérée aux temps 0 et t , tandis que λ est une constante caractéristique, nommée *constante radioactive*.

Bien que les différents atomes d'une substance radioactive simple puissent exister pendant des temps très variables, la *vie moyenne* θ d'un grand nombre d'atomes de cette espèce a cependant une valeur parfaitement définie $\theta = \frac{1}{\lambda}$. Au lieu de la vie moyenne θ , on utilise souvent une autre constante T qui lui est proportionnelle : c'est le temps nécessaire pour qu'une quantité quelconque de la substance considérée diminue de la moitié de sa valeur. Ce temps se nomme *période*. La vie moyenne et la période peuvent prendre des valeurs extrêmement différentes comme ordre de grandeur. La plus courte des périodes mesurées est 0,002 seconde (actinium A). Les périodes les plus longues dont la connaissance approximative résulte de données indirectes, mais méritant confiance, sont celles de l'uranium et du thorium (de l'ordre de 10^9 et 10^{10} ans).

La période d'une substance joue au point de vue pratique un rôle très important, et même à certains points de vue décisif. C'est elle qui détermine pour nous la possibilité de séparer une substance radioactive à l'état pur en quantité suffisante pour l'observation du spectre et la détermination du poids atomique. Une substance telle que l'uranium est pratiquement invariable et forme la majeure partie de certains minéraux. Mais les substances qui dérivent de l'uranium par transformation radioactive ont des périodes plus courtes et, conformément à la théorie, se trouvent présentes dans le même minerai en proportion pratiquement constante, proportionnelle à la période, la destruction spontanée étant compensée par la production continue à partir de la substance mère. La plupart des corps radioactifs nouveaux ne sont présents dans les minerais d'uranium et de thorium qu'en proportion minime. De plus, quand la substance recherchée est séparée de la substance mère, la destruction n'est plus compensée par la production et la quantité diminue d'autant plus vite que la période est plus courte. Ainsi, quand la période descend au-dessous d'une certaine valeur, les difficultés de l'extraction et de la purification de la substance deviennent insurmontables. Ces difficultés varient, d'ailleurs, avec les propriétés chimiques de la substance.

Les corps radioactifs de longue période sont l'uranium, le thorium, l'ionium, le protactinium, l'actinium et, dans une moindre mesure, le radium D, le mésothorium, le radiothorium, le polonium. La grandeur de la période n'apparaît pas jusqu'à présent comme liée à la nature chimique de l'élément et ne peut, actuellement au moins, être utilisée pour expliquer les analogies chimiques.

Il existe trois gaz radioactifs qui ont reçu le nom d'*émanations* et qui sont produits par le radium, le thorium et l'actinium (1); on peut les séparer de ces corps par simple aspiration du gaz qui les entoure. Cette circonstance a grandement facilité leur étude, bien que leurs périodes ne soient pas longues. Les émanations sont considérées comme des gaz inertes, car on n'a pu les faire entrer en combinaison chimique. Elles se condensent à la température de l'air liquide, et ce phénomène est utilisé pour leur purification. Celle-ci a été réalisée pour l'émanation du radium dont la période est de 3,85 jours, tandis que les périodes des deux autres émanations sont de 54 secondes et 3,9 secondes seulement.

L'apparition de gaz radioactifs dans la série des transformations du radium, du thorium et de l'actinium marque une sorte de coupure de grande importance pratique. Ces gaz pouvant être facilement extraits des substances mères, les produits solides de leur destruction spontanée peuvent être recueillis à volonté sur des parois solides qui se trouvent en contact avec eux, exactement comme cela arriverait pour des poussières ou des gouttelettes ténues, en suspension dans un gaz. L'ensemble des produits de transformation d'une émanation constitue ce qu'on nomme son *dépôt actif*; celui-ci est composé de plusieurs substances distinctes.

3. Familles de radioéléments. — Un mode de classement, particulièrement intéressant au point de vue de la théorie des transformations radioactives, consiste à grouper les éléments radioactifs en familles, par ordre de filiation. Ces familles sont au nombre de trois, les trois têtes de série étant l'uranium, le thorium et l'actinium. Il est cependant probable que le raccord de la famille de l'actinium avec celle de l'uranium ne manquera pas d'être réalisé, de même qu'il a déjà été établi que la famille du radium dérive de l'uranium. Les trois familles ont été représentées dans le Tableau II. Pour chaque corps, on a indiqué la valeur de la période ainsi que le mode de rayonnement α , β , et γ . Quand la période n'est connue qu'indirectement, le nombre est accompagné d'un point d'interrogation. Quand la

(1) La Commission Internationale des Tables Chimiques (1923) a proposé, pour les 3 émanations les noms : radon, thoron, actinon et les symboles, *Rn*, *Tn*, *An*.

TABLEAU II

<p>UrI 4,3. 10⁹ a. G de Ur ↓ α</p> <p>UrX₁ 23,8 j. " " Th ↓ β</p> <p>UrZ UrX₂ 1,15 m. " " Pa 6,7 h. ↓ β^γ</p> <p>UrII 10⁶ a. " " U^r ↓ α</p> <p>UrY Io 6,9. 10⁴ a. ? " Th 44,6 h. ↓ α</p> <p>Ra 1600 a. " " Ra ↓ α₁^β</p> <p>EmRa 3,85 j. " " EmRa ↓ α</p> <p>RaA 3,0 m. " " Po ↓ α</p> <p>RaB 26,8 m. " " Pb ↓ β^γ</p> <p>RaC 19,5 m. " " Bi ↓ β^γ</p> <p>1,4 m. RaC^{''} RaC' 10⁻⁶ sec? " " Po? G du ↓ α</p> <p>Rad 16,5 a. " " Pb ↓ β</p> <p>RaE 4,85 j. " " Bi ↓ β^γ</p> <p>Po 140 j. " " Po ↓ α</p> <p>Pb ?</p>	<p>Thorium ↓ α</p> <p>MthI ↓ ?</p> <p>MthII ↓ β^γ</p> <p>Rth ↓ α</p> <p>ThX ↓ α₁^β</p> <p>EmTh ↓ α</p> <p>ThA ↓ α</p> <p>ThB ↓ β</p> <p>ThC ↓ β</p> <p>3,1 m. ThC^{''} ThC' 10⁻¹¹ sec? G du ↓ α</p> <p>↓ β^γ ↓ ?</p>	<p>G du " Th</p> <p>" Ra</p> <p>" Ac</p> <p>" Th</p> <p>" Ra</p> <p>EmRa</p> <p>" Po</p> <p>" Pb</p> <p>" Bi</p> <p>" Po</p> <p>" Pb</p> <p>" Bi</p> <p>" Po</p> <p>" Po</p>	<p>Pa 1,2.10⁴ a. ↓ α</p> <p>Ac 20 a. ↓ ?</p> <p>RaAc 18,9 j. ↓ α₁^β</p> <p>AcX 1,2 j. ↓ α</p> <p>EmAc 3,9 sec. ↓ α</p> <p>AcA 0,002 sec. ↓ α</p> <p>AcB 36,1 m. ↓ β</p> <p>AcC 2,15 m. α ↓ β</p> <p>4,7 m. AcC^{''} AcC' 5.10⁻³ s. G du ↓ α</p> <p>↓ β^γ</p>	<p>G du " Pa</p> <p>" Ac</p> <p>" Th</p> <p>" Ra</p> <p>EmRa</p> <p>" Po</p> <p>" Pb</p> <p>" Bi</p> <p>" Po</p> <p>Famille Actinium</p>
<p>Famille Uranium-Radium</p>	<p>Famille Thorium</p>	<p>Famille Actinium</p>	<p>Famille Actinium</p>	

transformation est multiple, ainsi que cela a lieu dans quelques cas, l'indication du rayonnement caractéristique est donnée séparément pour chaque branche.

L'examen du Tableau fait ressortir l'analogie profonde qui existe dans la succession des transformations pour les trois familles. A partir du terme gazeux on voit le même mode d'évolution à quatre termes se répéter trois fois, les termes qui se correspondent étant caractérisés par des rayons de même espèce, bien que les périodes soient différentes.

Cette analogie de rayonnement répond à une analogie dans la transformation de l'atome. Une émission de rayons α consiste en une expulsion violente d'un atome d'hélium, accompagnée du recul de l'atome restant, lequel, en ce cas, acquiert une énergie cinétique suffisante pour pouvoir être recueilli à une certaine distance de la source, si la projection a lieu dans le vide (rayons a); la masse atomique de cet atome résultant est inférieure de quatre unités à celle de l'atome qui a subi la transformation ($\text{He} = 4,0$). On peut recueillir l'hélium produit sous forme de rayons α et mesurer son volume.

L'émission de rayons β consiste en une expulsion d'électrons qui n'entraîne pas pour l'atome un changement de masse appréciable. Cependant les propriétés de celui-ci se trouvent profondément modifiées.

Entre les termes qui précèdent les émanations, on aperçoit également des analogies, mais la correspondance n'est pas parfaite. Aux termes Ra C, Th C, Ac C, une bifurcation se produit, la transformation ayant lieu pour ces corps de deux manières différentes. D'autres bifurcations ont lieu pour les transformations de UX₁ et UII.

L'expérience a montré que *les termes qui se correspondent par leur rayonnement ont aussi entre eux, comme les émanations, une analogie chimique* et doivent être considérés comme faisant partie d'un même groupe chimique.

4. Le noyau d'hélium et l'électron sont des éléments de structure du noyau.

— La relation très particulière de l'hélium avec les radioéléments conduit à penser que l'atome d'hélium est un sous-atome dont sont formés les éléments. Dans l'ancienne hypothèse de Prout ce rôle appartenait aux atomes d'hydrogène dont on n'a encore constaté l'émission dans aucune transformation radioactive. Si, cependant nous admettons comme un fait expérimental que des atomes ou noyaux d'hélium sont des éléments de structure des atomes en général, il en sera nécessairement de même pour

les atomes ou noyaux d'hydrogène, car sans le secours de cette unité plus petite on ne pourrait obtenir tous les poids atomiques. Comme la transformation radioactive porte sur le *noyau* de l'atome, c'est ce noyau même qui doit être construit à l'aide de noyaux d'hydrogène et d'hélium.

L'émission de rayons β apporte de même la preuve que le noyau contient des électrons ; car si le départ d'un électron détermine la transformation radioactive de l'atome, cet électron doit provenir du noyau et non de l'enveloppe extérieure (1).

Les éléments de structure de l'atome seront examinés en détail dans le chapitre III.

(1) En me basant sur le caractère atomique des phénomènes radioactifs, j'ai admis, dès 1911, la présence dans les atomes de deux espèces d'électrons [9] : les électrons *périphériques*, qui interviennent dans les relations de l'atome avec l'extérieur et sont utilisés pour l'émission de rayonnement, pour la conduction électrique dans les métaux ou gaz ionisés et pour les échanges thermiques, et les électrons *essentiels* ayant une liaison beaucoup plus profonde et ne se manifestant que dans l'émission de rayons β . La différence fondamentale entre les deux catégories consiste en ceci qu'un atome peut perdre un ou plusieurs électrons périphériques sans changer de nature, tandis que l'émission d'un rayon β entraîne la transformation de l'édifice atomique. Les électrons essentiels ne peuvent donc venir que du noyau. Cette même manière de voir a été exprimée par d'autres auteurs (Soddy, Bohr [1], [9]).

CHAPITRE III

LA RADIOCHIMIE

5. Méthodes d'étude. Adsorption, entraînement, cristallisation, distillation, solubilité. — Examinons maintenant quelle est la source de nos renseignements sur la nature chimique des éléments radioactifs, et comment on a pu établir qu'à une position analogue dans la série des transformations radioactives correspond une analogie de propriétés chimiques.

Si l'on met à part l'uranium et le thorium dont l'étude chimique est antérieure à la découverte de la Radioactivité, on peut dire qu'en règle générale les éléments radioactifs ne peuvent être étudiés sans le secours des méthodes spéciales à cette science.

Une substance radioactive, présente en quantité trop faible pour être séparée et pesée, peut néanmoins posséder un rayonnement suffisamment intense pour être mesuré avec précision par une méthode électrométrique. Pour identifier une substance radioactive, on se base sur l'analyse de son rayonnement (rayons α simples ou complexes de divers parcours, rayons β et γ de diverses vitesses ou pouvoirs pénétrants), et sur la loi d'évolution de l'activité avec le temps. Ces deux modes de recherche convenablement appliqués conduisent à des résultats d'une sécurité et d'une régularité absolues ; ils permettent de décider si la substance est simple ou complexe. Pour une substance simple, le rayonnement est proportionnel à la quantité et peut servir à la mesurer ; il en est encore de même pour certaines substances complexes si les conditions de mesures ont été convenablement choisies. On a ainsi le moyen de suivre une trace infinitésimale de matière radioactive noyée au sein d'autre matière, — et cela est tellement vrai que certaines opérations sont plus faciles avec les corps radioactifs qu'avec les corps inactifs. Ainsi, il est beaucoup plus aisé de suivre les progrès de la diffusion d'un gaz radioactif le long d'un tube étroit que d'en faire autant pour un gaz ordinaire.

Les méthodes de mesures utilisées en radioactivité sont très sensibles, elles permettent de doser des quantités de radium de l'ordre, par exemple, de 10^{-10} g, ou des quantités d'émanation de l'ordre de 10^{-10} mm³. Pour les corps à vie moyenne très brève, la sensibilité est encore plus grande. On peut calculer qu'une quantité de radium C de l'ordre de 10^{-16} g. (soit environ 2 millions d'atomes de cette substance) produit dans un appareil de mesures un courant de l'ordre de 10^{-11} ampère, comparable à celui que l'on obtient avec un disque étalon à oxyde d'urane de dimensions ordinaires (quelques centimètres de diamètre).

Mais que doit-on penser des propriétés chimiques des corps radioactifs ? La recherche d'éléments radioactifs dans les minéraux, par les procédés de l'analyse chimique avec l'aide de la mesure du rayonnement, suppose implicitement que les propriétés chimiques de ces éléments sont définies et qu'elles ne peuvent faire défaut, ni en raison du caractère radioactif, ni en raison du faible degré de concentration.

L'histoire même de la découverte du radium est particulièrement instructive. Au cours du traitement de la pechblende ce corps se sépare avec le baryum de tous les autres éléments présents en grand nombre ; il ne se sépare ensuite du baryum que par des cristallisations ou précipitations fractionnées. On a pu en conclure [5] que le radium avait une parenté étroite avec le baryum, opinion absolument vérifiée par les travaux ultérieurs sur la séparation de sels de radium purs, sur la détermination du poids atomique du radium [7] [10] [11] et sur les propriétés de ce corps isolé à l'état métallique [12]. On a de plus trouvé que le spectre du radium est du même type que celui des métaux alcalinoterreux et que les sels de radium et de baryum sont isomorphes. Il est donc bien établi que l'on avait pu juger de la nature chimique d'un élément présent en proportion infinitésimale, d'après la manière dont cet élément se comportait en présence simultanée d'autres éléments variés.

On peut cependant affirmer que la quantité de radium qui se trouve dans les solutions de minerai d'urane est trop faible pour que ce corps considéré isolément puisse précipiter à l'état de sel insoluble. Les réactions du radium, se trouvent, dans le cas considéré, déterminées par la présence, en quantité suffisante, de l'élément baryum, de sorte qu'il y a *entraînement de radium par le baryum*. Il convient dès lors de se demander si une autre substance ne pourrait jouer le même rôle et induire l'expérimentateur en erreur. On connaît des exemples tels que l'entraînement de fer avec le sulfate de baryum ou l'entraînement de diverses matières par le charbon. Ces phénomènes sont désignés sous le nom d'*adsorption*, et l'on doit les distinguer de l'entraînement par réelle analogie chimique,

chez des substances susceptibles de cristalliser ensemble, en toute proportion, cette faculté pouvant aller jusqu'à l'isomorphisme complet.

L'adsorption est un effet de surface plus ou moins sélectif, déterminé par les forces de cohésion moléculaires et ayant une relation encore très imparfaitement connue avec les propriétés chimiques. On peut l'empêcher en adjoignant, à la substance présente à l'état de trace, une quantité suffisante de substance ayant avec elle une parenté chimique étroite, sur laquelle portera désormais l'entraînement. C'est ainsi que l'adsorption de l'uranium X_1 par le charbon est empêchée par l'addition de thorium, dont l'uranium X_1 partage les propriétés chimiques. Mais l'addition de thorium peut jouer le même rôle en ce qui concerne le cuivre qui subit aussi l'adsorption du charbon [13]. Celle-ci s'exerce même sur l'émanation du radium qui est un gaz inerte privé d'affinités chimiques.

C'est donc seulement par un ensemble d'expériences et essais variés qu'on peut se rendre compte des caractères chimiques des substances radioactives, par le seul usage des réactions chimiques. La tâche est d'autant plus aisée que les propriétés de l'élément considéré sont plus franches; elles n'ont pas prêté à équivoque dans le cas du radium. Dans d'autres cas les difficultés ont été plus grandes, par exemple pour le polonium et pour l'actinium.

Pour mettre en évidence la nature chimique d'un radioélément, on emploie principalement les méthodes suivantes :

1^o Le radioélément étant dissous en présence d'un élément chimique connu, on sépare celui-ci à l'état de précipité insoluble; la précipitation simultanée de l'élément radioactif est une présomption d'entraînement par parenté chimique.

2^o On effectue une cristallisation de la solution. La possibilité de former des cristaux mixtes est une indication de parenté chimique.

Ces méthodes ont été appliquées séparément à l'étude des radioéléments nouveaux, dans l'ordre de leur découverte. Elles ont aussi été systématisées par quelques savants, en vue d'énoncés généraux. Les résultats des opérations de précipitation ont été résumés des deux manières suivantes : (Fajans et Beer [14], Paneth et Horovitz [15]).

Un radioélément est précipité avec un élément ordinaire, si la précipitation a lieu dans les conditions où le radioélément serait précipité s'il était présent en quantité pondérable.

Un radioélément est précipité avec un sel, par entraînement ou adsorption, s'il forme avec l'anion une combinaison peu soluble dans le solvant considéré.

Ainsi le sulfate de radium précipite avec celui de baryum. Le Ra E précipite avec le plomb à l'état de carbonate, mais non à l'état de sulfate en présence d'acide sulfurique libre, — ce qui est conforme à la règle ci-dessus, puisque Ra E possède les propriétés du bismuth.

Les deux énoncés s'appuient évidemment sur l'ensemble des connaissances qui ont permis de fixer le caractère chimique des radioéléments et leur position dans le système périodique ; le deuxième énoncé fait appel à l'attraction qu'on suppose exister entre l'anion et le cation dans un sel solide peu soluble, grâce au lien de valence.

On peut cependant reprocher à ces énoncés un manque de généralité, tout au moins en ce qui concerne l'application aux éléments inactifs. En effet, la précipitation du fer avec le sulfate de baryum prouve qu'un élément peut être entraîné avec un sel peu soluble, alors que le sel qu'il forme avec l'anion est soluble. On peut citer, de même, l'entraînement de zinc et de gallium avec le sulfure d'arsenic précipité en solution acide.

Le comportement des radioéléments ne semble pas non plus nécessairement conforme aux règles ci-dessus. Ainsi le polonium est partiellement entraîné dans la précipitation du chlorure d'argent avec excès d'acide chlorhydrique, alors qu'il paraît certain, d'après la technique courante de sa préparation, que son chlorure est soluble en solution acide.

Les essais de cristallisation systématique de sels divers en présence de radioéléments (Strömholm et Svedberg), [16] ont montré que, dans bien des cas, le sel cristallise à l'état complètement inactif. Si les cristaux formés sont actifs, on trouve là une indication d'isomorphisme entre le radioélément qui s'y est fixé et un élément constitutif des cristaux. Ainsi l'actinium X et le thorium X cristallisent avec les sels de baryum et de plomb, mais non avec ceux de magnésium, de lanthane. Les indications de ce genre, sont particulièrement concluantes quand on opère avec des sels assez solubles dont une partie seulement est déposée à l'état de cristaux tandis qu'une partie reste en solution [16].

A côté des méthodes de séparation purement chimiques, on peut citer celles qui reposent sur la solubilité ou la volatilité des radioéléments. Le polonium, par exemple, peut être séparé et purifié par distillation [17]. Cette méthode est aussi employée pour la séparation, plus ou moins complète des constituants des dépôts actifs [18]. Pour ces derniers, on a aussi utilisé les différences de solubilité et de vitesse de dissolution [19] lesquelles dépendent d'ailleurs, pour les couches d'épaisseurs moléculaires, de la nature du support.

On a pu déterminer aussi avec une assez grande précision les coefficients de diffusion des trois émanations, leurs coefficients de solubilité dans

l'eau et divers liquides, leurs températures de condensation sur des parois froides. Pour le radon pur on a déterminé la courbe de pression de vapeur saturante.

6. Groupes chimiques de radioéléments. — L'application des méthodes d'analyse chimique à l'étude des radioéléments nouveaux, depuis la découverte des premiers d'entre eux jusque vers 1913, a conduit à reconnaître que quelques-uns de ces éléments représentent des types chimiques nouveaux, tandis que beaucoup d'autres se rattachent à des types chimiques antérieurement connus, dont ils possèdent toutes les propriétés. Les éléments à individualité chimique nouvelle qui sont venus occuper les places vides de la classification périodique sont au nombre de 5 : le radium, son émanation ou le radon, le polonium, l'actinium et le brevium ou $U X_2$ (ou bien le protactinium).

Le poids atomique du radium a été déterminé avec précision par les méthodes de chimie classiques, et son spectre est parfaitement connu. Pour le radon, obtenu à l'état pur, le poids atomique prévu par la théorie des transformations radioactives, a été confirmé par la mesure de la vitesse d'effusion et par des pesées directes [20] (voir p. 41); le spectre du radon a été l'objet de déterminations précises. Pour l'actinium on n'a obtenu ni le spectre ni le poids atomique; la place qu'on assigne à cet élément est fixée par une étude laborieuse de ses réactions chimiques (A. Debierne) [6]. Le polonium a été obtenu en quantités qui sont à la limite des possibilités de pesée (M. Curie et A. Debierne) [20]; on connaît, croyons-nous, quelques raies de son spectre; la place qu'on lui attribue est déterminée par ses propriétés chimiques. Le brevium a été découvert à la suite de recherches, motivées par l'application de la loi de déplacement de valence lors des transformations radioactives (voir p. 44), et par là est fixée sa place. Il ne saurait être question de l'isoler, sa période étant de 1,2 m. seulement, mais on peut le séparer, en l'entraînant avec du tantale, dont il est l'homologue supérieur (Russell, Fajans et Gohring) [21].

En dehors des radioéléments ci-dessus considérés, tous les autres ont manifesté des propriétés chimiques extrêmement voisines de celles d'autres éléments, soit antérieurement connus, soit nouveaux, contenus dans les deux dernières rangées du système périodique, depuis le thallium jusqu'à l'uranium, (thallium, plomb, bismuth, polonium, radon, radium, actinium, thorium, brevium, uranium). L'analogie des propriétés s'est montrée si étroite qu'elle laissait conclure à une véritable identité, suggérant la notion d'un *groupe d'éléments correspondant à un type chimique unique et occupant une seule place dans le système périodique*. Ainsi s'est trouvé résolu

le problème ardu et inquiétant du classement des radioéléments, tout en donnant naissance à la notion fondamentale d'isotopie.

Les opérations chimiques effectuées pour préciser la nature chimique d'un radioélément aboutissaient nécessairement à un effort pour le séparer de l'élément à qui il se trouvait, en dernier lieu, associé. C'est cette séparation qui n'a pas toujours été possible. Le radium a pu être séparé du baryum et le polonium du bismuth, mais le radium D n'a pu être séparé du plomb avec lequel il est extrait des minéraux. De même, le mésothorium, qui est extrait avec le radium de la monazite, ne peut en être séparé par des réactions chimiques, tandis que l'ionium et le radiothorium ne peuvent être séparés du thorium.

Les essais de séparation de ces groupes d'éléments ont été poursuivis sans succès dans plusieurs laboratoires de 1907 à 1910 par Boltwood, Keetman et Auer v. Welsbach pour l'ionium et le thorium, par Marckwald et Soddy pour le radium et le mésothorium, par Herszfeld et Szilard pour le radium D et le plomb, par Mac Coy et Ross pour le thorium et le radiothorium [22]. Les méthodes employées ont été : la cristallisation fractionnée, la précipitation, l'adsorption, la distillation, la diffusion, la dialyse, l'électrolyse, la sublimation, etc. Pour séparer le mésothorium du radium, Soddy effectua, en particulier, un grand nombre de cristallisations fractionnées de chlorure de baryum contenant les deux radioéléments dont chacun peut être aisément mesuré par ses propriétés radioactives.

Expliquons dans quelques cas, par quelles méthodes on a pu établir que la proportion de deux éléments isotopes restait invariable durant les essais de séparation :

Radium et mésothorium I. — Le radium peut être dosé indépendamment par la mesure de l'émanation dégagée en un temps connu. D'autre part, le rayonnement pénétrant d'un chlorure fraîchement précipité par HCl et rapidement séché est proportionnel au mésothorium I seul, car il est émis par le mésothorium II, à l'exclusion des dérivés du radium si l'opération a été bien conduite. Enfin le rayonnement γ de ce même sel, maintenu en vase clos pendant un mois, est dû par parties aux dérivés du radium et au mésothorium II accompagnant le mésothorium I. Pour contrôler la constance du rapport $\frac{\text{Ra}}{\text{Mth I}}$ il suffit d'associer deux des mesures ci-dessus indiquées.

Radium D et Plomb. — Le radium D ne donne pas de rayonnement appréciable, on le mesure généralement par son dérivé le radium E qui émet un rayonnement pénétrant. Cette mesure doit être faite quand l'équi-

libre radioactif est atteint, c'est-à-dire, un mois après toute opération chimique susceptible de troubler l'équilibre. Quand celui-ci est atteint, 2 parties d'un fractionnement correspondant à un même poids de matière, répartie sur une même surface, ont le même rayonnement pénétrant.

Ionium et thorium. — Quand l'activité de l'ionium est très grande par rapport à celle du thorium dans lequel il est contenu, il suffit de mesurer le rayonnement de l'ionium (rayons α) sous des conditions constantes de masse et de surface du mélange ; on constate qu'il n'est pas possible d'obtenir un enrichissement.

Pour les corps à vie relativement brève tels que les corps B, il se présente des difficultés résultant de la vitesse inégale de leur destruction dont il faut toujours tenir compte dans l'évaluation des intensités.

7. Radioéléments isotopes. Rôle du noyau atomique. — Se basant sur ces essais de séparations infructueux F. Soddy affirma dès 1910 [23] l'identité chimique des éléments dont on n'avait pas réussi à modifier la proportion relative. Il admit que, dans ces cas, la séparation est impossible en principe par les méthodes de la chimie, et suggéra l'idée que les éléments chimiques non radioactifs peuvent être également des mélanges d'éléments non séparables, ce qui expliquerait l'absence de relations numériques simples entre les poids atomiques. A ces éléments non séparables il donna plus tard le nom d'*isotopes* [1].

C'était certainement un fait important d'avoir réalisé que la similitude des éléments isotopes présente non seulement une différence de degré, mais une différence de nature avec les analogies chimiques, jusque là connues, entre les éléments homologues d'une même colonne du système périodique, ou entre les éléments d'un groupe particulier comme celui des terres rares. Toutefois la vraie portée de la notion d'isotopie n'a été reconnue qu'après qu'on en eût découvert la signification théorique, liée à la structure des atomes. Chaque atome étant composé d'un *noyau central*, de très petites dimensions, à charge totale positive, et d'une enveloppe d'électrons ; la disposition de celle-ci se trouve déterminée par la valeur de la charge nucléaire. Les éléments pour lesquels cette charge est la même, ont la même distribution électronique, et comme c'est elle qui intervient pour fixer le type chimique, ces éléments sont isotopes. Nous verrons que leurs poids atomiques peuvent différer de plusieurs unités.

Avec l'introduction de cette nouvelle idée féconde d'isotopie les recherches relatives à la séparation chimique des radioéléments de propriétés voisines ne se sont point ralenties ; elles ont continué, pour obtenir des confirma-

tions et des rapprochements nouveaux, pour classer tous les radioéléments, et même pour tenter la séparation, d'autant plus que celle-ci eût été très désirable pour permettre l'étude des radioéléments purifiés.

L'isotopie du Ra D et du plomb a été mise à l'épreuve d'une manière très complète (Hevesy et Paneth, Staehling), [24]. Des recherches étendues de Fleck [25] ont prouvé l'isotopie de l'uranium X₁ et du radioactinium avec le thorium, celle du mésothorium II avec l'actinium, celle du thorium B, du radium B et de l'actinium B avec le plomb, celle du thorium C, du radium C, et de l'actinium C avec le bismuth, celle du radium A avec le polonium, celle du thorium C' et de l'actinium C' (antérieurement nommés thorium D et actinium D) avec le thallium [25]. L'isotopie du polonium et du radium A a été prouvée par Muszkat et Herszfkinkel [26] (1).

L'isotopie du radium B et du plomb a été confirmée par les expériences de Kl. mensiewicz, où une solution de nitrate de plomb contenant du radium B était secouée avec un amalgame de plomb ; après cette opération la concentration de Ra B relativement au plomb a été trouvée la même, à 0,5 % près dans la solution et dans l'amalgame [26]. Les mêmes expériences ont été effectuées avec le thorium B. Elles indiquent, d'après l'auteur, l'égalité des potentiels électrochimiques du plomb, du Ra B et du Th B à 2×10^{-5} volt près (2).

8. Radioéléments indicateurs. — La circonstance qui fait que certains radioéléments sont isotopes des éléments ordinaires : thallium, plomb et bismuth, a reçu une application intéressante. Hevesy et Paneth ont proposé d'employer ces radioéléments comme *indicateurs* très sensibles dans l'étude quantitative des éléments inactifs correspondants [27].

Pour le plomb, la limite inférieure de quantité pouvant être détectée par l'analyse microchimique a été évaluée à 3×10^{-9} gr. Quantitativement, on a pu déterminer la solubilité du carbonate de plomb, mais à peine celle du chromate de plomb. Ces déterminations ont été effectuées aisément sur des sels de plomb contenant du Ra D. Quand ce dernier est en équilibre avec le Ra E, ce qui est obtenu en quelques semaines, le rayonnement β

(1) Ces auteurs signalent que l'isotopie du Ra A et du polonium peut faire défaut en présence de certaines impuretés telles que le mercure. L'interprétation des faits cités à l'appui demande à être précisée, d'autant plus qu'il s'agit d'expériences difficiles.

(2) Cranston et Hutton ont trouvé que lors de l'adsorption des corps B et C par l'hydrate ferrique précipité d'une solution colloïdale, la proportion $\frac{\text{Th B}}{\text{Th C}}$ est plus grande que $\frac{\text{Ra B}}{\text{Ra C}}$ dans la partie adsorbée. Cet effet est expliqué par l'adsorption des corps B et C sur les agrégats colloïdaux avant la précipitation [26].

de ce dernier corps permet de déceler 10^{-10} gr. de Ra D au moyen d'un électromètre de modèle courant. En mesurant par la radioactivité la fraction de Ra D qui reste en solution, on trouve pour la solubilité du chromate de plomb à 25° la valeur $1,2 \cdot 10^{-5}$ gr. par litre. On trouve, de même, $1,5 \cdot 10^{-4}$ gr. par litre pour la solubilité à 25° du sulfure de plomb dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Cette même méthode a été employée pour établir que, dans les solutions, l'ion métal jouit d'une liberté qui n'appartient pas au même métal engagé dans un composé qui ne subit pas l'ionisation [28]. Quand on mélange une solution d'azotate de plomb contenant du thorium B avec une solution de chlorure de plomb inactif, le chlorure de plomb qui cristallise de cette solution entraîne une activité qui peut être prévue d'après la proportion de Th B au plomb total dans le mélange. Mais si la solution de plomb actif est mélangée à une solution d'un composé organique de plomb tel que le tétraphényl ou le diphénylnitrate, il n'y a pas échange, et le sel actif cristallise sans autre réduction d'activité que celle qui résulte de la transformation radioactive. On a ainsi une preuve que, dans le composé organique, non électrolysable, l'atome de plomb est soumis à un lien de nature différente que dans le sel ionisé.

Une autre détermination intéressante est celle de l'interdiffusion des molécules de plomb en fusion à 340° ; dans un tube, une couche de plomb actif placée au fond, était surmontée par une couche de plomb inactif au début. Après plusieurs jours, la masse refroidie était partagée en tranches dont on mesurait l'activité. Le coefficient de diffusion ainsi trouvé est en moyenne $2,2 \text{ cm}^2$ par jour, sa valeur, comparée à celle qu'on trouve pour l'ion plomb dans l'eau, conduit à penser que les dimensions moléculaires sont plus grandes dans le dernier cas, probablement par suite de l'hydratation [29].

La diffusion du radium D dans le plomb à 280° , étudiée pendant un an, s'est montrée 300 fois moins rapide que celle de l'or dans le plomb à la même température.

La méthode des indicateurs est encore applicable à l'étude de l'adsorption de traces de matières par les précipités et les filtres, à la distinction entre l'état moléculaire et l'état colloïdal etc.

Signalons aussi que l'emploi du radium E, isotope du bismuth, a permis de montrer la possibilité d'existence de l'hydrure de bismuth gazeux inconnu jusque là. Un hydrure gazeux a été obtenu aussi avec le polonium par la même méthode. (Paneth, Paneth et Johannsen), [29].

9. Conclusions d'ordre chimique. — On peut admettre que vers 1914, les propriétés chimiques de la plupart des radioéléments avaient été établies

par les méthodes de la chimie analytique sous le contrôle des méthodes de mesure propres à la radioactivité. Les radioéléments possèdent donc des propriétés chimiques définies au même titre que celles des éléments non actifs, et ces propriétés peuvent être mises en évidence même à l'état de dilution extrême, à condition que l'étude chimique soit complète et que l'on dispose de moyens de mesure suffisamment délicats et précis ; autrement dit, le problème est abordable pour des radioéléments, alors qu'il ne l'est pas pour les éléments ordinaires. Ainsi, c'est à l'aide des radioéléments que nous pouvons espérer entrevoir le mécanisme des réactions chimiques. On peut cependant penser que les propriétés chimiques d'un radioélément cesseraient d'être définies si la vie moyenne était assez brève pour que le temps nécessaire pour la réaction chimique se trouve être du même ordre.

La qualité chimique d'un radioélément est, en quelque sorte, indépendante de sa qualité radioactive. Le radium est un métal alcalino-terreux dont les propriétés chimiques sont exactement celles qu'on peut attendre de l'homologue supérieur du baryum dans la famille des métaux alcalino-terreux. Il peut arriver que le rayonnement d'un radioélément produise sur les composés de ce corps des effets spéciaux (par exemple, altération des sels de radium purs avec le temps, avec décomposition partielle), mais ces effets n'ont rien de chimiquement spécifique, en ce sens qu'ils pourraient aussi être produits par un rayonnement venant de l'extérieur de la substance. La démarcation nette entre les propriétés chimiques des radioéléments et leurs propriétés radioactives n'a rien de surprenant puisque les premières sont déterminées par la structure de l'enveloppe électronique, et même par la partie tout à fait superficielle de celle-ci, tandis que les dernières dépendent seulement de la structure du noyau.

Les trois émanations sont dépourvues d'affinités chimiques et doivent être considérées comme isotopes ; leurs poids atomiques sont certainement très voisins, ainsi qu'il résulte de leur provenance par transformations radioactives et de la mesure directe de la vitesse d'effusion [30]. Ces gaz offrent un exemple de la netteté avec laquelle peuvent être définies les propriétés physico-chimiques des molécules à l'état si dilué qu'on en trouve une ou deux par cm^3 , mélangées à celles de l'air au nombre de 3×10^{19} par cm^3 . Même dans ces conditions, en effet, les molécules des émanations sont captées par une paroi froide qui les sépare de l'air et réalise leur concentration.

D'après diverses recherches certains radioéléments peuvent exister à l'état colloïdal ; dans ces conditions, ils ne peuvent subir la dialyse au travers de papier parchemin, et leur coefficient de diffusion dans le liquide

qui les contient est diminué [31]. Cette manière de voir a été mise en doute par certains auteurs en raison de l'extrême dilution des substances considérées [32]; pourtant on peut penser que les atomes de celles-ci se fixent sur les agrégats colloïdaux formés de matières étrangères.

Certains radioéléments, à vie très brève, ne peuvent être étudiés par les méthodes de la chimie. On détermine leur type chimique, conformément à leurs propriétés radioactives, les expériences exposées ci-dessus ayant prouvé que la similitude de celles-ci implique une similitude de nature chimique pour les termes des trois familles du radium, du thorium et de l'actinium. Ainsi on admet que le thorium A et l'actinium A sont comme, le radium A, des isotopes du polonium; il en est de même des corps C' tandis que les corps C'' sont des isotopes du thallium.

CHAPITRE IV

L'ÉLECTROCHIMIE DES RADIOÉLÉMENTS OU RADIOÉLECTROCHIMIE

10. — Potentiel électrochimique. — Les propriétés électrochimiques des radioéléments sont aussi bien définies que leurs propriétés chimiques. Leur étude vient confirmer les résultats obtenus par les méthodes de la radiochimie.

Les travaux de Marckwald et de v. Lerch ont montré que les substances radioactives peuvent être extraites de leurs solutions par l'électrolyse ou par le dépôt sur un métal convenablement choisi plongeant dans la solution [33]. Certains de ces procédés sont devenus d'usage courant pour la séparation des radioéléments. Ainsi le polonium est fréquemment séparé ou purifié par dépôt sur le cuivre et surtout sur l'argent ; les corps C des trois familles radioactives sont le plus souvent séparés de la solution des dépôts actifs par le dépôt sur nickel.

Des recherches ultérieures ont permis de préciser le caractère électrochimique des corps radioactifs et de les classer par ordre, selon le degré plus ou moins électropositif ou électro négatif. Toutefois, on rencontre dans cette voie, des difficultés analogues à celles qu'il faut surmonter dans l'étude précise du caractère chimique.

La théorie de Nernst nous apprend qu'au contact d'un métal en équilibre avec la solution d'un de ces sels, il existe une différence de potentiel V , conforme à la formule

$$V = \frac{RT}{\nu F} \text{Log } \frac{C}{c}$$

où R est la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule gramme ($R = 8,31 \times 10^7$ C. G. S.), T la température absolue, F la valeur du faraday ($F = 9650$ E. M.), ν la valence des ions du métal en solution, c leur concentration dans la solution et C une grandeur nommée *tension de dissolution* du métal et qui mesure la concentration de ses ions au contact

du liquide. Le potentiel du métal est plus élevé ou moins élevé que celui de la solution ($V >$ ou $V <$ 0), suivant que l'équilibre a été obtenu par un dépôt de quelques ions ou, au contraire, par leur passage en solution. La différence de potentiel V varie avec c , la variation est de $\frac{0,058}{\nu}$ volt pour une variation de c dans un rapport de 10, à la température ordinaire.

La détermination expérimentale de V est faite, en général, par la mesure de la force électromotrice d'une chaîne formée par deux électrodes réversibles, dont l'une est constituée par le métal soumis à l'examen, immergé dans la solution d'un de ses sels et l'autre est une *électrode normale*. On emploie fréquemment comme étalon de comparaison l'électrode normale au calomel (mercure recouvert de calomel baignant dans une solution normale de chlorure de potassium). A cette dernière on attribue la valeur 0,56 volts déduite principalement des expériences de Paschen sur l'écoulement du mercure [34].

Les valeurs de V par rapport à l'électrode normale permettent de classer les éléments suivant leur *potentiel électrochimique* ; les valeurs négatives de V , les plus fortes en valeur absolue appartiennent, aux métaux électropositifs tels que le zinc et, encore plus les métaux alcalins ; les valeurs positives de V caractérisent les métaux facilement déplacés de leurs sels, tels que le cuivre et l'argent.

La méthode de l'équilibre électrochimique, la plus parfaite en principe, ne convient pas pour l'étude des radioéléments, en raison de l'insuffisance des quantités disponibles. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des méthodes de vitesse de dépôt dans des conditions déterminées. La différence de potentiel qui provoque le dépôt est celle qui existe entre le métal et les ions non radioactifs présents dans le liquide. Par contre, l'étude électrochimique des radioéléments permet d'observer des détails qui ne peuvent être mis en évidence pour les métaux ordinaires. Elle permet, en particulier, de constater que, conformément aux prévisions de la théorie cinétique, les ions d'un radioélément quelconque viennent toujours se déposer en petit nombre sur un support solide quelconque en contact avec leur solution. Hevesy et Paneth à qui on doit des travaux étendus sur l'électrochimie des radioéléments [35] ont employé les méthodes suivantes :

1° Immersion d'un métal dans une solution d'un de ses sels, dans laquelle est introduit un radioélément ou un mélange de deux radioéléments ; on mesure d'une part, le potentiel du métal par rapport à la solution, d'autre part la vitesse de dépôt des radioéléments ; 2° On électrolyse au moyen d'électrodes de platine, la solution acide d'un ou plusieurs radio-

éléments, en ayant soin de mesurer le potentiel de la cathode et celui de l'anode par rapport à la solution.

Entre les deux méthodes il n'existe pas de différence fondamentale ; on trouve que les phénomènes de dépôt observés sont déterminés principalement par le potentiel de l'électrode, que celle-ci soit anode, cathode ou électrode isolée. Le dépôt par électrolyse est observé et étudié à partir de densités de courant très faibles, dans le domaine des forces électromotrices inférieures à la tension de décomposition.

Le but proposé était de comparer les radioéléments entre eux et de les

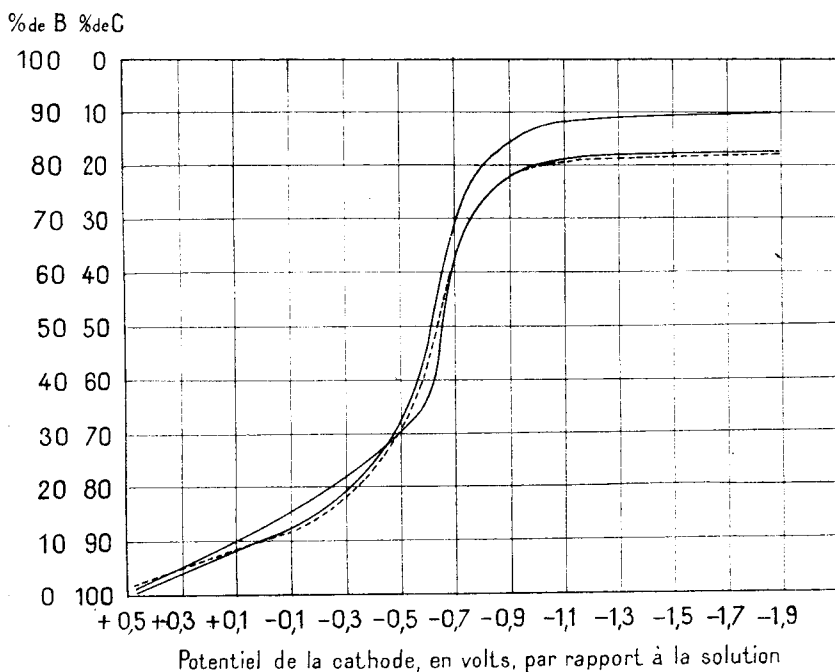


Fig. 2.

comparer aux éléments dont ils étaient supposés isotopes, — par là, de fixer leur potentiel électrochimique. Les résultats obtenus montrent une grande régularité et font apparaître nettement une possibilité de classement. Non moins clairement se manifeste l'identité du potentiel électrochimique chez les éléments isotopes.

L'expérience consiste à mesurer l'activité de l'électrode pour un potentiel donné après une durée de dépôt déterminée. Dans le cas d'un mélange de corps B et C, l'activité est due presque entièrement au corps C, dont une partie a été directement déposée tandis que l'autre s'est formée aux

dépens du corps B déposé. La variation de l'activité avec le temps permet d'évaluer la proportion des corps C et B primitivement déposés.

Pour une même proportion initiale et un même potentiel de cathode, les vitesses de dépôt du radium C et du radium B sont dans le même rapport que celles du thorium C et du thorium B ou de l'actinium C et de l'actinium B et ce rapport croît avec le potentiel de la cathode (fig. 2).

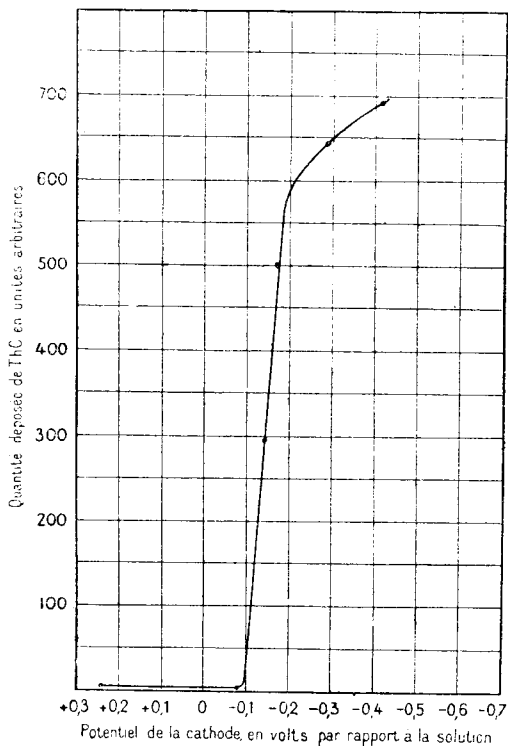


Fig. 3.

D'autre part, la vitesse de dépôt du thorium C ou du radium E d'une solution contenant du bismuth subit une augmentation brusque au potentiel de cathode $-0,08$ volts (fig. 3 et 4) en même temps qu'apparaît sur la cathode un dépôt visible de bismuth ; l'égalité des potentiels électrochimiques du thorium B et du plomb est prouvée non seulement par l'augmentation brusque de sa vitesse de dépôt au potentiel de cathode $-0,44$ volt où il y a apparition visible de plomb sur la cathode, mais aussi par la possibilité d'apparaître sur l'anode pour les potentiels auxquels le plomb s'y dépose à l'état de peroxyde (+ 1 volt env.), (fig. 5).

Les résultats obtenus ont été appliqués à la mesure du potentiel électrochimique du tantale dans une solution de chlorure de potassium, addi-

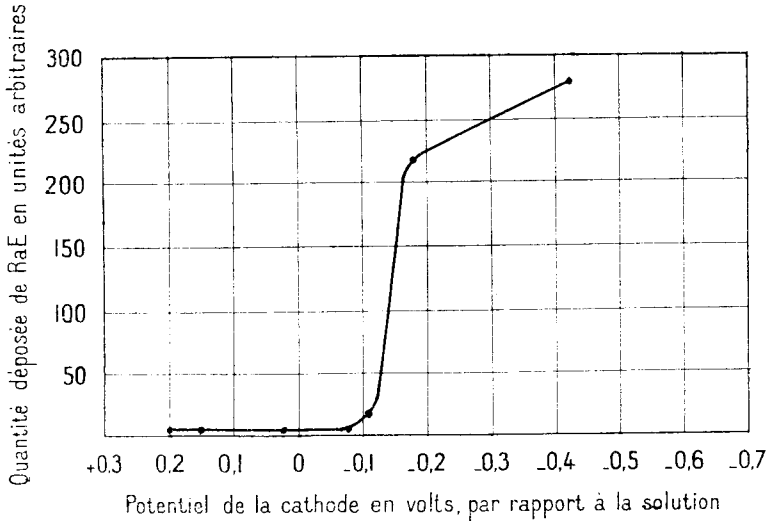


Fig. 4.

tionnée d'un mélange d'actinium B et d'actinium C en proportion connue.

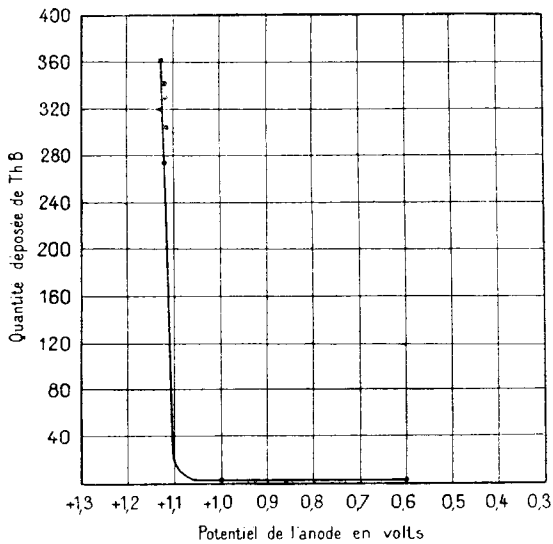


Fig. 5.

Le nombre trouvé par cette méthode est conforme à celui qu'a fourni ensuite une mesure directe.

Inversement le potentiel d'une électrode peut être déduit de la mesure du rapport des radioéléments déposés à partir d'une proportion initiale connue.

La possibilité de substitution qui caractérise les isotopes est encore mise en évidence par le déplacement du potentiel critique V d'accroissement brusque de la vitesse de dépôt pour un radioélément, lors de l'addition d'un élément isotope à la solution. Le déplacement observé est d'accord avec celui qu'on calcule d'après la formule de Nernst, si l'on considère que la concentration c des ions en solution est la somme des concentrations des isotopes, et c'est là un argument pour considérer le potentiel critique comme un potentiel d'équilibre. Ainsi, la valeur trouvée pour V est $-0,24$ volts pour une solution 10^{-9} normale de Ra E ; elle est $-0,14$ v. pour une solution 10^{-4} normale de Bi + Ra E. La variation observée est donc de 100 millivolts et la valeur calculée est 90 millivolts. Des résultats analogues ont été obtenus avec le thorium B et le plomb. On constate aussi que le dépôt d'un radioélément au-dessous du potentiel de décomposition, est empêché par l'addition d'un isotope qui se substitue au radioélément, mais que la faculté de substitution n'appartient pas à un élément quelconque. Voici les résultats obtenus avec le thorium B. Le dépôt de ce corps à l'état de peroxyde se produit déjà au potentiel d'un volt, inférieur au potentiel critique, en proportion de 5 % de la quantité présente. L'addition de thallium, même en quantité notable, ne change rien à cet état de choses. L'addition de plomb donne l'effet suivant :

Proportion de Th. B déposée
pour $V = 1$ volt

En absence de plomb.	5 %
Avec addition d'une solution 10^{-5} normale de plomb.	0,5 pour mille.
Avec addition d'une solution 10^{-3} normale de plomb.	non décelable.

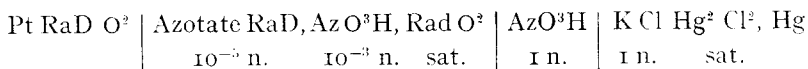
Il en est de même quand le dépôt a lieu à la cathode sous forme de métal, pour $V = 0,4$ volt (solution 10^{-3} normale azotique, électrode de platine). Il ne se dépose, dans ces conditions, qu'un peu moins de 1 % du thorium B présent en solution. Cette proportion est modifiée, ainsi qu'il suit, par addition de plomb :

Proportion de Th B
déposée

En absence de plomb	0,98 %
Avec addition d'une solution 5×10^{-12} normale...	0,98 %
— — — — — 10^{-9} — ...	0,75 %
— — — — — 10^{-7} — ...	0,86 %
— — — — — 10^{-5} — ...	0,105 %
— — — — — 10^{-3} — ...	non décelable.

Ces expériences montrent la possibilité de déceler, par l'effet de substitution, le plomb contenu dans une solution 10^{-5} normale.

Des résultats très définis ont été obtenus avec le radium D préparé exempt de plomb, du dépôt actif du radon ; ce dépôt était formé sur les parois de vases en quartz et traité exclusivement dans des vases en quartz. Avec l'emploi de 100 à 500 millicuries de radon, on peut obtenir quelques millièmes de milligrammes de radium D donnant un dépôt visible. A l'aide de cette matière on a pu établir une chaîne, formée ainsi qu'il suit :



dont la force électromotrice E a été comparée à une chaîne semblable, où le radium D était remplacé par le plomb. Voici les valeurs de E en volts, pour différentes concentrations du sel de plomb ou de Ra D :

Concentration	E pour le plomb	E pour le radium D
10^{-5} n	0,906	0,906
10^{-3} —	0,874	0,868
10^{-1} —	0,837	0,839

De plus, quand on ajoute du plomb, on provoque une variation de E tout à fait égale à celle qui résulte de la variation de la concentration du radium D.

L'ensemble de ces travaux prouve clairement la substitution électrochimique des isotopes, d'où il résulte que, dans la formule de Nernst, *la concentration c doit être considérée comme la somme des concentrations des ions isotopiques.*

Parmi les difficultés signalées dans ces expériences il en est que l'on rencontre communément en électrochimie : potentiels anormaux d'électrodes plongeant dans l'eau pure ou presque pure, polarisation de concentration, surtension, etc. Mais, en outre, il y a à considérer les conditions spéciales résultant de la dilution des radioéléments. Ceux-ci intervenaient à une concentration de l'ordre de 10^{-16} grammes par cm^3 de solution. Dans ces conditions, les potentiels électrochimiques obtenus en présence d'isotopes tels que le plomb et le bismuth peuvent être acceptés avec sécurité, en raison de l'interchangeabilité des atomes radioactifs avec ceux de l'élément ordinaire qui donne lieu à une sorte d'entraînement. Mais le cas d'éléments privés du secours d'un isotope est plus délicat, et la valeur du potentiel électrochimique est plus sujette à caution. Parmi les 5 types nouveaux, seul le polonium a été étudié. Il peut se déposer sur

la cathode (métal) ou sur l'anode (peroxyde) (fig. 6) d'une solution nitrique 10⁻² normale. Le potentiel électrochimique en solution normale, déduit de ces expériences était fixé à 0,57 volts pour le métal et à 0,89 volts pour le peroxyde. Cependant, la surface de l'électrode (or) ne pouvait être couverte par le polonium même en couche monomoléculaire (environ 10⁻¹⁶ atomes par cm²). La formule de Nernst ne semble pas applicable, le potentiel trouvé ne variant pas avec la concentration du polonium; ce fait a été interprété en faveur de la formation d'une solution solide de polonium

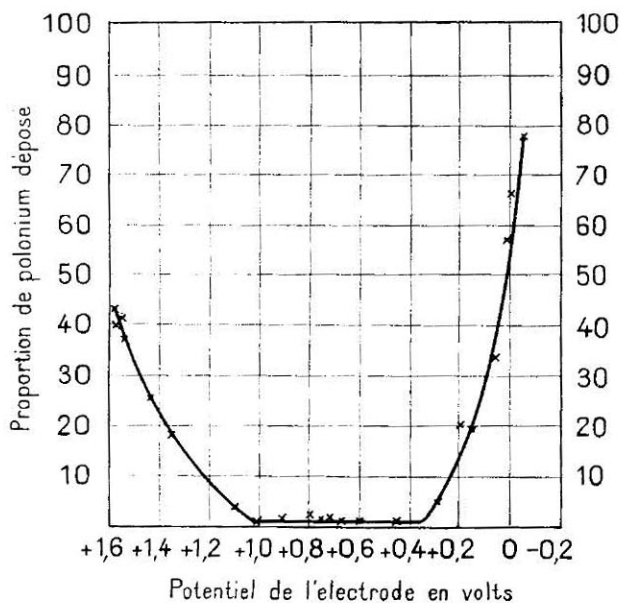


Fig. 6.

dans l'or (M. Wertenstein) [36]. De nouvelles recherches à ce sujet seraient nécessaires.

Se basant sur l'incompatibilité de certains résultats de Hevesy et Paneth avec la formule de Nernst, Herzfeld [37] a proposé une modification de cette dernière s'appliquant aux couches d'atomes qui ne recouvrent pas l'électrode d'une manière continue. On écrirait en ce cas :

$$V = \frac{RT}{\nu F} \text{Log} \frac{k \pi}{\dot{p}}$$

où \dot{p} est la pression des ions en solution, π celle des ions déposés sur l'électrode et k un coefficient constant pour la matière considérée. Cette formule est analogue à celle qu'on utilise pour les amalgames.

Voici, selon Hevesy, quelques groupes de radioéléments par ordre de leur potentiel électrochimique :

Ra, Th X, Ac X, Mth I.
 Th, Rath, Raact, Io, Ur X₁.
 Ur I, Ur II.
 Th C', Ac C', Ra C'.
 Ra D, Ra B, Th B, Ac B.
 Ra E, Ra C, Th C, Ac C.
 Po, Ra A, Th A, Ac A.

11. Valence. — Pour déterminer la *valence* des radioéléments, Hevesy a employé une méthode qui consiste à mesurer les coefficients K et D de mobilité et de diffusion, pour un ion radioactif [38]. Ces déterminations se font sans difficulté, en mesurant par les méthodes de la radioactivité, le déplacement de ces ions le long d'une colonne de solution, soit sous l'influence d'un champ électrique, soit en l'absence de celui-ci, par l'effet d'une chute de concentration. La théorie de Nernst, relative à la diffusion d'un électrolyte complètement dissocié, fait intervenir pour les deux ions de celui-ci un coefficient de diffusion commun D donné par la formule

$$D = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}$$

dans laquelle R désigne la constante des gaz parfaits, F la valeur du faraday, T la température absolue, n_1 et n_2 les valences du cation et de l'anion, K_1 et K_2 les mobilités ioniques, définies, comme celles des ions gazeux, par le rapport de la vitesse au champ. L'égalité des vitesses de diffusion, prévue par la théorie, résulte de l'attraction réciproque des ions qui s'oppose à la séparation des deux couches. Il n'en est plus de même quand un ion dont la concentration est très faible diffuse au sein d'un électrolyte contenant en abondance les ions de signe contraire ; c'est le cas d'un radioélément dont la diffusion a toujours lieu en présence d'un excès d'anions. La formule obtenue pour ce cas est particulièrement simple et tout à fait semblable à celle qui convient aux ions gazeux mélangés en très faible proportion à un gaz dans lequel ils diffusent. On trouve la relation

$$\frac{D}{K} = \frac{RT}{nF}$$

où D et K sont les coefficients de diffusion et de mobilité de l'ion radioactif dans la solution (ou de l'ion gazeux dans le gaz), n la valence, R , T et F les mêmes données que précédemment.

Cette relation a été utilisée par Townsend pour établir que la charge d'un ion gazeux monovalent est égale à celle d'un ion électrolytique monovalent.

Il suffit de mesurer D et K dans un même milieu pour connaître la valence. Celle-ci étant un nombre entier, une grande précision des mesures n'est pas nécessaire. Dans le cas des ions électrolytiques de métaux, la mesure de D peut suffire, car les mobilités de ces ions varient dans des limites assez étroites autour d'une valeur moyenne qui est environ $0,0006 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ pour un champ d'un volt par cm. Il en résulte que le coefficient de diffusion probable est environ $1,25 \frac{\text{cm}^2}{\text{jour}}$ pour un ion monovalent, $0,63 \frac{\text{cm}^2}{\text{jour}}$ pour un ion bivalent et ainsi de suite.

Voici un tableau des mobilités et des coefficients de diffusion des radioéléments, avec indication de la valence, pour une solution 10^{-2} normale d'acide chlorhydrique.

SUBSTANCE	K $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ $\left(\text{h} \frac{\text{volts}}{\text{cm}} \right)$	D $\frac{\text{cm}^2}{\text{jour}}$	n
UrX ₁		0,40	4
Io		0,33	4
Ra	$57,3 \cdot 10^{-5}$	0,67	2
RaD	61,9 -	0,65	2
RaE	61,9 -	0,45	3
RaF	68,8 -	0,76	2
Th		0,33	4
Rath.....		0,33	4
ThX	58,0 -	0,66	2
ThB	55,4 -	0,67	2
ThC.....	54,0 -	0,5	3
Ac		0,46	3
AcX	56,1 -	0,66	2

Certains des éléments étudiés ont donné lieu à des difficultés résultant de l'incomplète dissociation des sels employés, (Th B) Cl², par exemple qui peut former un ion complexe (Th B) Cl. Dans des solutions neutres ou alcalines on peut obtenir des coefficients de diffusion plusieurs fois plus petits qu'en solution acide, les radioéléments étant alors supposés dans un état colloïdal, soit que leurs atomes puissent former des agrégats, soit

qu'ils puissent se fixer sur des particules colloïdales en suspension (Paneth, 31) (Hevesy, 38).

Les nombres obtenus pour n prouvent que les *termes correspondants des familles radioactives sont caractérisés par la même valence qui coïncide avec celle que l'on avait pu prévoir d'après l'étude des propriétés chimiques.*

Ainsi l'ensemble des données fournies par l'application des méthodes électrochimiques à l'étude des radioéléments confirme d'une manière remarquable la conviction que ces éléments possèdent une individualité chimique bien définie et ne se distinguent pas, à ce point de vue, des éléments ordinaires.

On doit cependant s'attendre à ce que l'étude des radioéléments concentrés ait à tenir compte d'aspects nouveaux de leurs réactions électrochimiques, résultant de l'ionisation déterminée par le rayonnement.

L'analogie entre les termes correspondants des familles radioactives apparaît encore plus frappante, puisqu'il est prouvé qu'elle comprend leurs propriétés chimiques et électrochimiques aussi bien que leur rayonnement. On peut en conclure, que toute classification rationnelle des radioéléments ne peut manquer d'être basée sur une analogie aussi profonde.

CHAPITRE V

CLASSIFICATION DES RADIOÉLÉMENTS

12. Poids atomique. Spectre de l'ionium. — Les poids atomiques de l'uranium, du thorium et du radium sont déterminés par les méthodes de l'analyse chimique. Leurs valeurs actuellement admises sont 238,18 ; 232,12 ; 226,0 [7, 10, 11, 39]. Parmi les autres radioéléments, les données les plus précises sont relatives au radon [20]. Le poids atomique prévu est ici 222, puisque le radon résulte par [transformation radioactive du radium, avec départ d'une particule α et réduction du poids atomique de 4 unités (He = 4,0 très exactement) [41].

La molécule étant supposée monoatomique, le poids atomique représente aussi le poids moléculaire. Cette prévision a d'abord soulevé quelques difficultés, en raison de la valeur du coefficient de diffusion dans l'air ($D = 0,1$ C. G. S. environ à la température ordinaire) qui ferait prévoir un poids atomique inférieur. Les considérations basées là-dessus manquent cependant de base théorique, car le coefficient de diffusion dépend des dimensions moléculaires. La vitesse d'*effusion* au travers d'un orifice en paroi mince est, au contraire, une fonction du poids atomique seulement si la pression est assez faible pour que chaque gaz subisse l'effusion indépendamment. L'application de cette méthode au radon permet de déterminer sa masse moléculaire ; la détermination n'est pas troublée par la présence d'un autre gaz. Le nombre 220 ainsi obtenu par Debiere [20, 45] confirme le nombre théorique. Whyslaw Gray et Ramsay ont obtenu des nombres compris entre 218 et 227, par pesée directe de quantités absolument minimales d'émanation provenant d'une quantité connue de radium, au moyen d'une microbalance spéciale sensible à 10^{-3} mg. [20]. En absence d'une détermination plus précise, on peut admettre le nombre théorique 222.

Sur aucun autre radioélément on ne possède de mesures directes de poids

atomique, car aucun n'a été obtenu à l'état pur. Même quand l'isolement en quantité pondérable n'est pas impossible en principe, eu égard à la valeur de la vie moyenne présumée (ionium, période 69 000 ans; protactinium, 10 000 ans; radium D, 16 ans; actinium, 20 ans), il peut encore être compromis par la présence dans le minerai d'éléments isotopes dont les radioéléments ne peuvent être séparés. Ainsi, on ne peut obtenir d'ionium pur, parce que les minerais d'urane qui contiennent ce corps, ne sont jamais tout à fait exempts de thorium. D'autre part, la formation d'ionium dans les sels d'urane purifiés est trop lente pour fournir des quantités pondérables. Il a été prouvé, cependant, que l'ionium a un poids atomique moins élevé que celui du thorium. Les expériences ont été faites avec un mélange ionium-thorium, extrait de 30 tonnes de pechblende de Saint-Joachimsthal, un des minerais d'urane les plus pauvres en thorium. Le poids atomique moyen a été trouvé 231,51 au lieu de 232,12 pour le thorium pur (Honigschmid et Horovitz) [39]. Le poids atomique prévu par la théorie des transformations radioactives est 230, puisque l'ionium se transforme en radium avec émission d'une particule α .

On peut calculer, d'après cela, que le mélange thorium-ionium pouvait contenir 30 % d'ionium. Cependant le spectre de la substance n'offrait aucune différence avec celui du thorium. Ce fait venait confirmer des expériences semblables (Russell et Rossi, Exner et Haschek, Honigschmid et Haschek), où des mélanges contenant d'après leur activité une proportion importante d'ionium (16 % et 10 %) n'ont donné lieu à aucun spectre caractéristique différent de celui du thorium, ni dans la région visible ni dans l'ultra-violet [40]. Dès 1912 Russell et Rossi ont supposé que les spectres de l'ionium et du thorium pouvaient être identiques, et cette opinion a été soutenue par Soddy qui admit en principe que les éléments isotopes ont le même spectre.

Le radium D est associé au plomb dans les minéraux d'urane et ne peut en être séparé. On pourrait l'obtenir pur à partir du radium, comme produit de transformation de ce dernier, par l'intermédiaire du radon et des corps A, B et C, si l'on pouvait se mettre complètement à l'abri de traces de plomb contenues dans les vases utilisés pour l'opération. Un gramme de radium ne produit d'ailleurs qu'environ 0,4 mg. de radium D par an et ne peut en contenir au maximum qu'environ 10 mg. après plus de 100 ans. La famille de l'actinium contient deux éléments qui pourront sans doute être isolés, au prix d'un travail très ardu, car on ne leur connaît pas d'isotopes inactifs où de vie longue; ce sont l'actinium et son parent direct le protactinium, dont la découverte est récente (Hahn et Meitner) [42] et qui occupe dans le système périodique la même place que le bérium

(ou U_{N_2}). Cependant ces substances se trouvent dans les minéraux d'uranium en proportion relativement moindre, par rapport à leur vie moyenne présumée, que les termes de la famille uranium-radium. La famille de l'actinium constitue, en effet, à partir de celle de l'uranium une bifurcation, dont le point de départ n'est pas encore absolument fixé, l'origine du protactinium pouvant être cherchée soit dans l'uranium I, soit dans l'uranium II, soit dans un isotope de ces corps.

L'uranium II, isotope présumé de l'uranium I (ou uranium ordinaire) n'est connu que par son rayonnement, et l'on n'a pas de confirmation chimique de son existence. Le poids atomique que lui attribue la théorie des transformations radioactives est 234,2 de 4 unités inférieur à celui de l'uranium I. Suivant les conditions d'origine, le poids atomique du protactinium et de l'actinium sont ou bien voisins de 234 et 230, ou bien de 230 et 226. La détermination directe du poids atomique qui résoudrait cette incertitude n'est pas à espérer à bref délai.

Dans chacune des familles uranium-radium, thorium, actinium, les poids atomiques se déduisent par application des règles de transformations radioactives, avec diminution de 4 unités de poids atomique pour chaque émission de particule α , sans diminution pour une émission d'électron nucléaire. On arrive ainsi à fixer les poids atomiques de tous les radioéléments, sauf l'incertitude mentionnée en ce qui concerne la famille de l'actinium.

On ne possède aucune vérification précise de la règle ci-dessus énoncée. Les seuls poids atomiques que l'on puisse comparer sont ceux de l'uranium I et du radium, dont la différence n'est pas exactement de 8 unités, mais 8,2 environ. Si la différence ne dépend pas d'une petite erreur sur les poids atomiques de l'hélium, de l'uranium et du radium, elle ne peut s'expliquer davantage par la présence de l'uranium II qui est adjoint à l'uranium I en proportion de moins de 1 pour mille, avec un poids atomique inférieur. L'écart pourrait tenir à l'existence d'un isotope de poids atomique plus élevé que celui de l'uranium I et donnant naissance à la famille de l'actinium.

On peut, il est vrai, penser que l'expulsion d'une particule α n'est pas nécessairement accompagnée d'une diminution de poids exactement égale au poids de l'atome d'hélium, toutefois, l'ensemble de nos vues sur la structure des atomes, ne fournit pas d'appui pour cette supposition.

La séparation même partielle de l'uranium II eût été d'une grande importance pour apporter une preuve de l'existence de ce corps et pour

résoudre les problèmes qui s'y rattachent. En raison de sa vie moyenne présumée (période de 2×10^9 ans), l'uranium II devrait être contenu dans l'uranium I en proportion de 0,4 pour mille environ.

Des essais de séparation ont été faits de divers côtés, sans succès, par cristallisation fractionnée. D'autres expériences ont été faites en utilisant la méthode de diffusion [43] appliquée à l'azotate d'uranyle en solution azotique (avec un excès d'anions), à l'azotate d'uranyle en solution dans l'eau et au sulfate d'urane en solution dans l'eau. Le progrès de la diffusion était contrôlé par l'analyse chimique et par la mesure de l'activité. La différence des coefficients de diffusion de l'uranium I et de l'uranium II a été trouvée inférieure à 1 % par Hevesy et Putnoky, inférieure à 0,2 % par Lachs, Nadratovska et Wertenstein.

On ne peut trop insister sur l'importance considérable que prend la détermination exacte des poids atomiques accessibles à l'expérience, pour suivre les lois de transformations radioactives et en déduire les conséquences relatives à la structure des noyaux de radioéléments.

Aussi bien les poids atomiques connus que ceux présumés, classent les radioéléments à l'extrémité du système périodique, comme éléments à gros poids atomiques de la 6^e et de la 7^e période. La radioactivité semble donc liée de quelque manière à un poids atomique élevé, et l'on peut considérer l'instabilité qu'elle révèle comme une limite imposée à l'accroissement de la masse des atomes.

13. Lois de valence. — Pour la classification définitive des radioéléments, la découverte des lois de valence a joué un rôle essentiel. Celles-ci ont été établies par les efforts de plusieurs savants : F. Soddy, [1], Russell, Hevesy, Fajans et Fleck [44]. La généralisation complète avec application au classement périodique a été publiée indépendamment par F. Soddy et K. Fajans. Voici comment s'exprime cette loi en deux propositions.

1^o Quand une transformation radioactive a lieu avec émission de rayons α , l'élément qui en résulte, dont le poids atomique est de quatre unités inférieur à celui de la substance mère, est reculé par rapport à celle-ci de deux places dans le système périodique.

2^o Quand une transformation radioactive a lieu sans émission de rayons α , l'élément qui en résulte a le même poids atomique que la substance mère; il est avancé par rapport à celle-ci d'une seule place, dans le système périodique.

Cette règle s'applique aux transformations qui comportent l'émission de rayons β et γ et à celles dites « sans rayons », lesquelles sont d'ailleurs probablement accompagnées d'une faible émission de rayons β .

Les règles indiquées ont été inspirées par des exemples simples. C'est ainsi que le radium, de poids atomique 226, dont la place dans le système périodique est connue dans la colonne II des métaux alcalino-terreux, perdant une particule α , donne naissance à l'émanation, gaz inerte de poids atomique 222, dont la place est indiquée dans la même rangée et dans la colonne O des gaz inertes. On raisonne de même quand le poids atomique n'a pas été déterminé, mais que les propriétés chimiques et électrochimiques permettent de choisir la colonne qui convient à un élément. Ainsi le radiothorium, corps analogue au thorium et ayant, par suite, sa place dans la colonne IV, perdant une particule α , donne naissance au thorium X, corps analogue au radium et devant, par suite, être placé dans la colonne II. La règle relative aux rayons β a été trouvée par des raisonnements analogues. Les deux règles se sont montrées susceptibles d'une application générale aux transformations actuellement connues, si cependant on convient de ne pas tenir compte de la colonne supplémentaire VIII. Toutes les substances qui émettent des rayons α se trouvent dans les colonnes O, II, IV et VI, de rang pair, tandis que les substances qui émettent des rayons β sont dans les colonnes II à V. Les colonnes I et VII ne conviennent à aucun des radioéléments connus.

D'après les règles indiquées ci-dessus, une transformation à rayons α correspond à une *diminution de valence de deux unités*, tandis qu'une transformation à rayons β correspond à une *augmentation de valence d'une unité* (la valence étant indiquée par le numéro de la colonne).

Les lois de valence se rattachent d'une manière simple à la généralisation importante de Moseley qui caractérise les places successives du système périodique par les charges positives nucléaires augmentant par unité égale en valeur absolue à la charge d'un électron ou *charge élémentaire* $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S. Le rang d'un élément dans le système, ou *nombre atomique* N représente le nombre d'unités de charge positive attribuable au noyau. Si celui-ci éprouve une transformation radioactive, l'expulsion d'une particule α qui porte deux unités de charge positive conduit à un rang inférieur de deux unités, tandis que l'expulsion d'une particule β qui porte une unité de charge négative fait acquérir au noyau une unité positive et lui fait gagner un rang.

Le changement de valence qui accompagne ces variations de charge nucléaire s'explique de la manière suivante : la valence positive est déterminée par le nombre d'électrons périphériques de l'atome, qui varie de 1 à 8. Un atome dont le noyau perd une charge $+2e$ (e charge unitaire) abandonne, pour rester neutre, deux électrons périphériques ce qui diminue de deux unités sa valence positive. L'expulsion d'un électron nucléaire

exige, au contraire, l'adjonction d'un électron périphérique d'où augmentation d'une unité pour la valence.

Les propositions 1^o et 2^o permettent de suivre le déplacement des éléments, lors de leurs transformations, dans le système de classification. Mais elles ne suffisent pas pour prouver que l'on peut assigner à tous les radioéléments des places convenables. Pour cela il faut y joindre une troisième proposition fondamentale.

3^o Les radioéléments forment des groupes de corps de mêmes propriétés chimiques et électrochimiques, chaque groupe jouant dans le système le rôle d'un élément unique. La similitude des propriétés radioactives indique la réunion dans un même groupe. La réciproque n'est pas nécessairement exacte, une substance pouvant repasser plus d'une fois par un groupe lors de son évolution.

L'idée de réunir les éléments par groupes pour faciliter leur classification n'était pas propre à la radiochimie. On a vu que de tels groupes existaient déjà dans le système (terres rares et groupes de la colonne VIII). Mais jamais on ne s'était encore trouvé en présence d'une similitude allant aussi loin que celle des radioéléments isotopes et, conformément à ce fait, chaque groupe de ces radioéléments a un rang unique N correspondant à une même charge nucléaire Ne , tandis que les éléments des groupes du fer, du palladium, du platine et des terres rares ont des rangs différents et des charges nucléaires différentes.

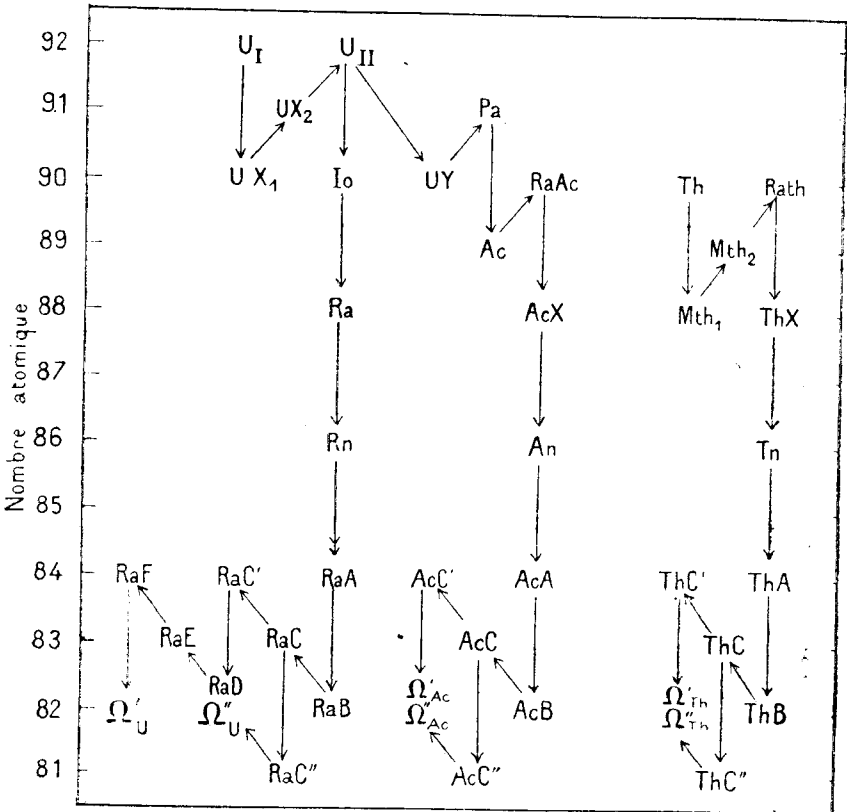
14. Groupes d'isotopes. — Le groupement par isotopie permet de réduire le nombre de plus de 30 radioéléments à 10 groupes qui se placent dans les deux dernières rangées du système. Rappelons que ceux du radium, des émanations, du polonium, de l'actinium et du protactinium représentent des types chimiques nouveaux, tandis que les cinq autres viennent se joindre à l'uranium, au thorium et aux éléments inactifs thallium, plomb, bismuth.

Le tableau I représente le système des éléments dans lequel chaque groupe est indiqué par son représentant le plus stable (p. 8).

Le tableau III représente séparément les deux dernières rangées du système, avec l'énumération complète des radioéléments et avec l'indication des transformations radioactives pour les trois familles. Les transformations ont été indiquées par des flèches, conformément aux lois de valence. Le tableau IV représente le même classement avec une disposition différente, suivant Aston [61].

TABLEAUX III ET IV

0	I	II	III	IV	V	VI	VII
			Th.C'' $\beta \rightarrow \Omega''^{208}$	Ω''^{208} $\Omega''^{208} \leftarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow$ Th.C'	Th.C'	
				Th.BC' $\beta \rightarrow$	$\alpha \rightarrow$ Th.C	Th.A	
			Ra.C'' $\beta \rightarrow$	Ω''^{210} $\Omega''^{206} \leftarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow$ Ra.E	Po	
				Ra.D $\beta \rightarrow$	$\beta \rightarrow$ Ra.C'	Ra.C'	
				Ra.B $\beta \rightarrow$	$\alpha \rightarrow$ Ra.A	Ra.A	
			Ac.C'' $\beta \rightarrow \Omega''^{210} \text{ ou } 206$	Ω''^{210} $\Omega''^{206} \leftarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow$ Ac.C'	Ac.C'	
				Ac.B $\beta \rightarrow$	$\alpha \rightarrow$ Ac.A	Ac.A	
α Em.Th $\leftarrow \alpha$	α	Th.X $\leftarrow \alpha$	α	Ra.Th			
α Em.Ra $\leftarrow \alpha$	α	M.Th.I $\leftarrow \alpha$	α	M.Th.U $\leftarrow \beta$	Ra.Th $\leftarrow \alpha$		
α Em.Ac $\leftarrow \alpha$	α	Ra $\leftarrow \alpha$	α	Th $\leftarrow \alpha$	Th $\leftarrow \alpha$		
		Ra $\leftarrow \alpha$	α	Io. $\leftarrow \alpha$	Io. $\leftarrow \alpha$	Ur.X ₂ $\leftarrow \beta$	Ur.II $\leftarrow \beta$
		Ac.X $\leftarrow \alpha$	α	Ur.X $\leftarrow \alpha$	Ur.X $\leftarrow \alpha$	Ur.I $\leftarrow \alpha$	Ur.I $\leftarrow \alpha$
			α	R.Ac			
			Ac $\leftarrow \alpha$	Ac $\leftarrow \alpha$			



Le tableau V contient l'énumération des radioéléments, par groupes isotopiques rangés par ordre de nombre atomique N décroissant. Les groupes ont été désignés par leurs représentants principaux qui sont, pour chacun d'eux, les corps dont la vie moyenne est la plus longue. Les six premiers groupes appartiennent à la dernière rangée du système, les quatre suivants à l'avant-dernière. Dans le tableau II on a indiqué à côté de chaque radioélément le groupe dont il fait partie (p. 16).

Voici quelques détails sur les éléments de chaque groupe :

I. — *Groupe de l'uranium*. $N = 92$, valence 6, colonne VI.

Radioéléments : Ur I et Ur II.

Corps type : uranium, désigné Ur I, de poids atomique 238,18.

L'existence de l'uranium II a été admise à la suite d'observations faites sur le rayonnement de l'uranium, mais ce corps n'a pu être séparé de l'uranium I. Sa période a été évaluée indirectement, à l'aide d'une loi empirique qui relie la période d'une substance au parcours des rayons α qu'elle émet.

II. — *Groupe du protactinium*. $N = 91$, valence 5, colonne V.

Radioéléments : protactinium, brevium, uranium Z.

Le protactinium est la substance mère de l'actinium, récemment trouvée ; le brevium (Uranium X_2) est une substance de courte vie intermédiaire entre l'uranium X_1 et l'uranium II. L'uranium Z, récemment découvert par Hahn, forme une branche latérale à partir de Ur X_1 en proportion de 3 pour mille environ.

III. *Groupe du thorium*. $N = 90$, valence 4, colonne IV.

Radioéléments : thorium, radiothorium, uranium X_1 , uranium Y, ionium, radioactinium.

Corps type : thorium, poids atomique 232,12.

Le radiothorium est un dérivé du thorium que l'on peut obtenir indépendamment de celui-ci à partir du mésothorium, corps intermédiaire. L'uranium X_1 est un dérivé de l'uranium que l'on entraîne par le thorium. L'uranium Y (non placé dans le tableau III) accompagne l'uranium X_1 , mais s'en distingue par sa vie moyenne et son rayonnement. Sa position dans la série des transformations n'est pas fixée ; on l'envisage comme résultant d'une bifurcation dans la transformation de l'uranium I ou de l'uranium II, dans la branche qui conduit à l'actinium.

L'ionium est la substance mère produisant le radium. Sa période est probablement de l'ordre de 100.000 ans (d'après le parcours des rayons α).

TABLEAU V. — Groupes des Radioéléments isotopes

92	Uranium I.....	238,16	4,3 · 10 ⁹ ans	84	Polonium.....	210	110	jour.
	Uranium II.....	234	· 10 ⁶ ans		Radium A.....	218	3,9	min.
91	Protactinium.....	230	1,2 · 10 ⁴ ans	Thorium A.....	210	6,11	sec.	
	U ₃₀	234	1,15 min	Actinium A.....	214	2	· 10 ⁻³ sec.	
90	U ₃₁	231	6,7 heures	Radium C.....	214	· 10 ⁻⁶ sec.	· 10 ⁻¹¹ sec.	
	Thorium.....	232,12	1,6 · 10 ¹⁰ ans	Actinium C.....	210	5	· 10 ⁻³ sec.	
89	Radiothorium.....	228	1,9 ans	Radium C.....	214	19,5	min.	
	Uranium XI.....	234	23,8 jours	Thorium C.....	212	60,8	min.	
88	Ionium.....	230	6,9 · 10 ⁴ ans	Actinium C.....	210	2,15	min.	
	Uranium Y.....	230	24,6 heures	Radium E.....	210	4,85	jours	
87	Radioactinium.....	226	18,9 jours	Radium B.....	214	26,8	min.	
	Actinium.....	226	20 ans	Thorium B.....	212	10,6	heure	
86	Mésothorium II.....	228	6,2 heures	Actinium B.....	210	30,1	min.	
	Radium.....	226	1600 ans	Radium D.....	201	16,5	ans	
85	Thorium X.....	224	3,64 jours	U ₁	206	stable		
	Actinium N.....	222	11,2 jours	U ₁	210	?	?	
84	Mésothorium I.....	228	6,7 ans	U _{Th}	208	?	?	
	Radon.....	222	3,85 jours	U _{Th}	208	?	?	
83	Thoron.....	220	54 sec.	U _A	206	?	?	
	Actinon.....	218	3,9 sec.	U _A	206	?	?	
82	Radium C'.....	201	1,4 min.	Radium C'.....	201	1,4	min.	
	Thorium C'.....	208	3,1 min.	Thorium C'.....	208	3,1	min.	
81	Actinium C'.....	206	4,7 min.	Actinium C'.....	206	4,7	min.	

Il doit se trouver dans les minerais d'urane en proportion bien plus forte que le radium, mais n'a cependant pu être isolé.

Le radioactinium est un dérivé de l'actinium qu'on obtient exempt de thorium à partir de sa substance mère actinium.

IV. — *Groupe de l'actinium.* $N = 89$, valence, 3, colonne III.

Radioéléments : actinium, mésothorium II.

Corps type : actinium.

L'actinium se rapproche surtout de certains éléments du groupe des terres rares. Sa période est de l'ordre de 20 ans. Le mésothorium II est le corps intermédiaire entre le mésothorium I et le radiothorium.

V. — *Groupe du radium.* $N = 88$, valence 2, colonne II.

Radioéléments : radium, mésothorium I, thorium X, actinium X.

Corps type : radium, poids atomique 226, métal alcalino-terreux obtenu à l'état de sels très purs et à l'état métallique ; décomposant énergiquement l'eau. Seul élément radioactif nouveau, extrait des minerais en quantité appréciable. On peut estimer que l'industrie créée pour subvenir aux besoins résultant des applications médicales a produit jusqu'à présent une quantité de l'ordre de 100 grammes. Les résultats obtenus pour ce corps ont fourni la base solide sur laquelle se trouvent édifiées la méthode de recherches qui a permis de trouver tous les radioéléments et la théorie atomique de la radioactivité.

Les limites d'absorption L pour le radium ont été identifiées par de Broglie comme correspondant aux longueurs d'onde 0,802 U. A. et 0,670 U. A. d'accord avec le nombre atomique 88, conformément à la loi de Moseley.

Le mésothorium I est le premier des dérivés du thorium, il se trouve avec le radium quand le minerai traité contient du thorium ; mais on peut aussi retirer le mésothorium sans radium des composés de thorium du commerce dans lesquels il a pu s'accumuler. Sa période est d'environ 6 ans et demi. Ce corps, accompagné du radiothorium qu'il produit et des dérivés de celui-ci, est utilisé de la même manière que le radium en radiothérapie et, pour cette raison, fait l'objet d'une fabrication industrielle.

Le thorium X et l'actinium X sont les deux corps qui, au point de vue des transformations radioactives, jouent le même rôle que le radium, en ce sens qu'ils donnent directement naissance aux émanations correspondantes.

VI. — *Groupe des gaz*. $N = 86$, valence 0, colonne O.

Radioéléments : émanations du radium, du thorium, de l'actinium, ou radon, thoron et actinon.

Corps type : émanation du radium. Ce gaz a pu être isolé à l'état pur, bien que sa période ne soit que de 3,85 jours. La technique de sa séparation constitue une expérience de physique admirable. Son spectre est très complètement connu ; sa température d'ébullition est -65° , sa température critique 104° , sa pression critique 60 atm. Le volume de radon en équilibre avec un gramme de radium (un curie) est égal à $0\text{ mm}^3,6$.

Les deux autres émanations ont des périodes beaucoup plus courtes et n'ont pu être isolées à l'état pur comme celle du radium.

VII. — *Groupe du polonium*. $N = 84$, valence 6, colonne VI.

Radioéléments : polonium, radium A, thorium A, actinium A, radium C', thorium C'.

Corps type : polonium, poids atomique supposé 210.

Le polonium est le premier des éléments radioactifs nouveaux qui ait été découvert. Sa période est d'environ 140 jours, et l'on peut calculer que la quantité de polonium contenue dans les minerais d'urane est environ 5 000 fois plus petite que celle du radium. Aussi n'a-t-il pas encore été possible de déterminer le poids atomique du polonium ; mais on connaît une raie assez forte de son spectre ; cette raie disparaît en même temps que le polonium se détruit.

Le polonium est le dernier terme actif de l'évolution du radium et peut être facilement obtenu à partir du terme intermédiaire radium D ou radio-plomb. Le polonium se rapproche par ses propriétés du bismuth et du tellure, il a été classé finalement comme l'homologue de ce dernier.

Les trois corps A sont les premiers termes des dépôts actifs résultant de la transformation des émanations. Parmi ces corps, seul le radium A a pu être étudié, les deux autres ayant des périodes trop courtes. Les corps C sont les dérivés hypothétiques du radium C, du thorium C et de l'actinium C qui émettent des rayons α de très longs parcours et doivent avoir, conformément à ce fait, une vie extrêmement brève.

VIII. — *Groupe du bismuth*. $N = 83$, valence 5, colonne V.

Radioéléments : radium E, radium C, thorium C, actinium C.

Corps type : bismuth (inactif), poids atomique 209.

Le radium E est le parent direct du polonium. Les corps C sont les termes des familles de radioéléments qui subissent la transformation multiple, suivant deux modes différents.

IX. — *Groupe du plomb*. $N = 82$, valence 4, colonne IV.

Radioéléments : radium B, thorium B, actinium B et radium D.

Corps type : plomb, poids atomique 207,18.

Les corps B font partie des dépôts actifs à la suite des corps A, leurs périodes sont assez courtes. Le radium D, au contraire, qui dérive du radium B par l'intermédiaire du radium C et C', a une période de 16 ans environ et peut, pour cette raison, s'accumuler dans les minerais d'urane ; on l'en extrait avec le plomb. Il constitue une source de polonium. On le nomme aussi *radioplomb*.

En dehors des corps indiqués, on doit prévoir la présence dans le groupe IX de quelques produits inactifs, termes extrêmes des séries de transformations radioactives. Si l'on applique les règles exposées plus haut d'une part au polonium, au thorium C' et à l'actinium C qui émettent des rayons α , d'autre part au radium C'', au thorium C'' et à l'actinium C'' qui émettent des rayons β (et γ) on trouve que, dans tous les cas, les éléments obtenus lors de ces transformations appartiennent au groupe du plomb. De sorte que, pour chaque famille, les deux bifurcations amènent à des corps Ω' et Ω'' qui sont tous de la nature du plomb. Si l'on calcule les poids atomiques de ces corps, on trouve que dans la famille de l'actinium les termes Ω' et Ω'' ont le même poids atomique 210 ou 206 (suivant que celui de l'actinium est 230 ou 226) ; dans la famille du thorium on trouve pour Ω' et Ω'' le poids atomique de 208,12 ; dans la famille de l'uranium, on trouve pour Ω' un poids atomique de 206 et pour Ω'' 210. D'après une ancienne hypothèse (Rutherford) le polonium se transforme en plomb, et l'expérience, très difficile il est vrai, semble confirmer cette manière de voir (M. Curie et A. Debierne) 207. Mais le raisonnement qui précède montre que l'on peut prévoir, non pas un, mais six corps de l'espèce plomb, de provenance analogue, se réduisant à deux ou à trois, si ceux de même poids atomique se confondent.

X. — *Groupe du thallium*. $N = 81$, valence 3, colonne III.

Radioéléments : radium C'', thorium C'', actinium C''.

Corps type : thallium (inactif), poids atomique 204.

Le radium C'', forme une branche très peu importante de la transformation double du radium C. Le thorium C'' correspond à la transformation de 35 pour 100 des atomes de thorium C, tandis que 65 pour 100 de ces atomes se transforment en thorium C'. L'actinium C'' correspond à la transformation de la presque totalité des atomes de l'actinium C.

L'introduction des radioéléments dans le système est une preuve que

les transformations du genre de celles que nous révèlent les phénomènes radioactifs sont la raison d'être et la base de ce système de signification jusqu'ici inaccessible. Ces transformations ont pu avoir lieu jadis, elles ont peut-être encore lieu dans des conditions où nous ne savons pas les observer. On constate que, dans la suite d'une transformation, un élément peut éprouver des déplacements qui le font passer par diverses colonnes avec la possibilité de repasser plusieurs fois par la même, avec des propriétés analogues.

En dehors des corps Ω il existe, comme on sait, un autre produit inactif des transformations radioactives. Ce produit est l'hélium qui résulte de toutes les émissions de rayons α . Ce gaz est produit régulièrement par le radium (en équilibre avec l'émanation et les dérivés de celle-ci), à raison de 160mm^3 par an et gramme de radium. Il est aussi produit par le polonium, l'expérience a montré que cette production, pour une quantité de radium ou de polonium déterminée, est très exactement proportionnelle au nombre d'atomes transformés, calculé d'après la loi de destruction spontanée [45]. Ainsi la production d'hélium par transformation d'atomes obéit à des lois établies avec précision.

15. Les éléments isotopes du type plomb. Poids atomique et propriétés. —

Les éléments du type plomb ($N = 82$) méritent une attention spéciale, en raison du rôle qui leur appartient dans l'évolution de la notion d'isotopie et en raison des nombreux travaux dont ils ont été l'objet.

On trouve, dans le groupe du plomb, des radioéléments à vie courte : les corps B ; un radioélément à vie assez longue : le radium D, et plusieurs éléments d'apparence stable : les corps Ω . Ces derniers s'accumulent dans les minéraux d'urane et de thorium, comme produits ultimes de la transformation radioactive. Les minéraux d'urane, exempts de thorium, doivent contenir un plomb Ω' de poids atomique 206, en ce qui concerne la branche du radium ; la branche de l'actinium fournit, en petite proportion (quelques pour cent) un plomb dont le poids atomique est 206 ou 210. Les minéraux de thorium, exempts d'urane, produisent du plomb de poids atomique 208. Si les plombs d'origine radioactive, contenus dans les minéraux sont exempts d'addition de plomb d'origine étrangère, on doit trouver sur des minéraux convenablement choisis, des différences de poids atomique du plomb, prévues par la théorie.

Signalons d'abord que la teneur des minéraux d'urane en plomb est consistante avec l'hypothèse de sa production par transformation radioactive. Un gramme d'uranium, en équilibre avec les produits de sa transformation, produit par an, environ $1,3 \cdot 10^{-10}$ gr. de plomb en admettant

pour la période de l'uranium $T_U = 4,5 \times 10^9$ ans. Le rapport des teneurs en plomb et en uranium croît avec l'âge géologique du minéral ; pour des minéraux de même âge provenant de localités voisines, le rapport $\frac{Pb}{U}$ est approximativement le même (Boltwood, Holmes), [46]. Ce rapport est, par exemple, 0,04 pour les uranites examinées. Il atteint 0,2 pour la thorianite de Ceylan, minéral de thorium et d'urane très ancien. L'âge des minéraux, calculé d'après la teneur en plomb, sous réserve de production constante et d'origine unique, est évalué à 300 millions d'années pour une formation dévonienne et à 1.600 millions d'années pour les roches primaires contenant la thorianite. Ces nombres sont d'un ordre de grandeur compatible avec celui qu'envisagent les géologues sur la base d'autres considérations.

Holmes et Lawson [46] ont recherché si les plombs d'urane et de thorium doivent être considérés comme stables tous les deux. La stabilité du plomb de thorium était mise en doute parce que le rapport du plomb à l'uranium semblait peu influencé par la proportion de thorium.

Pour éclaircir cette question, l'uranium, le thorium et le plomb ont été dosés dans plusieurs séries de minéraux de formation géologique bien établie. D'après la théorie des transformations radioactives, un gramme de thorium produit en un an environ $0,5 \cdot 10^{-10}$ gr. de plomb, et le rapport de cette production à celle qui a lieu pour un gramme d'uranium est 0,4 (1). Dans l'hypothèse de stabilité des deux espèces de plomb, l'âge calculé pour le minéral est approximativement :

$$t = 8.000 \frac{Pb}{U + 0,4 Th} 10^6 \text{ ans.}$$

Dans cette formule on peut faire subir à U et à Th des corrections pour tenir compte du fait que le temps t est de l'ordre de la période de l'uranium et peut même être appréciable par rapport à la période du thorium. Pour les minéraux d'une même époque géologique t devrait se montrer indépendant de la proportion du thorium à l'urane, si le plomb de thorium est stable ainsi que le plomb d'urane.

Pour un groupe de minéraux de Norwège dévonien (thorites, orangites, pyrochlore, zircons, etc.), le rapport du plomb à l'uranium s'est montré peu variable, 0,04 en moyenne. Par exemple, une thorite et un pyrochlore pour lesquels ce rapport est 0,049 ont un rapport du thorium à l'uranium

(1) La période du thorium, encore très imparfaitement connue, semble comprise entre 1×10^{10} ans et 2×10^{10} ans. Dans ce calcul on avait admis $T_{Th} = 1,2 \cdot 10^{10}$ ans.

TABLEAU VI

(Quelques exemples extraits des tableaux de Lawson et Holmes)

MINÉRAL	Pb %	Th %	Pb %	Th %	Pb P.	Th P.	Pb Th
Thorite	0,1972	29,2	0,0106	71,71	0,018		0,000
"	0,7200	49,13	0,0810	68,65	0,112		0,002
Orangite	1,2437	49,44	0,057	39,75	0,046		0,001
Thorite	10,1040	14,20	0,4279	1,41	0,042		0,030
Zucon	0,9310	0,141	0,037	0,15	0,040		0,26
Uranothorite	8,1	42,48	1,18	5,28	0,146		0,028
précambrien Norvège Moss							
Uraninite	65,2	7,9	8,8	0,12	0,136		1,11
Broggerite	69,5	4,95	7,8	0,07	0,112		1,58
Orangite	8,1	46,4	1,25	5,73	0,154		0,027
précambrien Norvège Arendal							
Claveite	54,0	4,05	10,2	0,075	0,189		2,52
Thorite	1,62	54,4	0,36	33,5	0,22		0,007
"	4,57	62,8	1,28	13,7	0,28		0,021
Thorianite	11,0	66,0	4,37	6,0	0,22		0,036
(moyenne de 5 échan- tillons)							

180 fois plus grand pour la thorite que pour le pyrochlore. Des résultats analogues ont été obtenus pour trois autres groupes de minerais d'âge différent. Quelques-uns d'entre eux ont été reproduits dans le tableau VI. Les auteurs en ont conclu que le plomb de thorium n'est pas stable mais doit se détruire et que l'âge des minéraux peut se calculer sans erreur sensible d'après le rapport du plomb à l'uranium des minéraux inaltérés, à condition que tout le plomb soit d'origine radioactive. Ce résultat n'est pas d'accord avec les déterminations de poids atomique dont il est question plus loin. Dans une publication faite ultérieurement, Lawson a admis que le plomb de thorium est stable, mais que les minéraux riches en thorium doivent être considérés comme d'origine relativement récente [46].

Il est à remarquer que l'âge des minéraux peut aussi se calculer d'après leur teneur en hélium [47]. Mais comme l'occlusion de ce gaz dans les minéraux n'est pas nécessairement complète, les nombres obtenus ainsi (700 millions d'années pour la période archaïque) peuvent être inférieurs aux vraies valeurs, tandis que les nombres obtenus à l'aide de la teneur en plomb sont plutôt une limite supérieure.

La détermination expérimentale du poids atomique du plomb d'origine radioactive a été entreprise de divers côtés [48]. Les essais ont porté particulièrement sur des minéraux d'urane à faible teneur de thorium et des minéraux de thorium à faible teneur d'urane. En même temps le poids atomique du plomb ordinaire (provenant en général de la galène) a été soumis à une vérification. Le plomb employé a été, dans tous les cas, soigneusement purifié. La purification avait pour objet d'éliminer diverses impuretés parmi lesquelles le bismuth était le plus à craindre. Le traitement de purification utilise la précipitation à l'état de sulfate avec redissolution dans l'acétate ou le tartrate d'ammoniaque, la précipitation à l'état de chlorure cristallisé par un courant de gaz chlorhydrique pur et de nombreuses cristallisations du nitrate ou du chlorure, de préférence en solution acide. Les dernières opérations sont faites dans des vases de quartz et de platine.

La méthode utilisée dans les déterminations les plus précises a été celle de la pesée de chlorure de plomb, préalablement fondu dans un courant de gaz chlorhydrique, suivie de la dissolution dans l'eau chaude, puis de la précipitation et du dosage du chlore à l'état de chlorure d'argent. Les détails de la purification et de l'analyse sont donnés très complètement dans les publications de Richards (Laboratoire de la Harvard University pour la détermination des poids atomiques). Le poids atomique du plomb est calculé en admettant $Ag = 107,88$ $Cl = 35,459$. Des résultats très nets ont été aussi obtenus par la méthode de Stas qui

consiste à transformer le plomb métallique pur en nitrate (Maurice Curie). L'analyse porte généralement sur quelques grammes de matière et la différence maxima prévue par la théorie est environ 1,300 sur la pesée du chlorure d'argent.

Les premiers résultats ont été publiés indépendamment et à peu près simultanément en 1914 par Soddy et Hyman, Maurice Curie, Richards, Lambert et Honigschmid [48] et ont aussitôt mis en évidence des différences de poids atomique, conformes aux prévisions. D'autres séries d'expériences ont été publiées ultérieurement [48]. Voici un résumé des résultats obtenus :

Thorites. — Ces minéraux sont importants en ce qu'ils contiennent une forte proportion de thorium avec peu d'uranium.

Une quantité assez grande de thorite de Ceylan ayant été disponible, 12 gr. de plomb en ont été extraits par Soddy et utilisés après purification, pour la détermination du poids atomique et de la densité. Celle-ci a été trouvée supérieure de 0,26 % à celle du plomb commun. Ce plomb de thorite a été ensuite purifié à Vienne par Honigschmid et soumis à une nouvelle détermination de poids atomique. On a ainsi obtenu les nombres suivants :

<i>Thorite de Ceylan</i>	<i>Poids atomique</i>
U = 1,6 %	Soddy..... 207,69
Th = 54,5 %	Honigschmid.. 207,77 ± 0,14
Pb = 0,36 %	
<i>Thorite de Norvège</i>	<i>Poids atomique</i>
U = 0,45 %	Honigschmid.. 207,9
Th = 30,1 %	
Pb = 0,35 %	

Ces poids atomiques sont les plus élevés qui aient été observés (plomb commun = 207,18).

Minéraux contenant de l'urane ou de l'urane et du thorium. — Les pechblendes, uraninites, carnotites contiennent, en général, de l'uranium avec très peu de thorium. On doit y trouver du plomb de poids atomique moins élevé que celui du plomb commun. D'autres minéraux contiennent des proportions comparables d'uranium et de thorium (thorianite).

La discussion des nombres contenus dans les tableaux offre un grand intérêt, mais ne manque pas de difficultés. Pour réduire celles-ci, il eût été utile de connaître pour chaque minéral, les teneurs en uranium, thorium et plomb, ainsi que la provenance et l'âge géologique approximatif. Ces données devraient être recueillies avec soin à l'avenir, en vue d'une documentation complète.

Il apparaît tout d'abord non douteux, que la théorie des plombs d'origine radioactive est, dans l'ensemble, confirmée. Aux minéraux d'urane à très petite teneur en thorium correspond un poids atomique du plomb systématiquement inférieur à celui du plomb commun (207,18). Les valeurs les plus faibles : 206,05 (pechblende cristallisée de Morogoro) ; 206,06 (broggerite) ; 206,08 (clévéite cristallisée de Langesund) ; 206,12 (broggerite cristallisée de Roade) ; ont été obtenues avec des minéraux très purs composés de cristaux inaltérés. Pour ces minéraux, il est raisonnable d'admettre qu'ils ont cristallisé jadis sans plomb, et que tout le plomb qu'ils contiennent résulte de la transformation de l'uranium ; ce plomb est désigné fréquemment comme Ra G ; il forme le terme Ω' de la famille uranium radium. Son poids atomique calculé à partir de l'uranium par retrait de 8 atomes d'hélium, est :

$$\Omega'_U = 238,18 - 32,0 = 206,18.$$

Calculé à partir du radium, par retrait de 5 atomes d'hélium, il est :

$$\Omega'_R = 225,95 - 20,0 = 205,95.$$

Le nombre expérimental le plus faible : 206,05 est inférieur au premier des nombres théoriques, et légèrement supérieur au second, la plus grande de ces différences étant à peine plus que le dixième de celle entre le plomb de pechblende pure et le plomb commun.

D'autre part, le plomb de certaines thorites pauvres en uranium atteint le poids atomique 207,9, alors que le poids atomique prévu pour le plomb de thorium, termes Ω' et Ω'' de la famille du thorium, est donné par :

$$\Omega'_{Th} = \Omega''_{Th} = 232,12 - 24,0 = 208,12.$$

Il est ainsi prouvé que cette deuxième espèce de plomb existe bien dans les minéraux et que sa proportion ne peut être considérée comme négligeable. Par conséquent, il faut en tenir compte pour le calcul de l'âge des minéraux, et il est nécessaire pour cela de connaître la stabilité relative des plombs d'uranium et de thorium. D'après les expériences citées plus haut de Lawson et Holmes il semblait difficile d'attribuer

TABLEAU VII

		Poids atomique du plomb
Pechblende de St Joachimsthal ..	Honigschmid et Horovitz	206,7
— — — — —	—	206,4
— cristallisée de Morogoro (Afrique)	—	206,05
Broggerite	—	206,06
Yttrotantalite	Maurice Curie	206,54
Carnotite	—	206,36
Pechblende	—	206,64
Monazite	—	207,08
Galène (plomb commun)	—	207,01
Samarskite	—	—
U = 10,3 %	Dawis	206,3
Th = 0,98 %	—	—
Uraninite de la Caroline du Nord (très pure)	Richards et Lemberg	206,40
Pechblende de St Joachimsthal ..	—	206,57
Carnotite du Colorado	—	206,59
Thorianite de Ceylan	—	206,82
Pechblende de Cornwall	—	206,86
Carnotite d'Australie	Richards et Wadsworth	206,34
— du Colorado	—	207,00
Cleveïte de Langesund (Norvège) (très pure, en cristaux cubiques)	—	206,08
Broggerite de Roade (Norvège) (cristaux octaédriques choisis) ..	—	206,12
Plomb commun	—	207,18
Minéral du Japon, ne contenant pas d'Uranium	Richards et Sameshima	207,13
Pechblende de Katanga (Congo)	Honigschmid et Birckenbach	206,948
Plomb commun	Honigschmid et Steinheil	207,23

Reproduisons aussi les nombres suivants, obtenus par Honigschmid [48] avec 3 thorianites de Ceylan à proportion croissante du thorium à l'uranium.

	Th %	U %	Pb %	POIDS ATOMIQUE
Thorianite	57,0	26,8	3,5	206,83
—	62,7	20,2	3,1	206,90
—	68,9	11,8	2,3	207,21

à ces deux espèces de plomb la même stabilité. Il est particulièrement frappant de constater que le rapport $\frac{\text{Pb}}{\text{Th}}$ est très faible pour tous les minéraux contenant une forte proportion de thorium et peu d'uranium. Mais, d'autre part, l'examen du plomb de thorite, à poids atomique élevé, n'a révélé aucune radioactivité attribuable à la transformation du plomb de thorium (St. Meyer [46]) et plusieurs auteurs se prononcent en faveur de la stabilité de celui-ci.

La thorianite de Ceylan, minerai très ancien, en cristaux cubiques contient de 60 à 80 % de thorium et 10 à 30 % d'uranium. Le plomb qu'on en extrait a un poids atomique 206,82 à 207,2 (tableau VII). Ces nombres ne seraient compatibles avec l'hypothèse d'un mélange de plombs d'uranium et de thorium stables, qu'en réduisant considérablement l'âge prévu pour ce minerai et en admettant qu'il a subi une transformation. Les nombres du tableau indiquent, d'ailleurs, une augmentation du poids atomique du plomb des thorianites avec le rapport $\frac{\text{Th}}{\text{U}}$. La monazite qui contient beaucoup plus de thorium que d'uranium se trouve probablement dans un cas analogue.

Les écarts entre le poids atomique du plomb des minerais radioactifs et celui du plomb d'uranium, paraissent devoir être expliqués, pour les minerais pauvres en thorium, par une introduction de plomb commun dès la formation du minerai. Toutefois, on explique difficilement ainsi certains écarts considérables tels que celui qu'on observe pour une carnotite du Colorado dont le plomb a presque le poids atomique du plomb commun. De nouvelles analyses sont nécessaires pour mieux préciser la relation entre l'uranium, le thorium et le plomb dans les minerais radioactifs.

Activité. — Tous les plombs provenant de minéraux radioactifs possèdent eux-mêmes une certaine radioactivité. Il n'existe pas, cependant, de relation simple entre l'activité mesurée par divers expérimentateurs et le poids atomique indiqué. La radioactivité s'explique par la présence du radium D, du radium E et du polonium qui sont des dérivés de l'uranium. Le radium D étant un isotope du plomb, est entraîné avec celui-ci dans la séparation, et comme sa vie moyenne est longue (période d'environ 16 ans) il demeure avec le plomb et donne lieu à une production de radium E et de polonium. Sa présence ne peut influencer le poids atomique, mais l'activité mesurée dans des conditions convenablement choisies, devrait être proportionnelle à la teneur en uranium.

Plomb commun. — La question qui se pose tout naturellement est celle de la relation du plomb commun avec celui d'origine radioactive. Tout d'abord, le plomb commun a-t-il un poids atomique défini? Cette question a été examinée par Baxter et ses collaborateurs qui soumièrent à une détermination précise le plomb commun de provenances diverses [49]. La constance du poids atomique pour tous ces plombs ne provenant pas de minerais radioactifs s'est montrée parfaite, donnant un nombre moyen 207,20, en accord étroit avec les déterminations de précision obtenues par d'autres expérimentateurs (207,18 Richards et Wadsworth, 207,18 Honigschmid et Horovitz).

Ainsi le plomb commun est une substance parfaitement définie; ceci ne nous empêche pas de le considérer comme un mélange d'isotopes, le fait ayant été reconnu général à la suite des travaux d'Aston. Il est même très probable que le plomb commun est un tel mélange, puisque la complexité des éléments à poids atomique élevé se manifeste aussi bien pour les radioéléments que pour les éléments inactifs tels que le mercure. De plus, le poids atomique du plomb n'est pas un nombre entier, alors qu'Aston a montré que les poids atomiques des éléments réellement simples (à l'exception de l'hydrogène) seraient des nombres entiers, par rapport à la base usuelle (oxygène = 16).

Si le plomb commun est un mélange d'isotopes, ceux-ci peuvent être le plomb d'uranium et le plomb du thorium (Ω_U et Ω_{Th}) mais ils peuvent aussi en être différents. L'expérience seule permettra de conclure, à condition qu'on puisse réaliser une séparation au moins partielle et qu'on réussisse à obtenir le spectre de masse du plomb par la méthode des rayons positifs.

Les isotopes du type plomb ont été l'objet de nombreuses recherches ayant pour but l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques.

Volume atomique. — La connaissance du volume atomique résulte de la mesure du poids atomique et de la densité. Des mesures de la densité ont été faites par Soddy ainsi que par Richards et Wadsworth, en relation avec leurs déterminations de poids atomiques [48]. La densité était déterminée par la méthode du flacon. Le plomb obtenu par électrolyse à l'état de beaux cristaux était ensuite fondu dans un courant d'hydrogène dans une nacelle en charbon de sucre, puis, coupé en morceaux et martelé. Ainsi que pour toute mesure, la précision relative pour un mode opératoire donné est supérieure à la précision absolue. La précision sur la mesure des densités atteignait environ 2 pour 10.000 (différences de quelques unités dans le 4^e chiffre décimal). Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

	Variété de plomb	Poids atomique	Densité à 20°	Volume atomique
Soddy —	Plomb ordinaire...	207,199	11,3405	18,2619
	Plomb de thorite de Ceylan	207,694	11,3760	18,2572
Honigschmid et Horowitz	Plomb de thorite de Ceylan	207,77	•	18,2639
				moy. 18,261
Richards et Wadsworth	Plomb ordinaire...	207,19	11,337	18,277
	Plomb d'uranium le plus pur	206,08	11,273	18,281
	Plomb de carnotite d'Australie	206,34	11,289	18,278
				moy. 18,279

Les écarts de la moyenne pour le volume atomique ne dépassent pas 2 pour 10.000 pour la première série et 1,4 pour 10.000 pour la 2^e série alors que les différences de densité atteignent respectivement environ 3 pour 1.000 et 6 pour 1.000. On est donc fondé de conclure que *les plombs de poids atomique différent possèdent le même volume atomique*, à la précision des expériences.

Indice de réfraction des azotates. — L'indice de réfraction des sels est en général mis en relation avec la densité. On pouvait se demander si celle-ci intervient plutôt que le volume atomique. Des mesures très précises (Richards et Schumb), [50] effectuées sur des cristaux soigneusement préparés d'azotate de plomb, au moyen d'un réfractomètre Abbe, ont montré que l'indice de réfraction est le même pour l'azotate de plomb de carnotite australienne (voir tableau VII) et pour celui de plomb ordinaire, à la précision de 1 pour 20.000. La valeur de l'indice est $n = 1,7815$ à 20°. Aucune différence n'a été trouvée en utilisant soit une face naturelle du cristal, soit une surface soigneusement polie.

Solubilité des azotates [50]. — Fajans et Fischler, puis Fajans et Lambert ont trouvé la même solubilité pour l'azotate de plomb ordinaire et celui de plomb de carnotite d'Australie à la précision 0,75 %. Des expériences

plus précises (Richards et Schumb) [50] ont montré que les solubilités exprimées en grammes de plomb ou de sel de plomb dans 100 grammes d'eau ont entre elles la même différence relative que les poids atomiques ou moléculaires. A 25°, ces solubilités sont :

59,597 gr. Pb (Az O²)² pour le plomb ordinaire.

59,439 gr. Pb (Az O²)² pour le plomb de carnotite d'Australie.

La différence des poids moléculaires étant 0,24 %, celle des solubilités est de 0,26 %. Conformément à ceci, *les solubilités moléculaires* dans 1.000 gr. d'eau : 1,7993 et 1,7991 *sont égales à la précision de 0,01 % environ.*

La densité d'une solution saturée étant susceptible d'être mesurée avec une bonne précision, on peut établir sur cette base une comparaison de poids atomiques d'isotopes.

Température de fusion. — La température de fusion du chlorure de plomb a été trouvée la même à 0,5 % près pour le plomb ordinaire et celui de poids atomique 206,57 (Richards et Hall) [50]. La température absolue de fusion du métal ordinaire et de celui provenant d'une carnotite australienne offrent une très petite différence, attribuée à des traces d'impuretés et hors de proportion avec l'écart des poids atomiques 207,18 et 206,4. Il semble donc que les isotopes doivent être considérés comme entièrement solubles l'un dans l'autre, avec une même température absolue de fusion T. Celle-ci est reliée par la formule de Lindemann [50] à la masse atomique m , au volume atomique V et à la fréquence propre ν :

$$T = \frac{\nu^2 m V^3}{K^2}$$

où K est une constante universelle. L'égalité de T et de V entraîne pour les isotopes la relation $m \nu^2 = \text{const.}$

Propriétés thermoélectriques. — Il n'existe aucune force électromotrice thermoélectrique dans un couple formé par deux fils de plomb (poids atomiques 207,18 et 206,4), dont une jonction est au voisinage de la température de fusion, tandis que l'autre est maintenue à 0°. La sensibilité des mesures eût été suffisante pour déceler 10⁻⁷ volt (Richards et Hall). [50].

Conductibilité. — Les mesures ont été faites sur les mêmes échantillons que ceux utilisés dans l'expérience précédente. On n'a trouvé aucune différence dans la conductibilité des deux espèces de plomb, et dans l'effet de la température et de la pression sur cette conductibilité (Bridgman) [50].

Kamerlingh Onnes et Thyn ont étudié la supra-conductibilité du plomb

dans un bain d'hélium liquide. Le point de disparition est exactement le même (environ 7° absolu) pour le plomb ordinaire et pour le plomb d'uranium 51.

Essai de séparation par cristallisation. — Une tentative de séparation particulièrement démonstrative (Richards et Hall [52]) a été effectuée sur le plomb de carnotite australienne, dont le poids atomique indiquait une proportion de 3 ou 4 parties de plomb d'uranium ($Ra\ G$ ou Ω'_0) pour une partie de plomb ordinaire, tandis que, de plus, la radioactivité indiquait une teneur suffisante en $Ra\ D$ pour qu'une concentration éventuelle de ce dernier corps puisse être mise en évidence par la mesure du rayonnement. Un kilogramme environ de ce plomb à l'état de nitrate a été soumis à une cristallisation fractionnée par dépôt de cristaux d'une solution aqueuse, presque saturée à l'ébullition, et soumise au refroidissement. Les cristaux formés sont compacts et se séparent facilement de l'eau mère. Le dispositif de fractionnement est analogue à celui utilisé pour la séparation des terres rares. Après plus de mille cristallisations, les fractions extrêmes ont été soumises à une purification soignée et à une détermination de poids atomique qui donna les résultats suivants :

Plomb commun.....	207,187
Fraction plus soluble.....	206,422
— moins —.....	206,409

La différence 6 pour 100.000 des poids atomiques obtenus est très faible et pourrait provenir d'erreurs accidentelles. La différence de concentration réalisée est au maximum de 1 %, d'où les auteurs concluent que le nombre de cristallisations nécessaires pour obtenir une séparation complète ne peut être inférieur à environ 100.000 cristallisations.

La mesure de l'activité des fractions extrêmes permet de comparer la solubilité de l'azotate de radium D et la solubilité moyenne des azotates de radium G et du plomb ordinaire. Le poids atomique présumé du radium D est 210, en excès de 3,6 unités sur le poids atomique moyen du mélange. Les fractions extrêmes présentaient la même activité (due au radium E) à la précision des expériences, qui est évaluée à 1 %. On en a déduit que la concentration de radium D dans les deux fractions était la même à moins de 1 % près et que la séparation du radium D par cristallisation ne pourrait être faite en moins de 100.000 cristallisations.

Potentiel électrochimique. — L'égalité des potentiels électrochimiques a été prouvée pour le plomb, pour le radium D, le radium B et le thorium B par les expériences décrites plus haut (page 26 et 32 à 36) ; ces

éléments ont aussi la même mobilité ionique, le même coefficient de diffusion [24] et jouissent de la faculté de substitution.

Spectre lumineux et spectre de haute fréquence [53]. — En 1914 Soddy et Hyman constatèrent que le spectre du plomb de thorite ne différait pas de celui du plomb ordinaire. Les expériences de Richards et Lambert, Honigschmid et Horowitz, et Merton donnèrent le même résultat. En 1917, Harkins et Aronberg utilisant un réseau de Nicholson, signalèrent une différence de 0,0044 unités Ångström entre les longueurs d'onde de la raie 4058 U. A. pour le plomb ordinaire et le plomb de poids atomique 206,318. Ces résultats ont été confirmés par Merton au moyen d'une méthode interférentielle. Les nombres donnés sont les suivants :

		Longueur d'onde de la raie 4 058 U. A.
$\lambda' - \lambda = 0,005$	U. A.	λ plomb ordinaire
$\lambda - \lambda'' = 0,0022$	U. A.	λ' plomb de pechblende
		λ'' plomb de thorite

Une autre série d'expériences de comparaison entre le plomb ordinaire et celui de la carnotite d'Australie donne les résultats :

λ	$\lambda' - \lambda$	λ plomb ordinaire
		λ' plomb de carnotite
4058	$0,0110 \pm 0,0008$	U. A.
3740	$0,0074 \pm 0,0011$	--
3684	$0,0048 \pm 0,0007$	--
3640	$0,0070 \pm 0,0003$	--
3573	$0,0048 \pm 0,0005$	--

La relation de ces différences avec la théorie sera examinée plus loin.

Les spectres de bandes ont été étudiés par Grebe et Konen qui ont comparé la bande qui s'étend de $\lambda = 6700$ U. A. à $\lambda = 3600$ U. A. pour le plomb ordinaire et le plomb d'urane. Cette bande se compose d'un nombre considérable de raies, en nombre et intensité égale pour les deux espèces de plomb. Mais les raies ont paru plus nettes pour le plomb d'urane, plus diffuses pour le plomb ordinaire avec des longueurs d'onde un peu supérieures. Cet effet a été attribué à une complexité du plomb ordinaire, se composant de plomb 206 et d'un constituant de masse plus élevée. La différence mesurée est environ 0,55 U. A.

Les spectres de haute fréquence ont été également étudiés [53] Duane et Schimizu utilisant la méthode d'ionisation ont déterminé les longueurs d'onde critiques d'absorption de la série L pour le plomb ordinaire et un

plomb d'uranium de poids atomique 206,08. Ils ont trouvé, à la précision 0,1 % :

Plomb ordinaire.	0,9485 U. A.	0,8128 U. A.	0,7806 U. A.
Plomb d'uranium.	0,9489 —	0,8129 —	0,7810 —

les différences sont comprises dans les limites d'erreurs possibles évaluées à 0,0008 U. A.

Siegbahn et Stenström ont mesuré sur des spectres photographiés les longueurs d'onde de plusieurs raies des groupes L et M pour le plomb ordinaire et le plomb d'uranium (206, 05). Ils ont constaté l'égalité des longueurs d'onde correspondantes à 0,0005 10^{-8} cm. près.

Cooksey a étudié la ligne J₂, par la méthode des spectres photographiés, l'écart est inférieur à 0,0006 U. A., soit 0,005 % ($\lambda = 1,18$ U. A.) le poids atomique du plomb d'uranium employé n'est pas indiqué.

Rappelons aussi que Rutherford et Andrade ont observé le spectre d'émission du radium B qui est un isotope du plomb ; ils ont trouvé deux lignes principales du groupe L : 0,982 U. A. et 1,175 U. A. qu'ils ont pu également exciter dans un radiateur de plomb par l'action des rayons γ d'une ampoule d'émanation du radium.

Le tableau suivant réunit quelques données relatives aux isotopes du type plomb (Richards, Adresse à la Amer. Ass. Baltimore 1918)

	Plomb commun	Plomb de carnotite australienne	Plomb d'uranium	Différence %	
	A	B	C	A-B	A-C
Poids atomique.	207,19	206,34	206,08	0,42	0,54
Densité.	11,337	11,280	11,273	0,42	0,56
Volume atomique.	18,277	18,278	18,281	0,01	0,02
Température de fusion absolue.	600,53	600,59		0,01	
Solubilité de l'azotate.	37,281	37,130		0,41	
Indice de réfraction de l'azotate.	1,7815	1,7814		0,01	
Effet thermoélectrique				0,00	
Longueur d'onde du spectre.				0,00	0,00

16. Résumé des essais de séparation de quelques radioéléments isotopes.

Dans le tableau qui suit ont été réunis les essais de séparation de quelques radioéléments isotopes, dans la mesure où l'ont permis les indications incomplètes données par les auteurs. Ce tableau fait ressortir la variété des méthodes utilisées. Les renseignements relatifs à la précision des expériences font défaut. On peut estimer que celle-ci est, en général, d'environ 1 % pour une séparation simple, mais qu'elle s'accroît avec le nombre des opérations, conformément au principe des fractionnements.

Radium et Mésothorium I.

La mesure est faite en dosant Ra + Mth par le rayonnement γ et Ra seul par le dégagement de radon.

(Soddy.) Cristallisation fractionnée du chlorure de baryum, radium et mésothorium.

(Strong.) Cristallisation et précipitation fractionnée de sels de baryum, de radium et de mésothorium.

Ionium et Thorium.

La mesure est faite par le rayonnement α .

(Keetman.) Précipitation fractionnée.

par l'acide oxalique en solution acide,

par l'acide chlorhydrique de la solution dans l'oxalate d'ammonium,

par l'ammoniaque de la solution phosphatée,

par le bichromate de potassium,

par l'hyposulfite de sodium,

par l'aniline.

Cristallisation fractionnée,

du carbonate double de sodium,

de l'oxalate en solution chlorhydrique concentrée,

des sulfates doubles de sodium et de potassium,

de l'acétylacétonate en solution dans la benzine.

Sublimation fractionnée de l'acétylacétonate dans le vide.

Radiothorium et Thorium.

La mesure est faite par le dégagement de thoron.

(Mc Coy et Ross.) Précipitation 100 fois répétée par l'ammoniaque.

Précipitation 40 fois répétée par l'eau oxygénée.

Radium D et Plomb.

La mesure est faite par le rayonnement β du Ra E qui atteint la proportionnalité avec Ra D en un mois. Quelques interprétations erronées ont résulté de la compréhension imparfaite des conditions de mesures.

(Hevesy et Paneth). Précipitation d'une solution de chlorure à l'ébullition par une solution étendue de sulfate de sodium, par l'acide fluorhydrique étendu.

Précipitation du plombochlorure d'ammonium.

Cristallisation de chlorure de plomb d'une solution dans l'acide chlorhydrique.

Précipitation à l'état de peroxyde d'une solution sodique d'hydrate de plomb par l'eau oxygénée, de la même solution par l'eau de brome, de la solution d'acétate par l'eau de brome.

Entraînement avec le sulfate de baryum dans une précipitation de la solution des nitrates par l'acide sulfurique en présence d'acétate d'ammonium ammoniacal.

Entraînement avec le baryum précipité de la solution des nitrates par l'acide fluosilicique.

Entraînement avec le chlorure de baryum précipité dans une solution d'acide plombochlorhydrique.

Entraînement avec le fer précipité à l'état d'acétate dans une solution de chlorure de plomb.

Entraînement avec $Mn O^2$ précipité dans une solution de nitrate par l'alcool.

Entraînement avec la fleur de soufre dans une solution de nitrate en ébullition.

Distillation du chlorure à 1.000° dans une atmosphère de CO^2 sous pression réduite.

Électrolyse avec dépôt à l'anode à l'état de peroxyde, ou avec dépôt en partie à la cathode, en partie à l'anode, ou redissolution partielle d'un de ces dépôts.

Électrolyse avec des électrodes en charbon d'un mélange équimoléculaire de chlorure de plomb et de potassium en fusion.

Électrolyse du chlorure de plomb fondu.

Dialyse au travers de papier parchemin ou de vessie.

(Herszfinkiel) [22]. — Précipitation d'une solution nitrique par les métaux Cu, Pb, Sn, Fe, Zn.

Cristallisation fractionnée du chlorure.

Entraînement avec le nitrate insoluble de cérium par ébullition des nitrates en solution acide.

Entraînement avec l'acétate de fer basique ou avec le sulfate de baryum

Entraînement avec le charbon animal.

Distillation du plomb métallique ou d'un alliage de plomb et de zinc, ou plomb et argent.

(Szilard) [21]. — Cristallisation fractionnée de l'azotate en solution neutre,

Cristallisation de l'azotate en solution très acide,

Cristallisation du chlorure de plomb.

Précipitation par le sulfovinatate de soude.

Digestion avec de l'acide sulfurique concentré (carbonate).

Précipitation par la carbamide en solution azotique,

Précipitation par le carbonate d'ammoniaque en solution azotique,

Précipitation de la solution azotique par l'hyposulfite de soude.

(Staebling). — Préparation de tétraphénylplomb par l'action du phénylmagnésium sur le chlorure de plomb (réaction de Grignard).

Plombs Ω , RaD.

(Richards et Hall). — Cristallisation fractionnée des azotates (1.000 cristallisations) (1).

Uranium I et Ur II.

(Hevesy et Putnoky). — Diffusion de l'azotate d'uranyle et du sulfate d'urane.

(Lachs, Nadratowska, Wertenstein). — Diffusion de l'azotate d'uranyle en solution azotique avec excès d'anions.

(1) La réaction de Grignard a été à nouveau expérimentée par Dillon, Clarke et Hinchy [53] qui annoncent une séparation partielle des constituants du plomb, avec les poids atomiques 207,1 pour l'une des fractions obtenues, 207,3 à 207,4 pour l'autre. Par l'emploi de la cristallisation fractionnée, Atkinson [53] annonce avoir obtenu pour les fractions extrêmes les densités 11,315 et 11,345. Ces résultats demandent confirmation.

DEUXIÈME PARTIE

LES RAYONS POSITIFS

CHAPITRE VI

PRODUCTION ET PROPRIÉTÉS DES RAYONS POSITIFS

17. Passage du courant dans un gaz raréfié. Rayons cathodiques et rayons positifs. — Quand on fait passer le courant électrique dans un tube à deux électrodes (A anode, C cathode), sous une faible pression (0,01 millimètre de mercure, par exemple), la décharge prend l'aspect bien connu

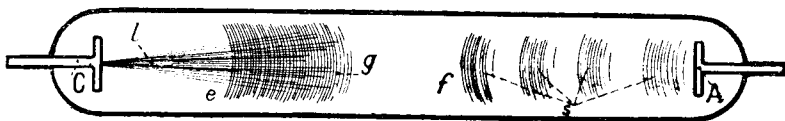


Fig. 7. — C cathode, *e* espace sombre de Crookes, *g* gaine, *f* espace sombre de Faraday, *s* colonne positive, A anode.

représenté dans la figure 7. La cathode C est entourée d'une couche lumineuse étroite comprise à l'intérieur de l'*espace sombre de Crookes* ; au delà s'étend vers l'anode une zone lumineuse nommée *gaine*. A la suite de celle-ci on remarque un deuxième *espace sombre*, celui de *Faraday* qui sépare la gaine de la *colonne positive* lumineuse atteignant l'anode.

Quand on abaisse la pression du gaz, l'espace sombre de Crookes et la gaine s'élargissent, refoulant vers l'anode et hors du tube la colonne positive ; on voit ensuite suivre la gaine ; aux très basses pressions (de l'ordre du millièème de millimètre de mercure) l'espace sombre de Crookes envahit

le tube, s'étendant jusqu'à l'anode. Pour les vides encore plus parfaits, le tube cesse de livrer passage au courant.

On estime actuellement que ces phénomènes compliqués doivent leur origine à la production de particules électrisées dans le gaz et au mouvement de ces particules sous l'action du champ électrique [54]. La surface de la cathode donne naissance aux *rayons cathodiques*, formés par des électrons à charge négative ; ceux-ci, repoussés par la cathode, prennent une direction normale à sa surface, puis poursuivent leur chemin dans le gaz fortement raréfié et sont enfin progressivement absorbés dans l'espace sombre et dans la gaine en y produisant l'ionisation des molécules rencontrées. Les ions négatifs ainsi formés se dirigent vers l'anode, tandis que les ions positifs revenant vers la cathode, sont accélérés dans le champ intense devant celle-ci et viennent la bombarder avec une énergie suffisante pour produire l'ioni-

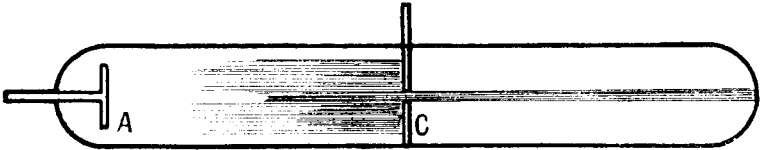


Fig. 8.

sation à sa surface. Ainsi se trouve assurée l'alimentation du tube en rayons cathodiques, et on voit comment la réciprocité entre les effets ionisants des rayons négatifs et des rayons positifs est indispensable pour permettre le passage du courant à travers le gaz.

Aux vides élevés ce passage demande l'application d'une grande différence de potentiel ; l'énergie et la vitesse des rayons prennent alors des valeurs considérables. En même temps leur propagation dans le gaz est facilitée puisque le nombre de chocs contre les molécules est réduit. Le trajet est rendu visible par la faible luminosité du gaz traversé, et l'on peut observer que, hors de la région de champ électrique entre les électrodes, ce trajet est rectiligne.

Quand la cathode est perforée, les rayons positifs qui se dirigent vers elle, passent par l'orifice et émergent du côté opposé à l'anode. C'est avec un tel dispositif (fig. 8) que Goldstein observa pour la première fois les rayons positifs, qu'il désigna par le nom de *rayons canaux*, en raison du mode de leur propagation à partir des canaux percés dans la cathode [55]. Ces rayons forment un pinceau lumineux dont la couleur dépend du gaz contenu sous faible pression dans le tube.

Les rayons positifs produisent la phosphorescence de la paroi de verre

qu'ils rencontrent ainsi que celle de substances phosphorescentes placées dans le tube. Le chlorure de lithium fondu a une luminosité rouge sous l'influence de rayons positifs, bleue sous l'influence de rayons cathodiques. La plus belle luminosité de teinte verte est obtenue avec la willemité, silicate de zinc cristallisé naturel. Cette matière peut servir pour l'observation des rayons. Pour cela, on la pulvérise et on laisse déposer sur le verre la poudre fine en suspension dans l'alcool, jusqu'à formation d'un dépôt très mince mais continu. On peut aussi utiliser comme procédé d'observation l'impression que produisent les rayons positifs (aussi bien que les rayons cathodiques), sur une plaque photographique. Le deuxième procédé, moins rapide, offre en revanche plus de précision. Les plaques les plus sensibles

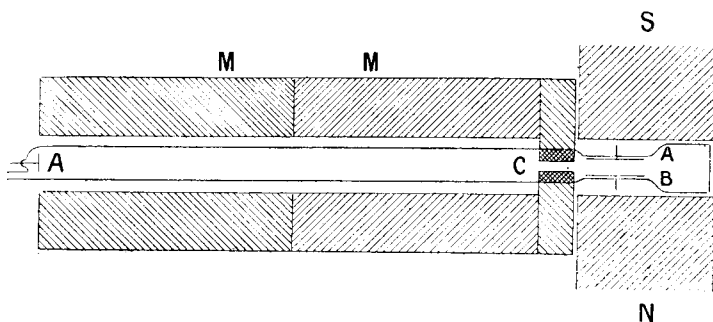


Fig. 9. — *Dispositif de Wien* : A anode, C cathode en fer, M M écran protecteur en fer, N S pôles de l'électroaimant produisant le champ magnétique, A B plateaux entre lesquels est établi le champ électrique.

à la lumière ne sont pas nécessairement les plus sensibles aux rayons positifs.

La propagation rectiligne des rayons positifs dans l'espace au delà de la cathode est démontrée par les dimensions de l'ombre portée sur l'écran phosphorescent par un obstacle qui se trouve sur le trajet des rayons, ces dimensions correspondent à celles de la source et de l'obstacle.

Les rayons positifs étant formés par des particules à charge positive, animées de grandes vitesses, sont, comme les rayons cathodiques, sensibles à l'action du champ magnétique et du champ électrique ; leur déviation est produite en sens inverse de celle que l'on observerait avec des rayons cathodiques.

L'action du champ magnétique sur les rayons positifs est beaucoup moins sensible que pour les rayons cathodiques ; elle a été observée pour la première fois par Wien à l'aide d'un champ magnétique puissant. Ce même physicien mit en évidence la déviation par un champ électrique et utilisa les déviations magnétique et électrique pour une première détermi-

nation du rapport $\frac{e}{m}$ de la charge à la masse, dans le cas de rayons positifs produits dans l'hydrogène et l'oxygène [56]. L'appareil utilisé est représenté dans la figure 9.

Les résultats obtenus ont montré que, pour les rayons positifs, le rapport $\frac{e}{m}$ est du même ordre que celui que l'on observe dans le transport de l'électricité par électrolyse, et peut atteindre la valeur maximum de ce dernier qui a lieu pour l'hydrogène.

$$\frac{e}{m} = 9\,650 \text{ unités E. M.}$$

On sait, au contraire, que la valeur de $\frac{e}{m}$ pour les rayons cathodiques est considérablement plus petite, et même d'un tout autre ordre de grandeur. Rappelons que le rapport $\frac{e}{m}$ est une fonction de la vitesse des rayons, représentée par la formule Lorentz-Einstein.

$$\frac{e}{m} = \left(\frac{e}{m}\right)_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

où v est la vitesse des rayons, c la vitesse de la lumière, tandis que le rapport $\left(\frac{e}{m}\right)_0$ désigne la valeur limite de $\frac{e}{m}$ aux vitesses suffisamment faibles pour que le terme $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ puisse être négligé par rapport à l'unité dans la formule ci-dessus. Les mesures faites sur les rayons cathodiques de faible vitesse ont donné

$$\left(\frac{e}{m}\right)_0 = 1,77 \cdot 10^7 \text{ E. M.}$$

valeur 1833 fois plus élevée que celle relative à l'hydrogène électrolytique. C'est cette détermination qui précise la nature de l'électron, élément d'électricité négative, dont la charge e est égale à celle du noyau d'hydrogène, mais dont la masse est 1833 fois plus petite quand on la considère à l'état de repos.

La loi d'accroissement de la masse de l'électron en fonction de la vitesse a été reconnue exacte par des mesures effectuées sur les rayons cathodiques et sur les rayons β (rayons négatifs). La masse m (dite *masse électromagnétique*) grandit avec la vitesse et tend vers l'infini quand la vitesse tend vers celle de la lumière.

La valeur de $\frac{e}{m}$ pour les rayons positifs dépend aussi nécessairement de la vitesse comme dans le cas des rayons négatifs. Mais les vitesses réalisées sont beaucoup plus faibles, pour un même champ accélérateur, parce que les masses à mettre en mouvement sont beaucoup plus grandes, de sorte que la masse des rayons positifs peut être considérée comme la masse limite constante à l'état de repos.

Conformément à ce fait, l'énergie des rayons positifs est exprimée par une formule qui résulte de l'application directe des lois de la mécanique classique.

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique d'une particule de masse m ayant la vitesse v . Le deuxième terme représente le travail effectué par les forces électriques quand cette particule passe d'un point A à un point B, la différence de potentiel entre les points A et B étant égale à V .

Pour les rayons négatifs cette formule doit être remplacée par la formule plus complète, où l'énergie cinétique est aussi égalée au travail eV des forces électriques, mais où l'expression de l'énergie cinétique est moins simple et tend vers l'infini quand la vitesse tend vers celle de la lumière. Cette formule est la suivante :

$$m_0c^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right] = eV.$$

Il est facile de vérifier que les deux formules se confondent pour des valeurs suffisamment faibles de la vitesse v .

18. Théorie de la déviation magnétique et de la déviation électrostatique.

— Considérons une particule à charge positive, émise d'un point O avec une vitesse v contenue dans le plan du tableau et de direction Ox. Dans un champ magnétique uniforme d'intensité H , normal au plan du tableau, cette particule décrit une trajectoire circulaire tangente en O à la direction de la vitesse initiale (fig. 10).

En effet, la force due à l'action du champ sur la particule est égale à Hev et perpendiculaire aux directions de H et de v ; elle est donc contenue dans le plan du tableau, suivant la normale à la trajectoire, et ne peut modifier la valeur numérique de la vitesse. En l'égalant au produit de la masse par l'accélération normale on trouve

$$\frac{mv^2}{R} = Hev$$

où R est le rayon de courbure de la trajectoire. Puisque m , v , H , e sont constants, il en est de même de R . La trajectoire est un cercle dont le rayon R est donné par la formule :

$$\frac{mv}{e} = HR.$$

Il arrive fréquemment que le parcours des rayons n'a pas lieu entièrement dans le champ, mais que les rayons émis hors de la région du champ pénètrent dans celle-ci, soit pour y achever leur trajet, soit pour en ressortir et être observés sur un écran placé à l'extérieur. Les régions de

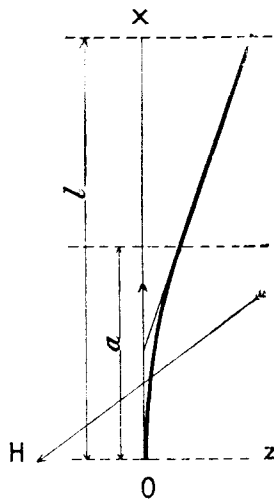


Fig. 10. — Déviation magnétique.

champ uniforme et de champ nul sont toujours séparées par une région de champ variable.

Soit O la source d'émission supposée ponctuelle, Ox la direction de la vitesse initiale, H la valeur du champ à une distance x de O et Oz la direction de la déviation (le champ étant supposé dirigé vers l'avant du plan du tableau).

L'équation du mouvement suivant la direction Oz de la déviation s'écrit

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = eH \frac{dx}{dt}$$

d'où

$$m \frac{dz}{dt} = \int_0^t He \frac{dx}{dt} dt = \int_0^x He dx$$

en comptant le temps t à partir du moment où la particule se trouvait à l'origine O.

Si la déviation reste petite, on peut confondre $\frac{dx}{dt}$ avec v et $\frac{dz}{dt}$ avec $v \frac{dz}{dx}$.

d'où
$$mv \frac{dz}{dx} = \int_0^x H e dx$$

$$z = \frac{e}{mv} \int_0^l dx \int_0^x H dx \quad z \text{ étant la déviation pour } x = l.$$

En intégrant par parties on trouve :

$$z = \frac{e}{mv} \left[l \int_0^l H dx - \int_0^l H x dx \right] = \frac{e}{mv} \int_0^l (l-x) H dx$$

ou

$$z = A \frac{e}{mv} \text{ en posant } A = \int_0^l (l-x) H dx.$$

Si H est constant sur la longueur a , on déduit de cette formule

$$z = \frac{eH}{mv} \frac{a^2}{2} \quad \text{pour la déviation à la sortie du champ.}$$

$$z = \frac{eH}{mv} a \left(l - \frac{a}{2} \right) \quad \text{pour la déviation sur un écran placé à la distance } l \text{ du point O, au delà des limites du champ.}$$

Quand le champ est produit entre les pièces polaires d'un électro-aimant, et que l'écran d'observation est placé en dehors de ces pièces, il existe une zone de passage entre la région de champ uniforme et celle de champ nul. On peut en tenir compte par une correction expérimentale [57].

Il est à observer que, dans tous les cas, A est une constante indépendante de e , m et v , dépendant seulement de l'intensité du champ et de sa distribution le long du chemin suivi par la particule, depuis le point d'émission à l'écran d'observation.

Examinons de même le cas de la déviation électrostatique. Soit Ox la direction de vitesse initiale et Oy celle de la déviation dans un champ électrique h dirigé suivant Oy (fig. II). Si la déviation y est petite, on

pourra admettre que la vitesse v reste constante. Les équations de mouvement s'écrivent alors

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = eh \quad \frac{dx}{dt} = v \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = v^2 \frac{d^2 y}{dx^2}$$

d'où

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{e}{mv^2} h$$

$$y = \frac{e}{mv^2} \int_0^l dx \int_0^x h dx = B \frac{e}{mv^2}$$

où

$$B = \int_0^l dx \int_0^x h dx$$

est une constante indépendante de e , m et v mais dépendant seulement

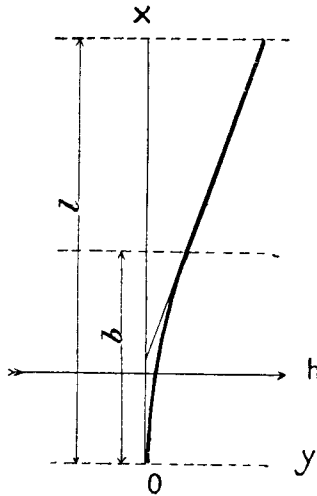


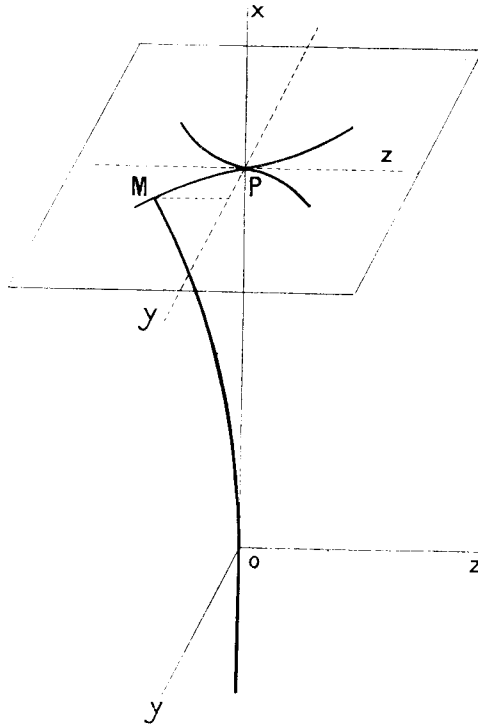
Fig. 11. — Déviation électrique.

de l'intensité et de la distribution du champ électrique. Celui-ci est supposé produit entre deux plateaux parallèles entre eux et à la direction Ox . Quand la distance des plateaux est petite par rapport à leur étendue, le champ est uniforme entre les plateaux et nul en dehors. Si h est constant sur la longueur b et si la particule entrée dans le champ dès son émission, poursuit son chemin en dehors de celui-ci jusqu'à l'écran d'observation placé à la distance l de la source, on trouve, en posant h constant pour x

compris entre 0 et b , et $h = 0$ pour x compris entre $x = b$ et $x = l$,

$$y = \frac{eh}{mv^2} b \left(l - \frac{b}{2} \right).$$

Le manque d'uniformité du champ aux bords des plateaux peut faire l'objet d'une correction apportée au calcul du coefficient B.



Fi. 12. — Déviations magnétique et électrique simultanées.

Quand le champ électrique et le champ magnétique sont superposés suivant une direction commune Oy , les déviations z et y peuvent être considérées comme indépendantes, à condition d'être suffisamment petites, et représentent les coordonnées du point M où la trajectoire coupe le plan d'observation (fig. 12), prenant comme origine le point P ou l'axe Ox coupe ce même plan et comme axes les directions Py , Pz , parallèles respectivement à Oy et Oz . On a donc simultanément

$$z = A \frac{e}{mv} \quad y = B \frac{e}{mv^2}$$

d'où

$$\frac{z}{y} = \frac{Av}{B} \quad \frac{z^2}{y} = \frac{A^2 e}{B m},$$

z et y sont fonction de deux variables : la vitesse v et le rapport $\frac{e}{m}$. A chaque couple de valeurs de ces variables correspond un point M déterminé. Si le faisceau est hétérogène et comprend des particules qui n'ont ni même rapport $\frac{e}{m}$ ni même vitesse, les trajectoires confondues en absence de champ électrique et magnétique se séparent sous l'action des champs. Le rapport $\frac{z}{y}$ reste cependant le même pour les particules qui ont la même vitesse, quel que soit le rapport $\frac{e}{m}$, de sorte que les points d'arrivée de toutes ces particules sont sur une même droite passant par l'origine P. D'autre part, le rapport $\frac{z^2}{y}$ est constant pour les particules qui ont même rapport $\frac{e}{m}$, quelle que soit la vitesse, de sorte que les points d'arrivée de ces particules se trouvent sur un arc de parabole PM d'axe Py, tangent en P à l'axe Pz. Par renversement de champs on obtient des arcs de parabole, symétriques du précédent par rapport aux axes.

C'est cette dernière relation qui a donné naissance à la méthode bien connue des paraboles de J. J. Thomson.

19. Phénomènes de recombinaison. Vitesse d'émission. — Les considérations précédentes s'appliquent au mouvement des particules dans le vide. Si ce mouvement est observé dans un gaz sous faible pression, le calcul montre que le rapport $\frac{A}{B}$ n'est pas altéré, en première approximation, par la résistance que le gaz résiduel oppose au mouvement des particules [57].

Les expériences des premiers observateurs mirent en évidence l'hétérogénéité du faisceau de rayons positifs ; la tache lumineuse qui forme la trace du faisceau sur l'écran phosphorescent en absence de champ s'étalait en une ligne lumineuse continue avec une apparence de variation également continue du rapport $\frac{e}{m}$. Or une telle variation n'est pas prévue par les théories modernes de l'électricité et de la matière d'après lesquelles aussi bien la masse des atomes que leur charge varient d'une manière discontinue. J. J. Thomson a suggéré que la variabilité apparente du rapport $\frac{e}{m}$ était due à la neutralisation de la charge de certaines particules

positives au cours de leur trajet dans le gaz résiduel ; celui-ci étant fortement ionisé sur le passage des rayons positifs, il peut y avoir recombinaison entre les ions négatifs formés et les particules positives du faisceau, qui dès lors, deviennent insensibles à l'action du champ. Celle-ci s'exerce donc seulement sur une partie plus ou moins grande du trajet. Conformément à cette supposition, le faisceau contient toujours des rayons non déviés, et même des rayons à charge changée de signe. Pour éviter cet effet de recombinaison, il est nécessaire de faire circuler les rayons dans un espace aussi vide de gaz que possible. D'autre part, la production des rayons positifs exige la présence d'une certaine quantité de gaz dans le tube où l'on fait passer le courant électrique ; les particules positives sont en effet des atomes ou molécules empruntés à ce gaz, et forment l'afflux positif, nécessaire aussi bien pour l'observation de rayons positifs que pour l'entretien du mécanisme de la décharge.

Pour faire face à cette difficulté, les expérimentateurs ont eu recours à l'emploi d'un tube de grand volume (J. J. Thomson) dans lequel on peut abaisser la pression sans compromettre le passage du courant. Mais le procédé le plus efficace consiste dans l'emploi d'un tube capillaire (Wien) qui traverse la cathode et établit la communication entre la chambre de production de rayons et la chambre d'observation. Ce tube est assez long et étroit pour qu'on puisse maintenir une différence de pression constante entre les deux compartiments ; dans la chambre d'observation on fait le vide avec une pompe à grand débit, dans la chambre de production on ménage une arrivée du gaz à expérimenter, dont on règle la vitesse d'écoulement.

Ce procédé permet de conserver aux particules leur charge positive et de mettre en évidence le rapport $\frac{e}{m}$. Par contre, la vitesse initiale n'est pas la même pour les particules d'une même espèce. En effet, ces particules se séparent à l'état d'ions en divers points de la gaine et de l'espace sombre de Crookes, où viennent s'absorber les rayons cathodiques. Produites à distance variable de la cathode, elles doivent leur énergie cinétique à l'utilisation de la chute de potentiel, variable également, entre leur point de production et la cathode. La chute de potentiel disponible au maximum est celle qui existe entre la cathode et l'anode (approximativement la même qu'entre la cathode et le début de la gaine). C'est à cette différence de potentiel V ou tension aux bornes du tube que correspond l'énergie cinétique et la vitesse maximum d'une espèce de rayons positifs. Mais les vitesses inférieures sont toujours représentées, de sorte que pour un bon vide dans la chambre d'observation, la figure obtenue sur l'écran doit se composer d'un ou plusieurs arcs de parabole.

C'est bien cet aspect qui a été obtenu par J. J. Thomson, après perfectionnement du dispositif expérimental par emploi de vide élevé. Les premiers arcs de parabole obtenus ont permis de caractériser des particules positives consistant en atomes d'hydrogène à charge positive simple (noyaux d'hydrogène ou protons) et en molécules d'hydrogène de même charge [57]. Les valeurs de $\frac{e}{m}$ obtenues ont été environ 10^4 (H+) et 5×10^3 (H²+).

On sait que les conditions de production de rayons cathodiques sont différentes ; ces rayons prennent naissance à la surface de la cathode et acquièrent tous, entre celle-ci et l'anode, la même énergie cinétique et la même vitesse.

Pour obtenir des rayons positifs de vitesse unique, on peut produire une première dispersion du faisceau primitif hétérogène en arc de parabole, et utiliser comme source d'émission une petite portion de cet arc ; ce procédé a été utilisé par Hammer [58] en vue d'une mesure directe de la vitesse par la méthode des champs alternatifs. Un faisceau de rayons homogènes H (+) traversait successivement deux régions de champs électriques alternatifs synchrones perpendiculaires entre eux et à la direction des rayons et séparés par une distance connue. Ces champs étaient réalisés au moyen de condensateurs à plateaux, alimentés par la même différence de potentiel alternative. A la sortie du second condensateur, le faisceau était reçu sur un écran phosphorescent. Quand un seul des champs alternatifs est en action, la trace lumineuse obtenue sur l'écran à la forme d'une ligne parallèle à la direction de ce champ. Quand les deux champs agissent simultanément la figure est une ellipse, mais celle-ci se réduit à une droite inclinée quand le changement de phase du champ est d'un nombre entier de demi-périodes pendant le temps qu'emploient les rayons pour franchir l'intervalle l entre les deux condensateurs. Si la distance l correspond à une apparence rectiligne qui indique une différence de phase $\frac{T}{2}$, on a $\frac{l}{v} = \frac{T}{2}$ d'où l'on déduit la vitesse v . La mesure de la déviation électrostatique fournit ensuite $\frac{e}{m}$. Les valeurs ainsi obtenues ont été :

$$\frac{e}{m} = 9.775 \text{ E. M} \quad v = 2,5 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

qui conviennent à H (+) et à la différence de potentiel utilisée.

La méthode d'observation la plus précise consiste à employer pour la détection des rayons une plaque photographique et non un écran phosphorescent. On obtient ainsi des images sur lesquelles on peut effectuer des mesures exactes.

CHAPITRE VII

ANALYSE DES MASSES PAR LA MÉTHODE DES PARABOLES

20. **Méthode des paraboles. Charges simples et multiples.** — La méthode des paraboles a été élaborée et appliquée d'abord par J. J. Thomson. L'appareil utilisé a été progressivement perfectionné. Voici le dispositif

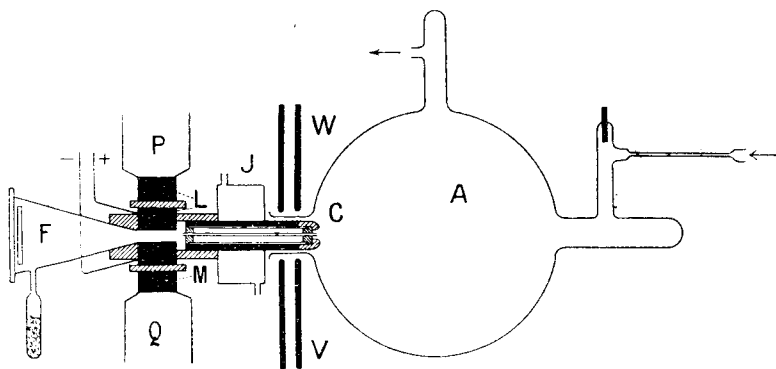


Fig. 13. — Appareil de J.-J. Thomson pour l'analyse des masses par les rayons positifs.

récent en usage au Cavendish Laboratory et décrit dans l'ouvrage « Rays of positive electricity ».

La décharge se produit dans un ballon de grand volume A (un ou deux litres). La cathode C est placée à l'entrée du col du ballon. Elle est percée d'un canal long et étroit par lequel les rayons positifs pénètrent dans la chambre d'observation. Le cylindre dans lequel est percé le canal est généralement en laiton, avec une longueur d'environ 7 cm. ; il est monté dans un épais cylindre coaxial en fer ; pour réduire au minimum la pulvérisation de la cathode la partie antérieure de celle-ci est en aluminium avec la forme indiquée dans la figure.

Le canal d'admission des rayons doit être d'autant plus étroit que l'on désire plus de précision. Il a été réduit, dans certaines expériences à 0,1 mm. ou encore moins. Toutefois, l'exposition demande alors jusqu'à 2 heures.

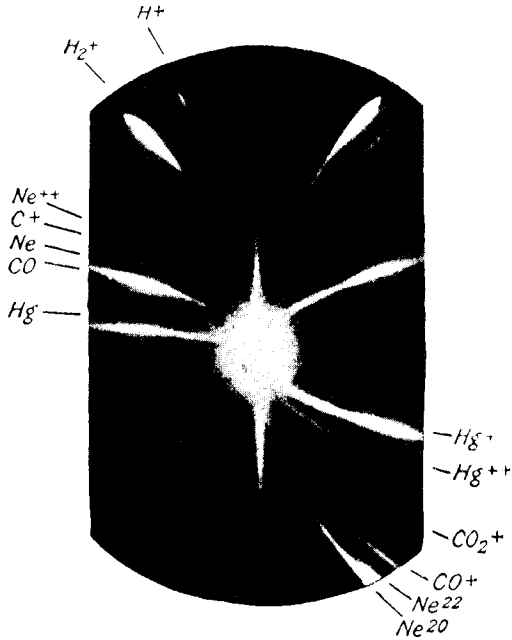
La préparation de ces tubes étroits et strictement rectilignes offre des difficultés et demande des précautions particulières.

Pendant le fonctionnement, la cathode est refroidie au moyen d'un réfrigérant à écoulement d'eau J. L'anode est placée dans un ajustage faisant partie du ballon A. La tension aux bornes du tube est 30.000 à 50.000 volts. La chambre d'observation est placée de l'autre côté du canal par rapport au ballon et l'on y fait un très bon vide au moyen d'une pompe ou de charbon refroidi dans l'air liquide, tandis qu'une admission constante de gaz a lieu dans le ballon A au travers d'un tube capillaire très fin ; la pression du gaz en A est réglée par une pompe. La chambre d'observation est fixée sur la cathode. Elle contient deux pièces de fer doux L et M à faces parallèles, entre lesquelles est établi le champ électrique et qui font partie des pièces polaires P et Q d'un électro-aimant, tout en restant isolées par des feuilles de mica. Le champ électrique et le champ magnétique ont ainsi même direction et sensiblement mêmes limites. Après avoir traversé la région de champ, où ils sont déviés, les rayons viennent frapper la plaque photographique placée au fond de la chambre F. Cette plaque est rendue mobile par un dispositif spécial et peut céder la place à un écran de willemite utilisé pour l'observation préliminaire. La plaque se trouve à 40 cm. de la sortie du champ. Pour protéger du champ magnétique la région où se produisent les rayons positifs, des écrans de fer WV sont placés à l'entrée autour du col du ballon.

En l'absence de champ électrique et magnétique, le faisceau étroit de rayons vient impressionner la plaque au « point P de déviation nulle » (fig. 12). Par l'action du champ électrique seul, la déviation a lieu suivant une ligne Py ; par l'action du champ magnétique seul, elle a lieu suivant la direction Pz, perpendiculaire à la précédente. Quand les deux champs sont excités simultanément les deux déviations ont lieu simultanément. Le point où une particule de masse m , de charge e , et de vitesse v rencontre l'écran a pour coordonnées y et z , par rapport aux axes Py et Pz (voir p. 79). Par retournement de champ magnétique, on obtient une impression symétrique de la précédente par rapport à l'axe Py. A chaque valeur de $\frac{e}{m}$ correspond une portion de parabole de paramètre proportionnel à ce rapport. Si plusieurs paraboles p , p' , p'' sont obtenues simultanément sur une même plaque, eu égard à la présence dans le faisceau de particules de masses différentes m_1 , m_2 , m_3 etc. mais de même charge, et si l'on coupe toutes ces paraboles par une ligne parallèle à Pz ($y = \text{const.}$), aux points z_1 , z_2 , z_3 , etc. (fig. 14) on aura la relation

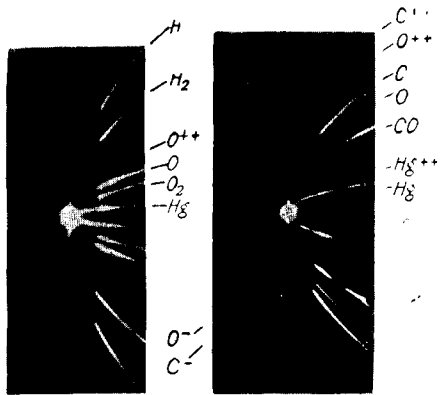
$$z_1^2 m_1 = z_2^2 m_2 = z_3^2 m_3 = \text{etc.}$$

PLANCHE I



I.

Paraboles du néon.



II.

III.

Types de paraboles.

(Reproduction autorisée par les éditeurs
du *Philosophical Magazine*).

Cette relation permet de déterminer le rapport des masses des particules indépendamment de la forme de l'appareil et des conditions de l'expérience, ce qui rend la méthode particulièrement efficace. Il suffit de distinguer sur la plaque une parabole que l'on peut identifier, par exemple celle de l'hydrogène (H+) puis de comparer au rapport $\frac{e}{m}$ de l'hydrogène tous les autres rapports représentés sur la plaque; la comparaison n'exige que des mesures relatives de longueurs, et par là sa précision est plus élevée que celle de la détermination absolue. Si la valeur du rapport $\frac{e}{m}$

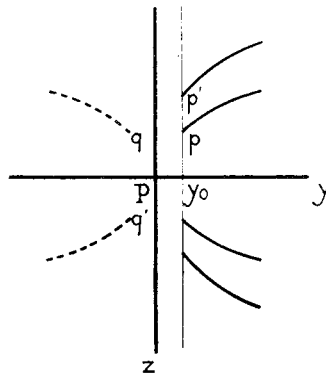


Fig. 14.

pour H (+) a été exactement confirmée par une détermination absolue, on pourra désormais admettre pour ce rapport le nombre théorique et identifier la parabole correspondante par une mesure assez sommaire des champs électrique et magnétique.

La déviation par le champ électrique est en raison inverse de l'énergie cinétique des particules.

En effet

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mv^2}{2e} e = \frac{e}{2} \frac{B}{y} = eV$$

si V est la chute de potentiel utilisée par la particule. On voit par là qu'il existe pour y une valeur minimum y_0 , déterminée par la différence de potentiel entre la cathode et l'anode. Tous les arcs de paraboles p, p', etc. doivent, par suite, s'arrêter à une même distance y_0 de l'axe Pz, où sont reçues les particules qui ont franchi toute cette chute de potentiel (fig. 14). Les valeurs plus grandes de y correspondront aux particules qui ont été libérées plus près de la cathode et ont franchi une chute de potentiel

moindre. La distribution d'intensité le long de chaque parabole correspond au nombre relatif de ces particules pour différentes valeurs de la chute de potentiel. L'ionisation étant particulièrement intense dans la gaine, qui est sensiblement au potentiel de l'anode, un grand nombre de particules correspondent à la valeur limite de V , de sorte qu'il y a un maximum d'intensité à l'extrémité des arcs de parabole du côté de Pz. La vitesse de la particule est proportionnelle à la tangente de l'angle du rayon vecteur PM (fig. 12) avec l'axe Py (voir p. 79).

L'examen des clichés obtenus par cette méthode avec une pression d'environ 0,001 mm. de mercure, montre une série d'arcs paraboliques qui atteignent une longueur considérable et qui sont dus entièrement à des particules de même valeur $\frac{e}{m}$, ayant accompli tout leur trajet dans la région des champs électrique et magnétique sans modification de leur charge. Leur vitesse varie dans de larges limites, suivant le point de leur libération, la vitesse la plus faible pouvant atteindre 20 % seulement de la vitesse maximum. La distribution d'intensité est tantôt uniforme le long de l'arc de parabole, tantôt offrant un maximum à la tête de l'arc, tantôt présentant plusieurs maxima distribués le long de celui-ci d'une manière discontinue. Les têtes des arcs s'arrêtent à une même valeur de γ .

En dehors des paraboles d'interprétation régulière, on observe sur les clichés des lignes qui se prolongent depuis ces paraboles jusqu'à l'origine et qui sont attribuées aux particules ayant conservé leur charge sur une partie seulement de leur trajet, plus spécialement à celles qui ont acquis ou perdu leur charge dans la région du champ. On fait disparaître ces lignes en réduisant la longueur de cette région, tout en augmentant l'intensité des champs, pour conserver la même déviation. J. J. Thomson les désigne comme lignes *secondaires*, réservant aux paraboles le nom de lignes *primaires*. Les secondaires peuvent rejoindre les paraboles en des points au delà de leurs têtes et peuvent, sous certaines conditions, prêter à confusion avec les primaires. Il est donc indispensable de vérifier aussi exactement que possible la forme parabolique des primaires.

Sur certains clichés on distingue des paraboles $q q'$ relatives aux particules chargées négativement. Celles-ci sont généralement de faible intensité, mais peuvent ressembler par leur forme aux courbes primaires. Parmi les rayons positifs qui traversent le tube capillaire quelques-uns peuvent, en effet, non seulement neutraliser leur charge par capture d'un électron, mais encore la changer de signe par capture d'un deuxième électron. L'expérience montre que la faculté de fixer une charge négative est liée aux propriétés électrochimiques de l'atome. Ainsi les atomes d'oxygène et

de chlore apparaissent très fréquemment avec charge négative; on rencontre celle-ci également sur les atomes d'hydrogène et de carbone, tandis que l'hélium, l'azote, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le mercure ne donnent jamais de paraboles négatives. Les molécules à charge négative ne se rencontrent que rarement, et cela seulement pour l'hydrogène, l'oxygène et le carbone. Des radicaux négatifs CH , CH^2 , CH^3 se rencontrent dans certains cas.

Parmi les particules positives on rencontre des atomes et des molécules, à charge simple ou multiple. Une particule positive est à charge double si deux électrons ont été séparés lors de l'ionisation de l'atome ou molécule neutre dont elle a été libérée. Parfois on observe, à partir des paraboles primaires normales, des prolongements plus faibles s'arrêtant exactement à la moitié de la valeur limite de γ , sans aucune altération de la forme parabolique. Ces prolongements sont dus à des particules de même nature que celles qui ont donné lieu à la parabole principale mais qui, ayant franchi la chute de potentiel devant la cathode avec charge double ont acquis une énergie cinétique double et ont ensuite perdu la moitié de leur charge en traversant le tube étroit. Ces particules ont donc le même rapport $\frac{e}{m}$ avec énergie maximum double. Les arcs de paraboles relatifs à des particules de même espèce ayant conservé leur charge double correspondent à une valeur double de $\frac{e}{m}$ avec énergie maximum double, leurs têtes s'arrêtent à la distance normale. Pour le mercure, on obtient des paraboles qui se prolongeant vers l'axe Pz au delà de la distance normale, semblent toucher l'origine; elles s'en détachent, cependant, par l'emploi de champs intenses et l'on peut montrer qu'elles correspondent à un atome produit et accéléré avec une charge 8 fois plus grande que la charge normale, mais ayant perdu 7 unités de charge, c'est-à-dire regagné 7 électrons lors du passage dans le tube étroit. J. J. Thomson a obtenu aussi les paraboles correspondant à des charges de e à $7e$ (si e est la charge simple) avant la cathode et à des charges plus ou moins réduites au delà de la cathode.

L'apparition de charges positives multiples semble dépendre surtout du poids atomique et augmente avec celui-ci, mais donne aussi quelques renseignements sur la valence. Pour l'hydrogène on n'observe jamais de charge multiple, malgré le grand nombre d'observations dues à cette circonstance que les lignes de l'hydrogène apparaissent toujours sur les plaques. L'hélium apparaît à l'état monovalent ou bivalent, ainsi que le néon, l'azote, l'oxygène et le carbone; ces trois derniers ont aussi été

observés avec une charge triple ou même quadruple ; l'argon peut avoir jusqu'à 3 e , le krypton jusqu'à 4 ou 5, le mercure jusqu'à 8. Quand un atome apparaît avec des charges multiples, la ligne est d'autant plus faible que la charge est plus forte, de sorte que le nombre d'atomes à charge élevée est relativement petit. Les résultats obtenus avec l'oxygène, l'azote et le carbone prouvent que ces atomes ont au moins quatre électrons superficiels ce qui est en accord avec la conception actuelle de la valence qui en attribue quatre au carbone, cinq à l'azote et six à l'oxygène.

La charge double fréquente sur les atomes, apparaît très rarement sur les molécules de gaz simples ou complexes. Elle semble exister sur les molécules d'azote ou d'oxyde de carbone (valeur de $\frac{e}{m}$ 28 fois plus petite que celle de l'hydrogène).

La planche I représente des paraboles typiques suivant les figures des publications de J. J. Thomson.

21. Emploi de rayons positifs pour l'analyse chimique. Lignes du néon.

— J. J. Thomson a fait ressortir l'importance des rayons positifs comme moyen d'analyse chimique et de détermination de poids atomique [57]. Cette nouvelle méthode s'est aussitôt montrée très efficace pour reconnaître les différentes espèces d'atomes et de molécules contenues dans le tube à décharge. La comparaison du rapport $\frac{m}{e}$ fourni par une parabole avec celui de la parabole de l'hydrogène monovalent ou proton, permet de calculer la masse (moléculaire ou atomique) m en assignant à la charge e une valeur acceptable ne_0 multiple de la charge élémentaire e_0 . Ainsi $\frac{m}{n}$ est la donnée expérimentale directe. La quantité de matière exigée est minime, à condition de pouvoir l'utiliser à l'état gazeux. La sensibilité de la méthode n'est pas influencée par le mélange des substances à examiner.

Les photographies mettent en évidence l'extrême variété des particules positives dans le tube à décharge. Sur un cliché on trouve parfois plus de 30 paraboles différentes, dont certaines correspondent à des composés jusque-là non observés. Tels sont les radicaux OH, CH, CH², CH³. J. J. Thomson a aussi reconnu l'existence de molécules diatomiques de mercure et d'hélium.

Les gaz émis par bombardement de corps solides par les rayons cathodiques donnent toujours une ligne qui correspond à la masse atomique 3. L'étude détaillée des conditions de production a fait attribuer cette ligne à une molécule triatomique d'hydrogène à charge simple. Cette combi-

raison semble douée d'une certaine stabilité. On trouve aussi toujours de l'hélium dans les gaz dégagés des sels alcalins et de diverses autres substances sans que l'origine de cet hélium ait été nettement établie. Une ligne correspondant à la masse 3,5 a été obtenue par bombardement de fluorines; elle n'a pas été expliquée; il en est de même de certaines autres lignes; on peut penser qu'il s'agit là de combinaisons moléculaires d'hydrogène. Celui-ci ne peut jamais être éliminé du tube, quelles que soient les précautions prises à cet effet.

L'examen de résidus d'évaporation d'air liquide a permis de reconnaître la présence, en petites quantités, de deux constituants de l'atmosphère de masse environ 163 et 260; ce sont, semble-t-il, des molécules de krypton et de xénon [57].

L'analyse des gaz accumulés dans une ampoule scellée contenant du chlorure de radium (70 mg. scellés pendant 13 ans), et complètement évacuée avant fermeture, a fait connaître la présence d'hélium sans trace de néon; on a observé, de plus, une faible ligne $\frac{m}{n} = 5$ qui a été attribuée à un composé d'hélium et d'hydrogène.

L'analyse de l'air qui séjourne au contact de sels de radium fait apparaître une proportion inusitée d'atomes d'oxygène, d'azote et de carbone à charge double. Le même effet est obtenu avec des gaz au contact desquels on a vaporisé des fils de métal fins traversés par un courant électrique intense. On constate, de plus, la présence d'atomes d'oxygène, d'azote et de carbone à charge triple et même quadruple.

Sur certains clichés on découvre une ligne $\frac{m}{n} = 10$ (indépendante de celle du néon qui est toujours accompagnée de la ligne $\frac{m}{n} = 20$). Elle semble attribuable à un composé OH^4 à charge double. On trouve de même le composé OH^3 pour lequel $\frac{m}{n} = 19$. De tels composés s'expliquent en considérant que l'atome d'oxygène qui a perdu 1 électron superficiel et en conserve 5, agit comme un atome d'azote neutre; s'il a perdu 2 électrons superficiels, il en conserve 4 et agit comme un atome de carbone neutre.

La plus remarquable preuve de la puissance de la nouvelle méthode a été la découverte de 2 paraboles caractéristiques du néon en 1912. En examinant les gaz résiduels provenant de l'évaporation d'air liquide, J. J. Thomson observa la parabole de l'hélium, deux paraboles intenses correspondant au néon avec simple et double charge, puis deux paraboles

plus faibles correspondant à un élément de masse atomique 22, avec simple et double charge. Ces lignes ne pouvaient s'expliquer par la présence d'éléments connus.

Le néon est un constituant de l'air atmosphérique qui s'y trouve en proportion 0,00123 % en volume. Sa masse atomique est 20,20 d'après sa densité déterminée avec précision par Watson. L'écart à partir d'un nombre entier est appréciable pour un élément aussi léger.

En discutant l'origine possible des lignes imprévues J. J. Thomson émit la supposition que dans le voisinage du poids atomique du néon il pouvait y avoir un groupe de deux éléments ou davantage avec des propriétés similaires, et que le gaz donnant la ligne 22 n'était qu'une petite fraction de la quantité totale de néon.

L'importance de cette question détermina une recherche entreprise par Aston pour séparer les deux constituants gazeux, par distillation fractionnée et par diffusion au travers de tampons poreux. Ce travail effectué de 1912 à 1914 ne donna qu'un indice de séparation (voir p. 185). Quand le travail fut repris en 1919, l'existence de l'isotopie chez les radio-éléments était un fait établi, et laissait prévoir celle des deux constituants du néon. Pour

affirmer leur existence, Aston perfectionna la méthode de mesure de masses par les rayons positifs et établit le spectrographe de masses décrit plus loin. Avec cet appareil il réussit à prouver en 1920 que le néon se compose effectivement de deux isotopes [61]. De plus il fit subir à l'analyse de masses par les rayons positifs un développement considérable, qui a prouvé la généralité du phénomène de l'isotopie chez de nombreux éléments.

22. Emploi de la cathode chauffée. Emploi d'un dispositif électrométrique.

— Pour obtenir des rayons positifs avec une différence de potentiel réduite, on peut utiliser une cathode incandescente sous forme d'une spirale de tungstène. Les rayons positifs produits par choc de rayons cathodiques sur le gaz passent au travers de cette spirale et sont canalisés ensuite au moyen d'un tube étroit qui les conduit dans la chambre d'observation.

Quand la différence de potentiel n'est que de quelques centaines de volts, les rayons n'impressionnent plus la plaque photographique. On peut leur communiquer l'énergie nécessaire au moyen d'un champ accélérateur. On peut aussi les détecter par une méthode électrométrique, en mesurant la charge des particules positives. Pour cela, on remplace la plaque photographique par une plaque de métal avec fente parabolique. Les rayons qui traversent la fente sont reçus dans un cylindre de Faraday dont la charge est mesurée par un dispositif électrométrique sensible (un électroscope

Wilson, par exemple). En augmentant progressivement l'intensité du champ magnétique, on fait pénétrer dans la fente des paraboles successives. Les charges mesurées sont proportionnelles au nombre de particules d'une espèce donnée dans le faisceau. Pour un réglage convenable, l'arrivée d'une parabole dans la fente est très brusque, de sorte qu'on peut l'apprécier avec précision. Une courbe construite en portant en abscisses la valeur du champ magnétique et en ordonnées la déviation électrométrique, offre des maxima aigus qui correspondent à l'arrivée de particules de masses déterminées.

L'appréciation de l'intensité par ces maxima n'est pas conforme à celle qu'on obtient avec la plaque photographique ou avec l'écran de willemite, ces deux moyens d'observations étant beaucoup plus sensibles aux rayons d'hydrogène qu'à ceux de particules plus massives.

Les méthodes jusqu'ici décrites ne permettent pas d'examiner la plupart des métaux dont la pression de vapeur est très faible et qui ne forment pas de composés volatils stables. Mais on a pu étendre le domaine de l'analyse des masses par l'emploi de *rayons anodiques*.

CHAPITRE VIII

RAYONS ANODIQUES

23. Production de rayons anodiques sur une anode incandescente. Appareil de Dempster. — De même que les rayons cathodiques sont émis par la cathode, des rayons anodiques formés par les particules positives peuvent

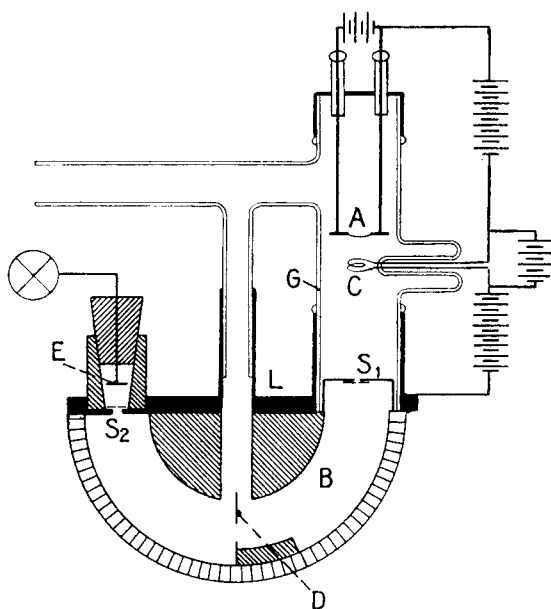


Fig. 15. — Appareil de Dempster pour l'analyse des masses par les rayons positifs.

sous certaines conditions, être émis par l'anode. Ce phénomène a été observé pour la première fois avec une anode incandescente recouverte de sel, par exemple de chlorure de sodium [59]. Les rayons positifs produits par ce procédé sont constitués par des atomes de métaux alcalins ou

alcalino-terreux. Ils sont émis normalement à la surface de l'anode et il y a, au contact de celle-ci, une chute de potentiel importante.

Quand les rayons anodiques sont observés au delà de la cathode qui leur livre passage par un tube étroit, on peut admettre qu'ils ont tous la même énergie cinétique calculée d'après la chute de potentiel entre l'anode et la cathode. Il suffit donc de produire leur déviation magnétique pour déterminer le rapport $\frac{e}{m}$ et en déduire la masse.

Cette méthode a été développée par Dempster, [60], avec détection électrométrique. L'appareil utilisé est représenté dans la figure 15.

Les rayons anodiques sont émis par l'anode incandescente A, et accélérés par la chute de potentiel V entre celle-ci et la cathode perforée C, à l'intérieur du tube de verre G. Ils pénètrent ensuite par la fente S₁, dans la chambre d'analyse formée par un demi cylindre B de laiton épais dans lequel sont soudées deux plaques de fer demi-circulaires de 2,8 cm. d'épaisseur et de 13 cm. de diamètre. Ces plaques sont parallèles et laissent entre elles un intervalle de 4 mm. où passent les rayons. Suivant la section du cylindre de laiton, cette ouverture est fermée par la plaque de laiton L percée d'orifices pour établir la communication avec le tube G, la pompe à vide et la chambre de mesure électrométrique. L'appareil étant placé entre les pôles d'un électro-aimant produisant un champ magnétique perpendiculaire au plan de la figure, le faisceau étroit de rayons qui ont pénétré par la fente S₁ normalement au plan de celle-ci, s'incurve dans le champ magnétique et décrit pour une valeur convenable du champ une trajectoire circulaire ayant son centre sur l'axe du cylindre et aboutissant à la fente de sortie S₂. Le diaphragme D arrête une partie des rayons dispersés. On réalise dans l'appareil un vide aussi bon que possible.

La chambre de mesures contient une électrode isolée E connectée à un électroscope Wilson et destinée à recevoir la charge du faisceau. L'expérience consiste à faire varier la chute de potentiel et à mesurer l'intensité du courant de charge pour une valeur constante du champ H. En portant la valeur de V en abscisse et celle du courant de charge en ordonnée, on obtient une courbe qui offre des maxima aigus. Chaque maximum correspond à une valeur de $\frac{e}{m}$ reliée au potentiel V par la relation

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{H^2 R^2}$$

où H est la valeur du champ magnétique et R le rayon de la trajectoire circulaire.

Les valeurs de V utilisées dans ces expériences étaient comprises entre 500 et 2.000 volts. Les rayons positifs étaient émis par des sels chauffés sur l'anode incandescente en platine ou bombardés par des électrons émis par une cathode incandescente. La précision sur la mesure des masses est indiquée comme pouvant atteindre 1 %. De même que dans la méthode des paraboles, la mesure des masses est faite par comparaison avec une masse connue.

La difficulté principale des expériences consiste à maintenir une émission constante de rayons anodiques. Pour améliorer le rendement, Dempster a utilisé une anode représentée dans la figure 16. La partie ombrée à gauche représente les plateaux de fer entre lesquels est établi le champ

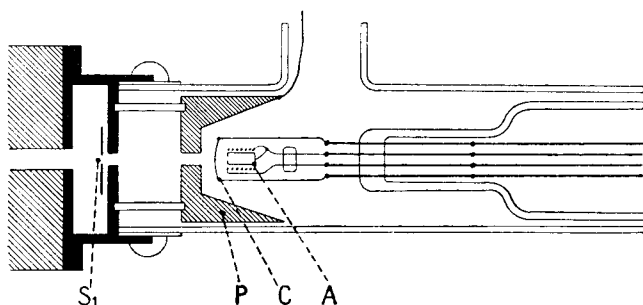


Fig. 16. — Anode de Dempster.

magnétique, S_1 est la première fente, P un écran de fer. Le champ accélérateur agit entre P et S_1 . L'anode A est un petit cylindre creux de fer rempli du métal à examiner et muni d'un petit orifice. Elle est isolée électriquement et entourée par une bobine chauffante. Des électrons émis par la cathode C (platine recouvert d'oxyde de chaux) et accélérés par la différence de potentiel (30 à 160 v.) entre A et C viennent bombarder l'anode et provoquer l'émission d'ions métalliques positifs.

Les premières expériences exécutées par Dempster ont permis d'observer les rayons positifs de quelques éléments ; hydrogène, oxygène, sodium, potassium, les ions des métaux alcalins étant émis par un sel chauffé mélangé avec du phosphate d'aluminium. Des expériences ultérieures ont permis d'analyser les rayons positifs du magnésium, du lithium, du potassium, du calcium, du zinc, et d'en prouver la complexité [60]. Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 24 à 27, (p. 115 à 119). On y porte en abscisses les masses atomiques (inversement proportionnelles à la valeur de V) et en ordonnées l'intensité du courant. On trouve 3 maxima

inégaux dans le cas du magnésium, 2 maxima dans le cas du lithium, etc. Ces résultats seront examinés plus loin.

Les maxima obtenus sont d'autant plus aigus et la précision d'autant meilleure que les fentes sont plus étroites, mais l'intensité se trouve alors réduite. Les fentes employées dans la plupart des expériences avaient une largeur d'environ 0,4 mm. Dempster a établi que la demi-largeur du maximum est donnée par $\frac{MS}{r}$, où M est la masse à mesurer, S la largeur de la fente et r le rayon de courbure (5 cm.). Plus la masse M est élevée plus il est nécessaire d'employer une fente fine pour déceler une même différence de masse.

La figure 17 représente un appareil utilisé par Aston pour la production

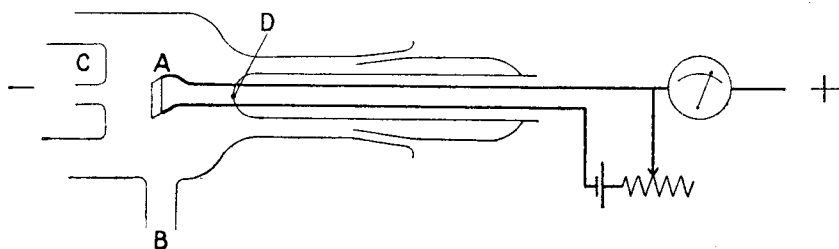


Fig. 17. — Anode d'Aston.

de rayons anodiques [61]. L'anode incandescente A est une lame de platine de dimensions 2 mm., 7 mm., 0,03 mm., soudée à des conducteurs en platine traversant le verre en D. Elle est chauffée par le passage du courant et soigneusement isolée, on l'enlève et la remet en place au moyen du rodage qui la porte. Cette anode se trouve en face et à un centimètre de distance du canal percé dans la cathode C ; l'ajutage B communique avec la pompe à vide. La feuille de platine repliée en forme de U contient la matière à examiner. Cet appareil de production qui ressemble à un tube Coolidge à pôles renversés a été utilisé soit avec une chambre d'analyse selon la méthode des paraboles, soit avec adaptation au spectrographe de masses d'Aston décrit plus loin. La difficulté principale de l'emploi réside dans les variations et la rapide extinction du faisceau d'ions positifs. Le point de départ de ce faisceau est aussi sujet à variation. Par contre, la méthode offre cet avantage que les rayons examinés sont, en général, d'une seule espèce, en raison du faible volume de gaz compris entre les électrodes.

Dans une série de recherches plus récentes, Aston a employé un nouveau dispositif plus parfait pour la production de rayons anodiques (fig. 18) [72]. Ainsi que l'indique l'échelle, l'appareil est de petites dimen-

sions. L'anode A est un petit cylindre en fer, où l'on a pratiqué une cavité contenant la pâte de graphite à laquelle est incorporée la matière à examiner. Ce cylindre, fixé à un fil de cuivre, est placé dans un tube de pyrex et peut facilement être retiré pour le renouvellement de la substance. La cathode C en aluminium, percée d'un canal, est concave, de manière à concentrer les rayons cathodiques sur l'anode. Les rayons anodiques produits pénètrent dans l'appareil d'analyse au travers de cette cathode, puis d'une deuxième électrode D reliée au sol.

Pour stabiliser le fonctionnement, malgré les variations de pression

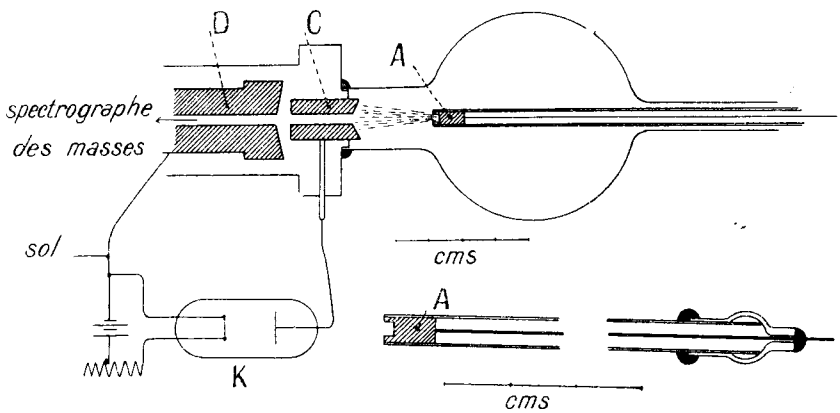


Fig. 18.

qui ont lieu dans le tube, il a paru utile d'adjoindre une cathode secondaire, réunie au sol par l'intermédiaire du kénotron K. Le courant qui traverse le tube ne peut, dans ces conditions, dépasser la limite imposée par le débit d'électrons dans le kénotron pour une température donnée du filament ; de plus, le voltage accélérateur total établi entre l'anode et l'électrode D reste fixe, tandis que varient les chutes de potentiel partielles de l'anode à la cathode C et de celle-ci au sol.

CHAPITRE IX

SPECTROGRAPHE DE MASSES D'ASTON

24. Principe et construction du spectrographe [61]. — Ce spectrographe a été établi en 1919 pour augmenter la précision que l'on pouvait obtenir dans la mesure des masses par la méthode des paraboles en remédiant à quelques inconvénients de cette méthode, tels que la réduction d'intensité par l'usage du tube capillaire, le manque de définition de la trace du faisceau sur l'écran d'observation ou sur la plaque, et la réduction d'intensité par étalement de cette trace en un arc de parabole.

Le principe de l'appareil consiste à réunir en un même point, sur une plaque sensible, les rayons positifs d'un même élément émis sous forme d'un faisceau divergent, avec des vitesses différentes. On peut atteindre

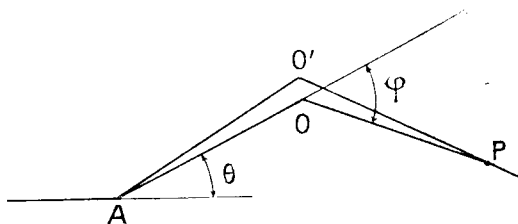


Fig. 19.

ce but par un emploi convenable de la déviation magnétique et de la déviation électrique, et l'on réalise ainsi, pour les rayons positifs, une concentration comparable à l'achromatisation des rayons lumineux par l'usage de prismes les déviant en sens inverse l'un de l'autre, avec des dispersions différentes.

Voici la théorie élémentaire de ce phénomène, en considérant les dimensions des régions de champ comme petites par rapport aux distances parcourues en dehors du champ. Soit un faisceau de rayons de même espèce (même valeur de $\frac{e}{m}$) qui subissent en A les déviations électriques (fig. 19) comprises entre AO et AO', la première correspondant à la plus

grande et la deuxième à la plus petite valeur de la vitesse. En O' et O ces rayons extrêmes subissent une déviation dans le même plan mais en sens inverse par un champ magnétique et se rencontrent au point P . Soit θ la déviation électrique de l'un des rayons, $\theta + \delta \theta$ celle de l'autre. Soient de même φ et $\varphi + \delta \varphi$ les déviations magnétiques. Les équations de déviation permettent d'écrire :

$$\theta = lh \frac{e}{mv^2} \quad \varphi = LH \frac{e}{mv}$$

où l et L sont les distances franchies dans les régions de champ h et H .

$\varphi^2 = K \theta$ où K est une constante puisque $\frac{e}{m}$ est supposé constant.

$$\text{On a donc } 2 \frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{d\theta}{\theta}.$$

D'autre part, on déduit de la figure, en considérant φ et θ comme de petits angles.

$$OA \times \delta \theta = OP \times \delta (\varphi - \theta) \quad \frac{OP}{OA} = \frac{2\theta}{\varphi - 2\theta}.$$

Sous la condition $\varphi > 2\theta$ on en déduit la distance $r = OP$ où se rencontrent les rayons extrêmes, comptée à partir du centre de la région de champ magnétique. Si OA est la distance b des deux champs, l'équation

$$r = b \frac{2\theta}{\varphi - 2\theta}$$

représente le lieu des foyers pour différentes valeurs de $\frac{e}{m}$. Pour $\varphi = 4\theta$ on a $r = b$.

Prenant comme axes OX et OY , (fig. 20) les coordonnées du foyer F sont

$$\begin{aligned} X &= r \cos (\varphi - 2\theta), \text{ approxim. } X = r \\ Y &= r \sin (\varphi - 2\theta) \quad \text{---} \quad Y = r (\varphi - 2\theta) = 2b\theta. \end{aligned}$$

L'angle θ est petit et varie peu si l'on utilise surtout les rayons d'énergie maximum. Les foyers se trouvent donc, avec une approximation suffisante, sur une ligne droite parallèle à OX et passant par le point A . Le point G où $r = b$, $\varphi = 4\theta$, est choisi comme centre d'observation. Une plaque photographique placée suivant la ligne GF est au point pour l'impression des foyers successifs.

Les rayons qui entrent dans le champ sont limités par deux fentes étroites

et parallèles S_1 et S_2 . L'impression est un spectre de lignes désigné par Aston comme *spectre de masses*.

La figure 20 représente le schéma du dispositif expérimental avec adaptation à un tube à décharge ordinaire, à ballon de 20 cm. de diamètre. La cathode C concave (rayon de courbure environ 8 cm.) est placée juste à l'entrée du ballon. Afin d'éviter la fusion du verre, le faisceau de rayons cathodiques est reçu sur un ballon de quartz D, qui sert d'anticathode et a aussi l'avantage de produire très peu de rayons X. Le courant qui passe dans le tube est de l'ordre du milliampère sous une tension de 20.000 à 50.000 volts. L'anode A est protégée par un cylindre en aluminium et fonctionne comme soupape.

Les fentes S_1 et S_2 extrêmement fines (environ 0,05 mm. de largeur sur

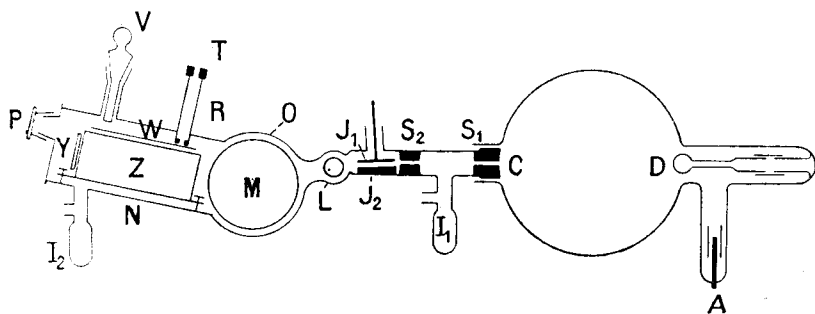


Fig. 20. — Spectrographe des masses d'Aston.

2 mm. de longueur) et distantes de 10 cm. définissent le faisceau qui est dévié et dispersé dans le champ électrique entre les plateaux J_1 et J_2 de 5 cm. de longueur, placés à 2,8 mm. de distance. Les plateaux sont inclinés sur la direction du faisceau de manière à mieux utiliser tous les rayons déviés. Ces rayons traversent un diaphragme et le canal d'un robinet à large voie, pour pénétrer dans la région de champ magnétique. Celui-ci est constitué entre les pièces polaires M d'un électro-aimant de 8 cm. de diamètre, maintenues à 3 mm. de distance. Les rayons déviés dans le champ magnétique pénètrent dans la chambre photographique N, entre deux plaques parallèles de laiton Z et W et impressionnent la plaque. Un petit écran de willémite Y sert pour l'observation préliminaire.

Le diaphragme a pour effet de sélectionner parmi les rayons déviés dans le champ électrique, ceux d'énergie maximum qui concentrent la plus grande partie de l'intensité. L'angle θ qui correspond à diverses masses ne varie donc que dans des limites étroites.

Le réglage de la position de la plaque était fait avec soin par une série de photographies prises sur les raies de l'hydrogène avec des champs magnétiques différents. On détermine ainsi les trajectoires des rayons et les points de concentration.

Le temps d'exposition variait de 20 secondes (pour les lignes d'hydrogène) à 30 minutes et davantage. On pouvait prendre 6 spectres consécutifs sur une même plaque, en déplaçant celle-ci par un dispositif convenable. Un point imprimé sur la plaque avant chaque prise de spectre, servait de point d'origine pour la mesure des distances. Les lignes obtenues sur la plaque donnent une image du système de fentes légèrement déformé par le défaut d'uniformité du champ électrique.

25. Mesure des masses. Courbe d'étalonnage. Méthode des coïncidences.

— On peut observer que, dans une certaine région du spectre de masses,

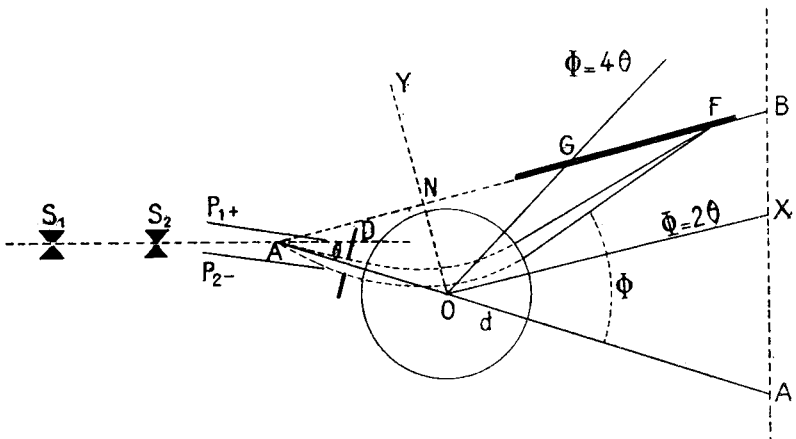


Fig. 21.

l'échelle est linéaire, les distances X étant approximativement proportionnelles aux masses. Cette circonstance, très favorable à la précision des mesures, est prévue par la théorie. La marche des rayons est représentée dans les figures 21 et 22. Aston et Fowler envisagent plus particulièrement le cas de rayons de même énergie ($\theta = \text{constante}$), pour lesquels le rayon de courbure R de la trajectoire décrite dans le champ magnétique varie comme \sqrt{m} . De la figure 22 on déduit [62]

$$\operatorname{tg} \frac{\phi}{2} = \frac{d}{R}$$

où d est le rayon de la région de champ magnétique supposée circulaire, et on peut poser

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \sqrt{\frac{m_0}{m}} \cdot \text{ où } m_0 \text{ est une masse de comparaison.}$$

La ligne ON étant perpendiculaire à la ligne AF sur laquelle se forment les foyers, la distance NF est égale à X. On a donc en posant ON = ρ .

$$X = \rho \cos (\varphi - 2 \theta).$$

Aston et Fowler cherchent la condition pour que la dérivée $\frac{d}{dm} \left(\frac{X}{m} \right)$ soit nulle et trouvent qu'il en est ainsi pour $\varphi = 4 \theta$. Ce procédé peut paraître

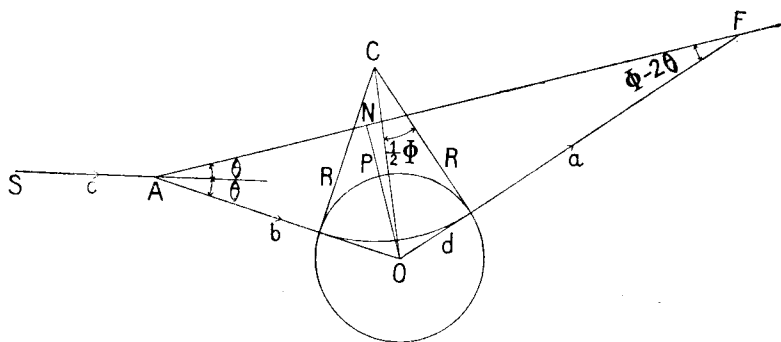


Fig. 22.

artificiel, puisque la condition ci-dessus exprime seulement que la tangente à la courbe $X = f(m)$, en un certain point, passe par l'origine, ce que l'on pourra, en général, obtenir par un choix convenable de celle-ci. Il semble plus logique de chercher le point d'inflexion de la courbe par la condition

$$\frac{d}{dm} \left(\frac{dX}{dm} \right) = 0.$$

Ce calcul appliqué à la formule trouvée pour les petites valeurs de φ et de θ .

$$X = \frac{2 b \theta}{\varphi - 2 \theta}$$

avec les conditions

$$\varphi = 2 \sqrt{\frac{m_0}{m}} \quad \frac{d\varphi}{\varphi} = -\frac{1}{2} \frac{dm}{m} \quad \frac{d\varphi}{dm} = -\frac{1}{8} \frac{\varphi^3}{m_0}$$

conduit aux résultats suivants

$$\frac{dX}{dm} = \frac{b \theta}{4 m_0} \frac{\varphi^3}{(\varphi - 2 \theta)^2} \quad \frac{d^2X}{dm^2} = -\frac{b \theta}{32 m_0^2} \frac{\varphi^3 (\varphi - 6 \theta)}{(\varphi - 2 \theta)^3}$$

d'où l'on conclut que la courbe $X = f(m)$ présente un point d'inflexion pour $\varphi = 6 \theta$.

Si l'on emploie la formule plus exacte qui n'assimile pas l'angle $\frac{\varphi}{2}$ à sa tangente, on trouve

$$X = p \frac{m - m_0 + 2 \sqrt{m m_0} \operatorname{tg} 2 \theta}{2 \sqrt{m m_0} - (m - m_0) \operatorname{tg} 2 \theta} = p f\left(\frac{m}{m_0}\right).$$

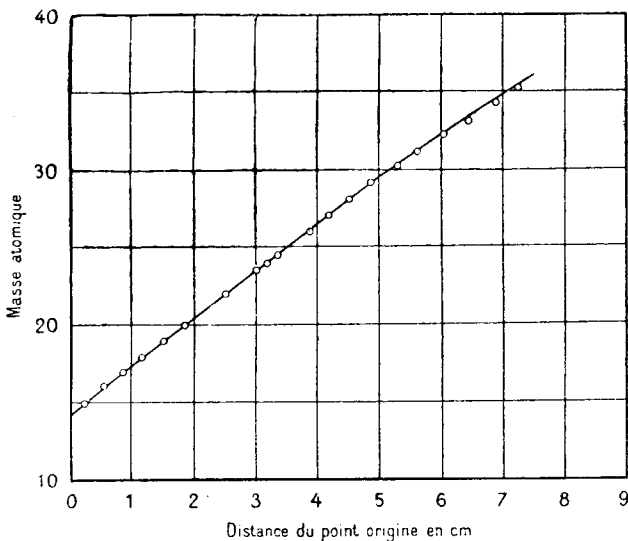


Fig. 23. — Courbe d'étalonnage du spectrographe d'Aston.

On en déduit, pour l'inflexion, une équation de degré élevé entre $\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$ et $\operatorname{tg} 2 \theta$. On peut cependant reconnaître que le point d'inflexion est très voisin de $\varphi = 6 \theta$, dans les limites de variation expérimentale de ces angles (θ environ $\frac{1}{12}$, φ compris entre 0,30 et 0,43, valeur de φ au point d'inflexion environ 0,5). Il est probable d'après cela, que l'allure linéaire de la courbe expérimentale est due à la continuation de la région de faible courbure, à partir du point d'inflexion. Cette supposition est confirmée par le sens de la courbure systématique visible sur la courbe reproduite dans la figure 23.

Cette courbe a été obtenue sans admettre une loi linéaire rigoureusement exacte. On a supposé seulement que, dans tous les cas, la distance D au point origine est de la forme $\frac{D+K}{p} = f\left(\frac{m}{m_0}\right)$ où K est la différence constante entre X et D . Le paramètre m_0 , seul influencé par les valeurs des champs qui ne sont pas les mêmes dans différentes expériences, représente une masse qui correspond à une déviation donnée dans les conditions de l'expérience. La valeur de θ est conservée constante. Conformément à l'hypothèse fondamentale ci-dessus, à deux distances données D_1 et D_2 correspondent, sur chaque plaque, des masses m_1 et m_2 , m'_1 et m'_2 , etc. dont le rapport est constant.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m'_1}{m'_2} = \text{etc.}$$

car, si la masse de comparaison m_0 est devenue $m'_0 = \alpha m_0$ dans une autre expérience, les masses m_1 et m_2 ont dû être multipliées par le même rapport α pour conserver les mêmes valeurs à D_1 et D_2 .

K et $tg\ 2\theta$ étant connus par construction ($tg\ 2\theta = 0,168$, $K = 5,4$ cm.) et la valeur de p étant connue avec une approximation moindre ($p = 2,3$ cm. environ), on considère p et m_0 comme des constantes arbitraires. Pour les déterminer, on utilise les valeurs de D correspondant sur un spectre à des valeurs connues de m . On calcule, d'autre part, $f\left(\frac{m}{m_0}\right)$

pour des valeurs choisies de $\frac{m}{m_0}$. Le rapport $\frac{D+K}{p}$ doit être constant, et l'on doit pouvoir déterminer m_0 de manière à assurer cette constance. Si avec ces données, on construit la courbe représentant m en fonction de D , les points expérimentaux viennent se placer sur cette courbe avec une bonne approximation.

On peut réunir sur une même courbe d'étalonnage les résultats expérimentaux de divers clichés. Soit, par exemple, un spectre obtenu avec le mélange de gaz carbonique et de méthane. On peut y prévoir, grâce aux résultats de la méthode des paraboles, la présence des raies $C+$, $C++$, $O+$, $O++$, O^2 , $CO+$, CO^2+ , ainsi que celles des composés $CH+$, CH^2+ , CH^3+ . On porte en ordonnées les masses connues et en abscisses les distances des lignes au point origine, et, par les points obtenus, on trace une courbe. Sur un deuxième spectre les mêmes lignes apparaissent à des places différentes, par suite d'une modification du champ magnétique. Les rapports des masses appartenant à ces lignes à celles qu'on lit sur la courbe précédente, aux mêmes abscisses, sont très voisins; la moyenne de ces

rappports donne le coefficient r de variation de m_0 . En multipliant chaque masse par ce coefficient on obtient un nouveau point de la première courbe (correspondant à une masse qui n'est pas entière). Ainsi, on arrive à perfectionner la courbe d'étalonnage par retouches successives.

On peut aussi établir une relation strictement linéaire entre les masses et les distances et dresser une table de correction expérimentale pour tenir compte de l'écart à partir de cette loi.

Signalons, enfin, la possibilité de comparer les masses par la *méthode des coïncidences*. Soit une raie correspondant à la masse m et à la distance D dans une certaine expérience. Modifions l'intensité du champ électrique h et celle du champ magnétique H jusqu'à ce qu'une autre raie vienne occuper la même place. Les trajectoires des deux rayons étant identiques, on devra avoir la relation

$$\frac{m'}{m} = \left(\frac{H'}{H} \right)^2 \frac{h}{h'}$$

Cette méthode ne suppose aucune loi relative à la relation entre les masses et les distances et peut servir à contrôler les résultats obtenus par les méthodes précédemment décrites. Ainsi, à champ magnétique constant, la raie C+ et la raie O+ apparaissent à une même distance sur la plaque pour des valeurs du potentiel V égales respectivement à 320 volts et 240 volts.

La méthode des coïncidences est indiquée tout particulièrement pour la mesure des masses pour lesquelles on manque de lignes de comparaison voisines. Il serait préférable de l'appliquer à champ électrique constant ; l'intensité des lignes serait alors maximum, puisqu'on pourrait utiliser les rayons d'énergie maximum dans les deux cas. Toutefois, les mesures des champs magnétiques présentent, d'après Aston, des difficultés qui s'opposent à l'emploi de cette méthode.

Un procédé particulièrement intéressant consiste à établir une coïncidence imparfaite ; par exemple, en supposant que la coïncidence des lignes m' et m doive être obtenue pour des potentiels V' et V , on emploie les potentiels $V' + \varepsilon$ et $V' - \varepsilon$ peu différents de V . On obtient ainsi sur la plaque, une ligne encadrée par deux lignes voisines formant parenthèse (d'où l'expression « bracketing ») et permettant la comparaison.

26. Précision des mesures. Nomenclature. — La mesure des raies est faite avec le maximum de précision compatible avec leur forme. Leurs bords de gauche qui correspondent à la déviation magnétique maximum sont bien déterminés, les bords de droite sont plus confus. On a reconnu

que les mesures relatives les plus précises correspondent aux bords de gauche, surtout quand les intensités sont comparables.

Le pouvoir séparateur de l'instrument avec des fentes de 0,04 mm. de largeur, dans la région $\varphi = 4 \theta$, est théoriquement évalué à 1 %. Pratiquement, on a pu séparer les lignes du xénon qui diffèrent de 1 sur 130. Le déplacement d'une raie par changement de 1 % de la masse atteint dans cette région du spectre, 1,39 mm. de sorte qu'on peut atteindre une précision de 1 pour mille, surtout quand on a soin d'utiliser la méthode d'encadrement.

Les dimensions du spectrographe ont été choisies les plus petites possibles, eu égard à la limite d'intensité du champ magnétique (15.000 gauss), exigeant une longueur de parcours de 8 cm. dans le cas du mercure, alors que pour l'hydrogène une longueur de moins d'un centimètre aurait pu suffire. La construction d'un petit spectrographe semble possible pour la mesure de petites masses seulement. Une discussion approfondie conduit à envisager la possibilité de perfectionnement dans l'achromatisation.

La nomenclature des lignes adoptée par Aston consiste à faire accompagner le symbole d'un élément par un index de masse, ces index ayant été reconnus des nombres entiers. Les lignes correspondant à des charges multiples sont désignées comme lignes d'ordre n , par analogie avec les spectres optiques. Les molécules ne donnent, en général, que des lignes de premier ordre ; cet argument empirique est utilisé pour trancher des cas douteux, mais ne doit pas être considéré comme ayant une valeur absolue. Les lignes correspondant aux charges négatives se rencontrent rarement, en raison du vide élevé qui existe dans l'espace entre les deux fentes et au delà du système des fentes.

CHAPITRE X

ANALYSE DES MASSES

Les résultats de cette analyse sont indiqués ici, d'après les auteurs, et principalement d'après Aston. L'ordre suivi est fréquemment le même, conforme à l'évolution progressive des recherches. Les éléments sont, de plus, distingués en deux groupes, selon que les rayons positifs ont été produits dans un tube à gaz ou dans un tube à anode incandescente.

On a désigné par m la masse atomique ou moléculaire déterminée à l'aide des rayons positifs et rapportée à l'oxygène $O = 16$, par n le nombre d'unités de charge, par P le poids atomique chimique. Pour des groupes de lignes où $n = 1$, on a indiqué, au lieu du rapport $\frac{m}{n}$, la masse m qui est mesurée par le même nombre.

27. Rayons positifs des gaz (Planches II et III).

Oxygène $P = 16$. — L'oxygène est considéré comme étalon de masse. Il fournit 3 lignes fondamentales :

Atome à charge simple.....	$O+$	$\frac{m}{n} = 16$
--- -- double.....	$O++$	» 8
Molécule à charge simple.....	O^2+	» 32

Aucun indice de complexité n'étant observé cet élément est considéré comme simple.

Carbone $P = 12.00$. — On obtient les lignes suivantes en présence d'oxygène :

Atome à charge simple.....	$C+$	$\frac{m}{n} = 12$
--- -- double.....	$C++$	» 6
Molécule CO à charge simple.....	$CO+$	» 28
--- CO^2 ---	CO^2+	» 44

Aucune ligne n'indique une structure complexe. Le rapport des lignes C^+ et CO^+ à celles de l'oxygène correspond aux nombres entiers 12 et 28 à la précision du millième que peut donner la mesure. Le carbone est donc un élément simple, de poids atomique entier.

Les lignes du carbone et de ses composés oxygénés apparaissent généralement sur les clichés, par suite de l'introduction de petites quantités de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone dans le tube de production, afin de faciliter son fonctionnement.

Hydrogène $P = 1,008$. *Hélium* $P = 4,00$. L'hydrogène joue un rôle très important dans l'étude des rayons positifs. Il est toujours présent dans les tubes à décharge. Ses lignes sont très intenses et peuvent être observées sur l'écran de willémité; elles sont utilisées pour le réglage du spectrographe. On observe l'atome à charge simple H^+ et la molécule H^2+ à charge simple. On observe aussi H^3+ sous certaines conditions (voir p. 88).

La détermination exacte de la masse de l'hydrogène a été effectuée par comparaison avec celle de l'hélium, comparée elle-même aux masses étalons. Ce procédé a permis d'atteindre une sensibilité élevée.

L'hélium fournit très facilement la ligne He^+ , mais il a été impossible d'obtenir la ligne He^{++} , bien que celle-ci corresponde à l'état dans lequel l'hélium est émis par les radioéléments, lors de transformations radioactives. La difficulté pour libérer le noyau d'hélium est à rapprocher du potentiel d'ionisation très élevé (environ 80 volts) qui correspond à la perte des deux électrons [63]. D'après Aston, un noyau d'hélium mis en liberté ne peut manquer de reprendre un électron lors de son passage entre les fentes ou dans la région du champ.

Pour comparer entre elles les masses H^+ , H^2+ , H^3+ , He^+ , O^{++} , Aston a utilisé la méthode d'encadrement (voir p. 104). Avec l'emploi successif de potentiels 250 volts, $500 + 12$ v. et $500 - 12$ v., à champ magnétique constant, la ligne H^2+ apparut entourée symétriquement par deux lignes atomiques H^+ ce qui prouve que la masse de la molécule est exactement double de celle de l'atome. Le champ magnétique ayant été augmenté, les mêmes opérations ont été répétées pour les lignes He^+ et H^2+ , mais cette fois, la parenthèse n'est symétrique ni quand la ligne H^2+ est comprise entre deux lignes He^+ ni quand la ligne He^+ est comprise entre deux lignes H^2+ . On en déduit que la masse de l'hélium est moins du double de celle de la molécule d'hydrogène. La même méthode est ensuite utilisée pour la comparaison des masses $He^+ O^{++}$ et H^3+ . Les résultats sont contrôlés par la comparaison directe des masses He^+ et C^{++} ainsi que H^3+ et He^+ .

Les résultats les plus précis ont été résumés dans le tableau suivant :

		Masse de comparaison	Masse mesurée
He +	} Méthode d'encadrement.....	O + + $\frac{m}{n} = 8$	3,994 — 3,996
		C + + » = 6	4,005 — 4,010
H ³ +	} Méthode d'encadrement.....	C + + » = 6	3,025 — 3,027
		He + » = 4	3,021 — 3,030
H ² +	Méthode d'encadrement	He + » = 4	2,012 — 2,018

Aston a conclu de ces nombres que l'hydrogène est un élément simple dont le poids atomique doit être admis égal à 1,008 conformément aux déterminations chimiques précises. Il admit aussi que le composé H³ est une molécule triatomique d'hydrogène à charge simple et que l'hélium est un élément simple.

Ainsi que l'avait déjà observé J. J. Thomson, l'atome d'hydrogène n'apparaît jamais avec charge multiple. Ceci résulte de ce que cet atome dont le nombre atomique est 1, ne possède qu'un électron, et ne peut perdre que celui-là. Dépourvu de cet électron unique, l'atome d'hydrogène est réduit à l'état de noyau, ou *électron positif* et reçoit, à cet état, le nom de *proton*.

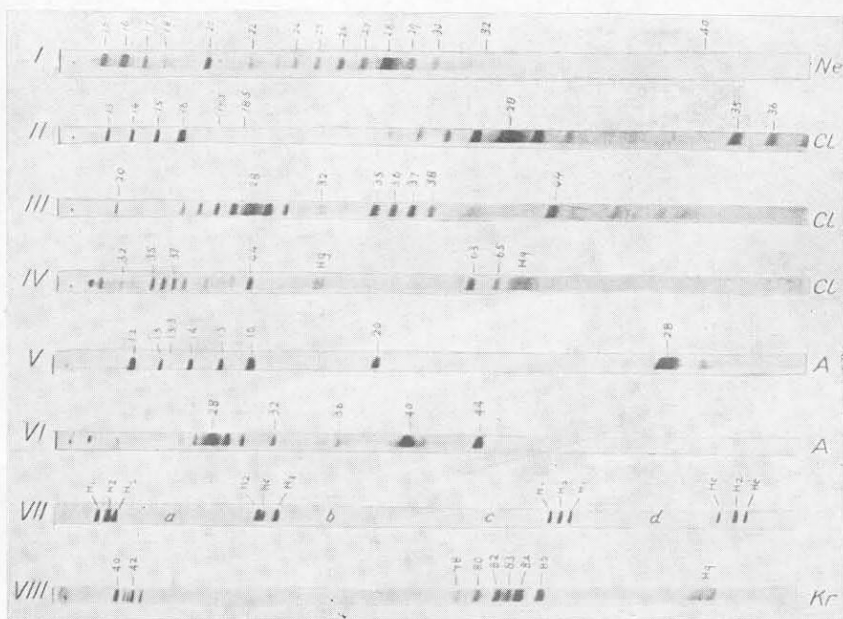
L'hydrogène présent dans les tubes à décharge s'associe avec l'oxygène et avec le carbone pour donner lieu à des lignes moléculaires, qui constituent des groupes de référence très utiles. Aston considère les groupes suivants :

Groupe C ₁	}	C +	$m = 12$	Groupe C ₂	}	$m = 24$
		CH +	» 13			» 25
		CH ² +	» 14			» 26
		CH ³ +	» 15			» 27
		CH ⁴ +	» 16			» 28
		OH +	» 17			» 29
		OH ² +	» 18			» 30
		OH ³ +	» 19			

Ces groupes proviennent de traces de vapeur d'eau, de la graisse des rodages et de gaz carbonés introduits dans le tube.

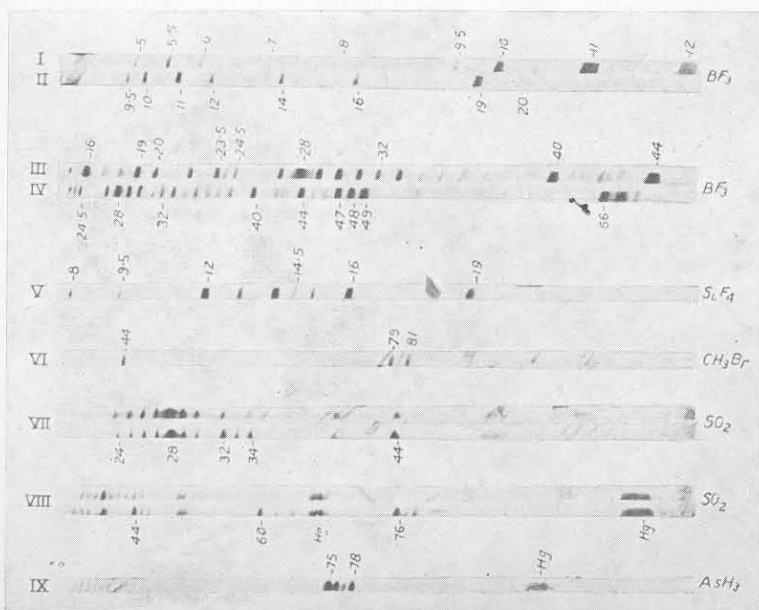
Azote $P = 14,01$. Cet élément donne une ligne atomique Az + et une ligne moléculaire Az² + qui ne peuvent être distinguées, à la précision de l'appareil, des lignes CH² + et CO +. D'autre part, la ligne de second

PLANCHE II



Spectres de masses.
(Reproduction autorisée par les éditeurs du *Philosophical Magazine*).

PLANCHE III



ordre $Az \div \div$ mesurée avec précision, correspond à $\frac{m}{n} = 7$ exactement. On admet que cet élément est simple.

Bore $P = 10,90$. *Fluor* $P = 19,00$. Ces éléments ont été examinés simultanément. Leurs poids atomiques ont fait l'objet d'une révision récente [64]. Les tentatives faites pour obtenir les lignes du bore au moyen de l'hydrure n'ayant pas réussi, Aston a utilisé le trifluorure de bore, préparé à partir d'acide borique et de borofluorure de potassium. Ce gaz a été mélangé avec du gaz carbonique, avant l'introduction dans le tube à décharge. Lors du fonctionnement de celui-ci, l'anticathode en silice s'altère visiblement, et le tube est mis hors d'usage. En même temps, réapparaissent dans les spectres les traces de gaz qui avaient été présents dans le tube lors d'expériences préalables, mais qui avaient été éliminés aussi complètement que possible. Cet effet est lié à l'altération des parois.

Les lignes intenses 10 et 11 sont attribuées au bore comme lignes de premier ordre ; elles sont accompagnées de lignes de second ordre 5 et 5,5. On en conclut que le bore se compose de deux isotopes B_{10} et B_{11} . Les intensités relatives des lignes ne correspondent pas bien au poids atomique moyen ; toutefois, on n'a pu conclure à l'existence d'un isotope de poids atomique 12 qui eût pu expliquer la divergence.

Le poids atomique du fluor est très exactement un nombre entier, et conformément à la présomption qui en résulte, cet élément se montre simple. Il présente une forte ligne $F+$, $m = 19$ et une ligne de second ordre $F \div \div$, $\frac{m}{n} = 9,5$. Une ligne très faible $m = 20$ est attribuable à $HF+$. On observe encore les lignes $B_{10} F^2+$ ($m = 48$) et $B_{11} F^2+$ ($m = 49$).

Aluminium $P = 26,96$. Ce corps donne une forte ligne, $m = 27$, qui provient probablement de l'attaque des électrodes. Il est considéré comme simple [66].

Silicium $P = 28,3$ (1). Dans les spectres obtenus avec le trifluorure de bore on remarque une ligne $m = 47$ qui est attribuée au fluorure de silicium résultant de l'attaque de l'anticathode. Pour contrôler ce fait on introduisit dans le tube purgé de bore, du tétrachlorure de silicium préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium et la silice. L'intensité des lignes du bore 48 et 49 fut réduite, alors que la ligne 47 demeurait intense. Elle doit être attribuée au composé $Si_{28} F+$ de sorte que Si_{28} est un

(1) Ce poids atomique est contesté par BAXTER, WEATHERELL et HOLMES [68] qui admettent un nombre plus voisin de 28,1.

composant important du silicium. Cette conclusion est confirmée par la présence de fortes lignes 66 et 85 qui correspondent au bifluorure et au trifluorure de silicium. On trouve de plus un deuxième silicium Si_{20} .

Voici l'ensemble des valeurs $\frac{m}{n}$ observées

$\text{Si}_{28} \text{F} +$	47	$\text{Si}_{29} +$	29
$\text{Si}_{28} \text{F}^2 +$	66	$\text{Si}_{29} + +$	14,5
$\text{Si}_{28} \text{F}^3 +$	85	$\text{Si}_{29} \text{F} +$	48
		$\text{Si}_{29} \text{F}^2 +$	67
		$\text{Si}_{29} \text{F}^3 +$	86

Un dernier groupe de lignes 30, 49, 68, 87, suggère l'existence d'un troisième isotope Si_{30} rendu probable aussi par les intensités relatives des lignes de Si_{28} et Si_{29} . Toutefois, le degré de certitude n'est pas le même que pour Si_{28} et Si_{29} .

Le fluor jouit de la propriété exceptionnelle de former des composés moléculaires à charge double avec le bore ou le silicium. Ainsi s'expliquent les lignes 23,50, 24,50 et 33,50, lignes de second ordre correspondant respectivement aux lignes de premier ordre 47, 49 et 67.

Néon $P = 20,20$. Une des premières recherches effectuées à l'aide du spectrographe de masses a été l'analyse du néon, en vue de la confirmation de l'hypothèse de J. J. Thomson déduite d'expériences faites par la méthode des paraboles (voir p. 89). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange d'oxyde de carbone et de néon, à 20 % environ de néon.

Le néon apparut sur les spectres avec ses deux lignes du premier ordre et deux lignes du second ordre, appartenant à deux composants de masse 20,00 et 22,00, à la précision de 0,1 %. Voici la série de mesures qui ont conduit à ce résultat [65]:

Premier ordre		Second ordre		
20,00	22,00	9,98	11,00	
19,95	22,01	10,02	10,99	
20,00	21,90	10,01	11,06	
19,98	22,10	9,98	10,98	
20,00	22,03	9,98	11,01	
19,90	21,98			
Moy.	19,97	22,00	10,00	11,00

Les intensités de ces lignes sont en accord avec la proportion 9 à 1 qui

correspond au poids atomique moyen 20,20. Une ligne faible suggère la possibilité de l'existence d'un troisième isotope Ne_{21} , mais pourrait aussi appartenir à un hydrure.

Phosphore $P = 31,04$. *Arsenic* $P = 74,96$. L'analyse de ces éléments a été faite à l'aide des gaz PH_3 et AsH_3 qui ont donné des résultats très analogues. Dans chaque cas un groupe de 4 raies a été obtenu. Aston attribue la première et la plus forte à l'élément, la deuxième à l'hydrure, la troisième faible au bihydrure, la quatrième assez forte au trihydrure. Les deux éléments paraissent simples et ne donnent pas de lignes de second ordre.

Soufre $P = 32,06$. Le spectre du soufre a été obtenu par introduction de gaz sulfureux dans le tube à décharge. Ce spectre présente les lignes suivantes :

S +	$m = 32$	COS +	$m = 60$
SH +	$m = 33$	SO ² +	$m = 64$
SH ² +	$m = 34$	CS ² +	$m = 76$
CS +	$m = 44$		

Il est à remarquer que les lignes étalons 32 et 44 apparaissent aussi sur le spectre de comparaison (O^2+ et CO^2+), mais leur intensité est augmentée en présence du soufre. On observe aussi quelques faibles lignes qui s'expliquent par la présence de composés hydrogénés moins abondants. Aucun isotope n'a été décelé avec certitude. S'il en existait un de masse 33, sa proportion évaluée d'après le poids atomique serait 6%, et l'on devrait observer une ligne 35 correspondant à SH^2+ .

Chlore $P = 35,46$. Le spectre de masse du chlore a d'abord été étudié sur le gaz chlorhydrique, auquel ensuite on a substitué le phosgène COCl_2 pour éviter l'attaque du mercure. Les spectres obtenus mettent en évidence la structure complexe du chlore. On observe les lignes suivantes :

1 ^{er} ordre		2 ^e ordre	
Cl_{35} +	$m = 35$	$\text{Cl}_{35}++$	$\frac{m}{n} = 17,5$
Cl_{35}H +	$m = 36$	$\text{Cl}_{37}++$	$m = 18,5$
Cl_{37} ..	$m = 37$		
Cl_{37}H ..	$m = 38$		
$\text{COCl}_{35}+$	$m = 63$		
$\text{COCl}_{37}+$	$m = 65$		

L'ensemble de ces lignes montre très clairement que le chlore se compose

de deux isotopes de masses 35 et 37 [65]. Dans d'autres expériences Aston a obtenu des raies correspondant au chlore à charge négative, et en ce cas les raies 35 et 37 apparaissent seules. Sur certains spectres du chlore une faible ligne correspond à la masse 39 et pourrait provenir d'un troisième isotope. Les expériences ultérieurement faites sont défavorables à l'attribution de cette ligne.

Argon $P = 39,9$. L'étude de ce gaz a été faite dans un mélange de gaz carbonique et de méthane avec 20 % d'argon. Lignes obtenues

$\text{Ar}_{40} +$	$\frac{m}{n} = 40$
$\text{Ar}_{36} +$	» = 36
$\text{Ar}_{40} + +$	» = 20
$\text{Ar}_{40} + + +$	» = 13,33

La première de ces lignes, très forte, met en évidence le constituant principal, confirmé par ses lignes du second et du troisième ordre. Des mesures très précises faites sur cette dernière fixent la masse atomique à $40,00 \pm 0,02$. Le deuxième isotope de masse 36 donne une ligne faible dont l'intensité est néanmoins dans un rapport défini avec celle de la ligne 40.

Le spectre de l'argon a aussi été obtenu dans toutes les expériences faites avec le krypton et le xénon. L'ensemble des observations confirme l'existence de deux isotopes. D'après la valeur du poids atomique, la proportion de l'isotope de masse 36 est environ 3 %.

Fer $P = 55,84$. En utilisant le fer carbonyle on obtient une forte ligne 56. Il paraît possible que le fer soit un élément simple [67].

Nickel $P = 58,68$. Le nickel forme un composé volatil, le nickel-carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, qui est rapidement détruit lors du passage du courant dans le tube à décharge. Les expériences faites par J. J. Thomson avec ce produit, par la méthode des paraboles, ont échoué par suite de ce manque de stabilité. Aston a réussi à obtenir un spectre de masse au moyen d'un mélange de nickel-carbonyle et de gaz carbonique [66, 67], sous forte intensité du courant. Le spectre offre deux lignes dont la première est la plus forte :

$\text{Ni}_{58} +$	$m = 58$
$\text{Ni}_{60} +$	$m = 60$

La mesure des masses est faite par rapport aux lignes du mercure (3^e et 4^e ordre), à la précision de 0,1 %, et contrôlée par une comparaison avec

la ligne 44 du gaz carbonique. Le nickel se compose donc d'au moins deux isotopes dont les masses sont des nombres entiers, à la précision indiquée. Le rapport des intensités (environ 2) est en accord avec la valeur du poids atomique.

La position du nickel dans la classification périodique présente une anomalie en ce sens que le nickel suit le cobalt, contrairement à l'ordre des poids atomiques. Si l'isotope de masse 60 eût été prédominant, cette interversion ne se présenterait pas.

Brome $P = 79,92$. Les expériences ont été faites avec le bromure de méthyle et ont donné des résultats parfaitement définis. La structure est complexe :

Br ₇₉ +	$m = 79$	Br ₇₉ + +	$\frac{m}{n} = 39,5$
Br ₇₉ H +	» = 80	Br ₈₁ + +	» = 40,5
Br ₈₁ +	» = 81		
Br ₈₁ H +	» = 82		

Les lignes 79 et 81, de même intensité, ont été attribuées à deux isotopes du brome, tandis que les lignes 80 et 82, plus faibles, appartiennent aux deux acides bromhydriques correspondants. Les lignes de second ordre des deux bromes sont très faibles. La complexité du brome était inattendue puisque le poids atomique est presque entier.

Krypton $P = 82,92$. *Xénon* $P = 130,2$. Ces gaz ont été étudiés sur des résidus d'évaporation d'air liquide contenant aussi de l'azote, de l'oxygène et de l'argon. Chacun des deux gaz rares offre une structure complexe représentée par un groupe d'isotopes de masses voisines.

Krypton masses 78, 80, 82, 83, 84, 86.

Xénon masses 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134, 136.

Le krypton donne une faible ligne 78 et 5 lignes intenses qui sont reproduites dans le deuxième ordre, et avec moins d'intensité dans le troisième ordre. Les lignes de deuxième ordre peuvent être comparées avec précision à celles de l'argon, les lignes du troisième ordre à celles de l'oxyde de carbone ou de l'azote (molécule 28).

Le groupe du xénon est mesuré par l'intermédiaire de la ligne de 2^e ordre 64,5, qui est comparée à la ligne du 3^e ordre du mercure. Les lignes 124, 126, 128 et 130 sont faibles.

Sélénium $P = 79,2$. *Tellure* $P = 127,5$. L'étude de l'hydrogène sélénié et du tellure de méthyle n'ont donné aucun résultat. En volatilissant

directement le sélénium [66] par bombardement cathodique Aston a obtenu 5 fortes lignes et une faible (pour $m = 74$).

Sélénium masses 74, 76, 77, 78, 80, 82.

Quelques-unes de ces lignes correspondent à des isobares du krypton. Le même procédé a été appliqué sans succès au tellure.

Iode $P = 126,92$. L'expérience faite avec un mélange de CO^2CH^4 et d'iodure de méthyle conduit à envisager un seul élément donnant une ligne de masse 127, confirmée par la ligne 142 de l'iodure de méthyle.

Toutefois, les expériences de Kohlweiler [67] sur la diffusion fractionnée de la vapeur d'iode conduisent cet auteur à admettre que celle-ci n'est pas homogène, et qu'en plus du composant principal dont la masse a été mesurée par Aston, il y aurait encore au moins deux isotopes, l'un de masse inférieure et l'autre de masse supérieure (voir p. 187).

Étain $P = 118,7$. Les expériences faites avec le tétrachlorure d'étain ont permis d'obtenir un groupe de lignes attribuable à l'étain accompagné d'un groupe plus faible pouvant correspondre aux chlorures. Ces résultats n'ont pu être reproduits tout d'abord en raison des difficultés que présente le travail avec ce gaz. Des expériences ultérieures faites avec le tétraméthide, à l'aide de plaques sensibilisées pour les rayons positifs, ont donné des résultats définis. Les lignes suivantes sont attribuées avec certitude à l'étain :

Sn masses 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 124.

Les intensités relatives de ces lignes sont en accord avec le poids atomique moyen. Les masses qui correspondent aux lignes sont en réalité inférieures de deux ou trois millièmes aux nombres entiers indiqués ci-dessus, tandis que les différences des lignes sont exactement des nombres entiers [66].

Antimoine $P = 120,2$. Les essais faits au moyen de Sb H^3 n'ont donné aucun résultat. En employant le triméthylantimoine, Aston a obtenu deux lignes correspondant aux masses 121 et 123 [67, 69]. Ces résultats ne sont pas en accord avec le poids atomique adopté, mais correspondent très bien au nombre 121,77 récemment déterminé par Willard et Mc Alpine [68].

Mercure $P = 200,6$. Le mercure étant employé dans diverses parties de l'appareillage, sa vapeur est toujours présente dans le tube à décharge et ses lignes qui apparaissent sur la plupart des clichés servent d'échelle de références. Le mercure est une substance complexe.

Hg +	$m = 197-200$	Groupe non résoluble avec la dispersion du
Hg +	$\text{»} = 202$	spectrographe actuel.
Hg +	$\text{»} = 204$	

Le groupe de ces lignes est reproduit au 2^e ordre et au 3^e ordre. Le mercure est remarquable par la faculté signalée plus haut de porter jusqu'à 8 unités de charge positive, ce qui revient à perdre 8 électrons qu'il récupère ensuite un à un pour donner la série de paraboles observées par J. J. Thomson (voir p. 87).

28. Analyse des rayons anodiques.

Lithium $P = 6,94$ [70]. Aston et G. P. Thomson ont appliqué la méthode

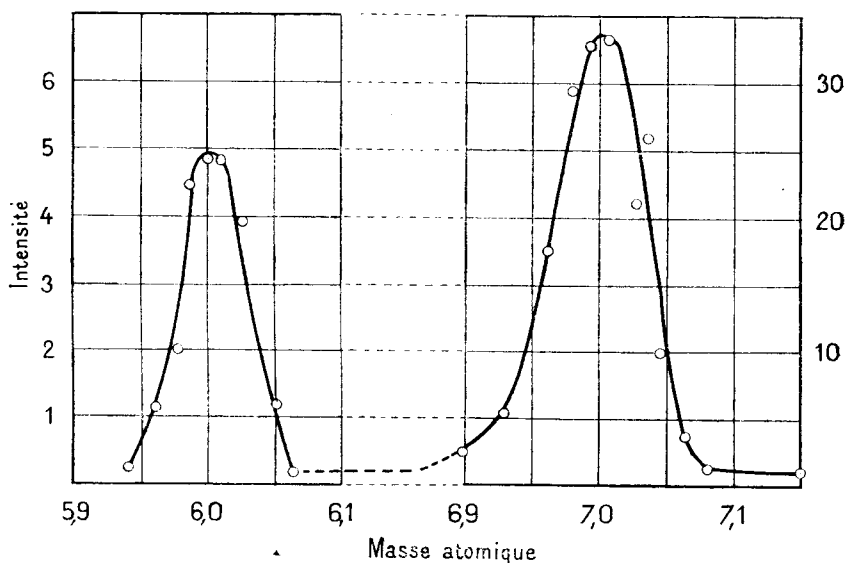


Fig. 24. — Courbe du Lithium.

des paraboles à l'examen des rayons anodiques d'un mélange de phosphates de sodium et de lithium. On obtient ainsi une forte parabole correspondant à $m = 7$ et une autre plus faible correspondant à $m = 6$. Les mêmes résultats ont été obtenus indépendamment par Dempster, au moyen de la mesure du courant de charge (voir p. 92), et sont représentés dans la fig. 24.

Les mesures de Dempster [70] prouvent que s'il existe des isotopes de masses 5, 8, 9, ce ne peut être qu'en proportion très faible, car l'intensité des courants de charge pour ces valeurs est inférieure à 2 % de celle qui

correspond à $m = 7$. La différence des masses des deux composants est égale à une unité, à la précision de 0,01 à 0,02.

Conformément à la valeur du poids atomique, la proportion des isotopes 6 et 7 devrait être environ 1 à 16. Cependant l'expérience montre que le rapport des courants de charge est très variable (de 37 à 5 dans les expériences faites divers jours, avec des anodes différentes). Les raisons de cette variabilité n'ont pas été élucidées ; il semble que les condi-

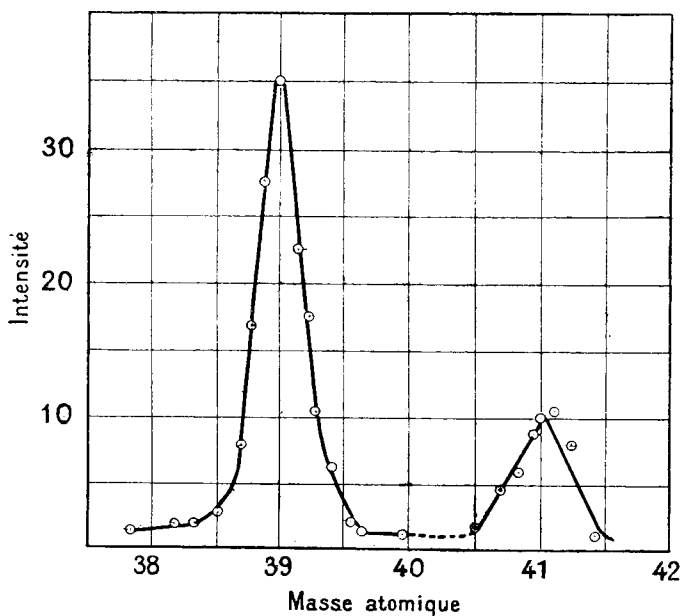


Fig. 25. — Courbe du potassium.

tions d'évaporation puissent être différentes pour les deux isotopes, suivant l'état de la surface. Les mesures les plus récentes d'Aston donnent pour m les valeurs 6,008 et 7,006, avec un rapport d'intensités normal [72].

La production des rayons du lithium a toujours été accompagnée d'une forte production de rayons d'hydrogène atomique à charge simple, sans H^2 , H^3 ou He en proportion appréciable. Ces rayons H^+ sont obtenus avec des anodes neuves ou avec celles qui ayant été purgées des gaz occlus, ont été à nouveau au contact de l'air pendant quelque temps, cet air pouvant contenir des traces d'humidité.

Glucinium $P = 9,1$. Les rayons anodiques du glucinium ont été obtenus par G. P. Thomson à partir d'un mélange de bromure de sodium et de

fluorure de glucinium. L'examen par la méthode des paraboles donne une seule ligne intense pour $m = 9$ (par comparaison avec le sodium $m = 23$). Aucun composant de moindre intensité n'a été observé aux valeurs $m = 10$ et $m = 11$. On conclut que Gl est un élément simple [71], résultat confirmé par Aston qui a trouvé pour m la valeur 9,002 [72].

Sodium $P = 23,00$. Potassium $P = 39,10$. Les rayons anodiques du sodium et du potassium ont été examinés par la méthode du courant de charge (Dempster) et par celle des paraboles et du spectrographe de

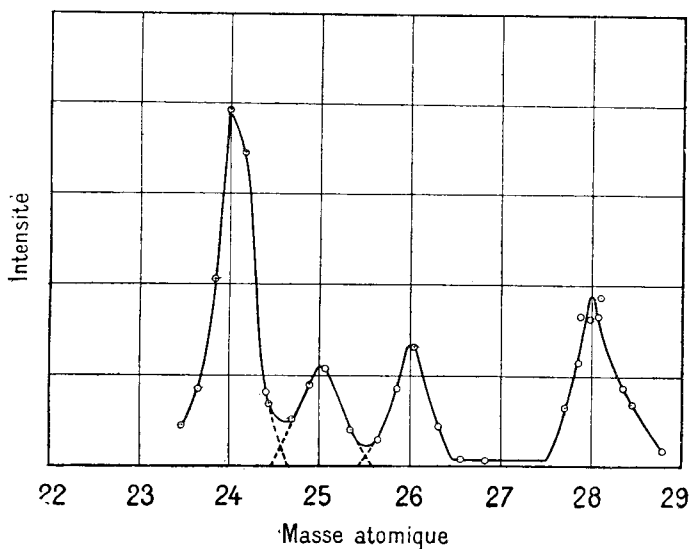


Fig. 26. — Courbe du magnésium.

masses (Aston). Ces expériences ont prouvé que le sodium est un élément simple $m = 23$, ainsi que l'indique son poids atomique, tandis que pour le potassium on trouve deux lignes : $m = 39$ (forte) et $m = 41$ (faible) (fig. 25)

Le rapport des intensités de K_{39} et K_{41} est égal à 18, en accord avec la valeur du poids atomique chimique.

Magnésium $P = 24,32$ [72]. Le magnésium a été étudié par Dempster. L'émission provenait d'un ruban ou d'une tige de magnésium rendus incandescents et bombardés par les rayons cathodiques. La courbe (fig. 26) met en évidence l'existence de 3 isotopes de masses 24, 25 et 26, avec, en plus, un maximum à 28, correspondant à la molécule d'azote Az^2 + qui a servi comme repère.

Le rapport des intensités s'est montré sensiblement constant dans diverses expériences. Il est exprimé par les nombres 6,9 : 1,04 : 1. On en déduit un poids atomique 24,336 qui correspond bien au poids atomique moyen observé. Cependant là aussi, comme dans le cas du lithium, on a observé des divergences dans le rapport des intensités.

Calcium $P = 40,07$. G. P. Thomson a observé pour le calcium une parabole d'intense correspondant à $m = 39$ à 41. Dempster a obtenu par la méthode du courant de charge un maximum important $m = 40$, mesuré par comparaison avec ceux du potassium $m = 39$ et du magnésium $m = 24$. Il a observé, de plus, un faible composant $m = 44$; celui-ci subsiste même quand on opère avec du calcium distillé dans un vide élevé, afin d'éliminer toute trace de carbonate pouvant donner lieu à la production de la ligne CO^2 . On a donc pour le calcium 2 isotopes, 40 et 44. Le calcium Ca_{40} est un isobare de l'argon ainsi qu'il a été vérifié par Aston [72]. Le rapport des intensités de Ca_{40} et Ca_{44} a été trouvé égal à 70, en bon accord avec le poids atomique chimique.

Scandium $P = 45,1$. *Titane* $P = 48,1$. *Vanadium* $P = 51,0$. *Chrome* $P = 52,0$. *Manganèse* $P = 54,93$. *Cobalt* $P = 58,97$. Aston indique pour chacun de ces éléments une ligne unique correspondant au nombre entier présumé [72]. Il est à remarquer que Mn_{55} est le 8^{me} terme d'une série de masses dont les 7 termes précédents n'ont pas été observés.

$$(2, 3, 5 = 2 + 3, 8 = 3 + 5, \text{ etc.}).$$

Cuivre $P = 63,57$. Dempster [72] a indiqué pour ce corps 3 isotopes de masses 62, 64 et 66. Les nombres donnés par Aston sont 63 et 65, avec le rapport d'intensités prévu 2,5 : 1, sans déviation de la loi des nombres entiers [72]. Cette structure est plus conforme à celle qu'on peut présumer d'après la valeur impaire du nombre atomique [67].

Zinc $P = 65,37$. L'examen des rayons anodiques du zinc par Dempster conduit à admettre 4 isotopes (fig. 27). Ces expériences, faites avec une anode, contenant du calcium et du zinc, ont permis une comparaison exacte conduisant aux valeurs :

Zn masses 64, 66, 68, 70.

Ces résultats sont conformes à la règle d'après laquelle des masses atomiques paires correspondent aux nombres atomiques pairs (voir p. 132).

L'intensité relative des lignes variait d'abord considérablement avec les

conditions de l'expérience, mais après élimination d'effets perturbateurs attribués au champ électrique, les rapports d'intensité se sont montrés constants et en accord approximatif avec le poids atomique chimique. On peut soupçonner l'existence d'un faible isotope de masse 67.

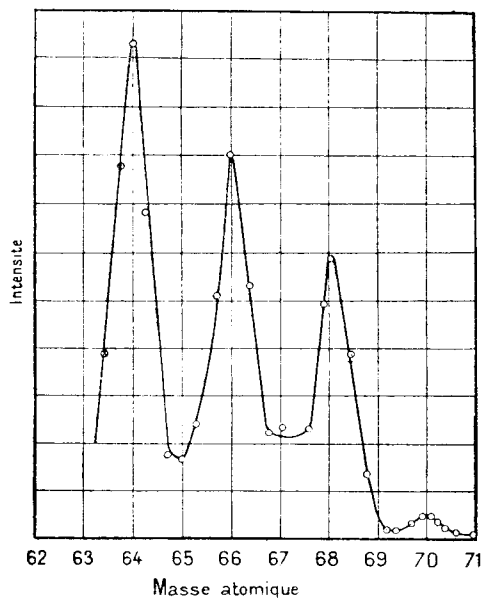


Fig. 27. — Courbe du zinc.

Gallium $P = 70,1$. *Germanium* $P = 72,5$. Pour le premier de ces éléments Aston a trouvé 2 isotopes de masses 69 et 71, avec un rapport normal, pour le second 3 isotopes de masses 70, 72 et 74 (nombres entiers), avec un rapport approximatif 2 : 4 : 5.

Rubidium $P = 85,45$. *Cæsium* $P = 132,81$. Aston [61] a examiné les rayons positifs d'un mélange de sels de potassium et de sodium avec du chlorure de rubidium et du chlorure de cæsium. Les lignes du rubidium ont été mesurées par rapport à la ligne 39 du potassium, et celle du cæsium par rapport aux lignes du rubidium. On trouve pour Rb les masses 85 et 87, pour Cs la masse 133.

Le rapport des intensités des lignes du rubidium correspond au poids atomique chimique. Pour le cæsium, on n'a aperçu aucune trace d'une ligne de masse inférieure à 133 pouvant expliquer l'écart du poids atomique chimique à partir de $m = 133$.

TABLEAU VIII

TYPES CHIMIQUES		N	P. A. chim.	n	ISOTOPES Masses	
1	Hydrogène..	H	1,008	1	1,008	
	Hélium	He	4,00	1	4	
2	Lithium....	Li	6,94	2	6 7	
	Glucinium..	Gl	9,1	1	9	
	Bore.....	B	10,9	2	10 11	
	Carbone....	C	12,00	1	12	
	Azote.....	Az	14,008	1	14	
	Oxygène...	O	16,00	1	16	
	Fluor.....	F	19,00	1	19	
	Néon.....	Ne	20,20	2	20 22	
	3	Sodium....	Na	23,00	1	23
		Magnésium..	Mg	24,32	3	24 25 26
Aluminium..		Al	26,96	1	27	
Silicium....		Si	28,3	2	28 29 30	
Phosphore..		P	31,04	1	31	
Soufre.....		S	32,06	1	32	
Chlore.....		Cl	35,46	2	35 37	
Argon.....		A	39,9	2	36 40	
4	Potassium..	K	39,10	2	39 41	
	Calcium....	Ca	40,07	2	40 44	
	Scandium...	Sc	45,1	1	45	
	Titane.....	Ti	48,1	1	48	
	Vanadium..	V	51,0	1	51	
	Chrome....	Cr	52,0	1	52	
	Manganèse..	Mn	54,93	1	55	
	Fer.....	Fe	55,84	1	56	
	Cobalt.....	Co	58,97	1	59	
	Nickel.....	Ni	58,68	2	58 60	
	Cuivre.....	Cu	63,57	2	63 65	
	Zinc.....	Zn	65,37	4	64 66 68 70	
	Gallium....	Ga	70,10	2	69 71	
	Germanium..	Ge	72,5	3	70 72 74	
	Arsenic....	As	74,96	1	75	
	Sélénium...	Se	79,2	6	74 76 77 78 80 82	
	Brome.....	Br	79,92	2	79 81	
	Krypton....	Kr	82,92	6	78 80 82 83 84 86	
5	Rubidium..	Rb	85,45	2	85 87	
	Strontium..	Sr	87,63	1	88	
	Yttrium....	Y	88,9	1	89	
	Zirconium..	Zr	90,6			
	Niobium....	Nb	93,1			
	Molybdène	Mo	96,0			
—	—	43				
Ruthenium.	Ru	101,7				

TABLEAU VIII (Suite)

TYPES CHIMIQUES		N	P. A. chim.	n	ISOTOPES Masses
Rhodium...	Rh	45	102,9		
Palladium...	Pd	46	106,7		
Argent.	Ag	47	107,88	2	107 109
Cadmium...	Cd	48	112,40		
Indium...	In	49	114,8		
5 Etain.....	Sn	50	118,7	8	116 117 118 119 120 121 122 124
Antimoine...	Sb	51	121,77	2	121 123
Tellure.....	Te	52	127,5		
Iode.....	I	53	126,92	1	127
Nénon.	X	54	130,2	9	124 126 128 129 130 131 132 134 136
<hr/>					
Coesium...	Cs	55	132,81	1	133
Baryum...	Ba	56	137,37		
Lanthane...	La	57	139,0		
Cérium.....	Ce	58	140,25		
Praséodyme	Pr	59	140,6		
Néodyme...	Nd	60	144,3		
—	—	61	—		
Samarium...	Sm	62	150,4		
Europium...	Eu	63	152,0		
Gadolinium	Gd	64	157,3		
Terbium...	Tb	65	159,2		
Dysprosium.	Ds	66	162,5		
Holmium...	Ho	67	163,5		
Erbium.....	Er	68	167,7		
Thulium...	Tu	69	168,5		
6 Ytterbium...	Yb	70	173,5		
Lutecium...	Lu	71	175		
Celtium....	Ct	72	—		
Tantale....	Ta	73	181,5		
Tungstène	W	74	184,0		
—	—	75	—		
Osmium....	Os	76	190,9		
Iridium....	Ir	77	193,1		
Platine....	Pt	78	195,2		
Or.....	Au	79	197,2		
Mercure....	Hg	80	200,6	6	197-200 202 204
Thallium...	Tl	81	204,0	4	
Plomb.....	Pb	82	207,2	11	
Bismuth...	Bi	83	209,0	5	
Polonium...	Po	84	—	7	
—	—	85	—		
Emanations		86		3	
<hr/>					
—	—	87	—		
Radium....	Ra	88	226,0	4	
Actinium...	Ac	89	—	2	
7 Thorium...	Th	90	232,15	6	
Uranium X ₂	UX ₂	91	—	3	
Uranium...	Ur	92	238,2	2	

Strontium $P = 87,63$. *Yttrium* $P = 88,9$. Chacun de ces éléments donne une ligne unique ; les masses sont 88 et 89 (Aston [72]). Le poids atomique de Sr qui diffère notablement du nombre entier 88 serait à reviser.

Argent $P = 107,88$. Cet élément donne 2 lignes correspondant aux nombres entiers 107 et 109 (Aston [72]).

29. Tableau des isotopes. — L'examen du tableau VIII montre qu'un grand nombre d'éléments sont complexes. Il en résulte que les combinaisons moléculaires peuvent présenter un plus ou moins grand nombre de variétés isotopiques. Ainsi on prévoit deux espèces de molécules HCl (HCl_{35} , HCl_{37}) et trois espèces de molécules de chlore (Cl_{35}^2 , $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$, Cl_{37}^2). Pour le chlorure de magnésium on prévoit 9 molécules isotopiques et on en trouve encore davantage pour le chlorure de zinc et le chlorure d'étain.

CHAPITRE XI

POIDS ATOMIQUE ET NOMBRE ATOMIQUE

30. Poids atomique. — Il paraît évident, d'après l'ensemble des recherches sur les radioéléments et sur les éléments inactifs, que les poids atomiques chimiques ont, en général, la signification de valeurs moyennes, résultant d'un assez petit nombre de valeurs voisines qui forment un groupe. C'est ce groupe répondant à un type chimique déterminé qui remplace actuellement la notion de l'élément simple. Un groupe occupe une place de la classification périodique ; il est caractérisé par le *nombre atomique* N .

Les constituants d'un groupe ont des masses atomiques s'exprimant par des nombres entiers, sauf pour l'hydrogène, à la précision actuelle des mesures de masses par les rayons positifs. Quant aux poids atomiques chimiques, on sait qu'ils ne sont pas entiers, mais que les écarts sont moins grands et moins nombreux que ceux qu'on pourrait prévoir si la distribution était un effet du hasard. Certains éléments paraissent simples, autrement dit, le groupe correspondant n'a qu'un représentant (hélium, carbone, oxygène, fluor, etc.) ; d'autre part, plusieurs groupes sont composés de telle manière que l'un des constituants domine par rapport aux autres présents en faible proportion (argon, potassium, calcium, etc.). Tel pourrait être le cas de certains atomes de grande masse que l'analyse par rayons positifs montre simples, peut-être en raison de l'insuffisance de ses moyens : l'iode, le césium, etc.

Les écarts quelque peu importants entre les poids atomiques chimiques et les nombres entiers sont, en général, en accord avec l'analyse des masses, quand celle-ci a pu être faite, et indiquent un groupe complexe (lithium, bore, néon, magnésium, silicium, chlore, nickel, rubidium, mercure, zinc). On trouve aussi des groupes complexes comme celui du krypton correspondant à des écarts faibles. La proportion relative des composants d'un groupe, évaluée d'après l'intensité relative des lignes dans le spectre de masses paraît apte à rendre compte du poids atomique chimique. La

méthode qui utilise la mesure du courant de charge, est particulièrement adaptée à cette détermination. Toutefois, l'évaluation des intensités relatives présente des difficultés qui n'ont pas encore été surmontées dans tous les cas. Là où les écarts d'une certaine importance subsistent, on peut attendre des résultats nouveaux par le perfectionnement des méthodes de l'analyse des masses aussi bien par les rayons positifs que par les méthodes chimiques. Ces dernières sont loin d'être toujours très sûres. Tout récemment le poids atomique du bismuth a été augmenté d'une unité entière.

L'interversion potassium-argon est conforme aux proportions relatives des deux isotopes dans chaque groupe. Il peut en être de même pour les autres interversions (I - Te, Co - Ni) et il paraît plutôt étonnant que le nombre d'interversions soit aussi limité. On doit en conclure qu'il existe certainement des lois qui règlent la probabilité d'existence des isotopes dans chaque groupe, de manière à assurer une progression régulière du poids atomique moyen avec le nombre atomique.

Les écarts les plus notables entre le poids atomique chimique et les prévisions du spectre de masses se présentent pour le bore, le krypton, le xénon et le césium.

	P	Moyenne d'après le spectre des masses	Différence	Différence %
Bore	10,90	10,75 ± 0,07	0,15	1,37
Krypton.....	82,92	83,5 ± 0,3	0,6	0,72
Xénon.....	130,20	131,3 ± 0,3	1,1	0,85
Césium.....	132,81	133 ± 0,3	0,2	0,05

Ces considérations n'ont de valeur qu'en tant que les poids atomiques chimiques peuvent être considérés comme des nombres constants. L'expérience des chimistes est assurément en faveur de cette hypothèse, car s'il existait une variabilité avec les conditions de travail chimique, elle aurait probablement été aperçue dans les analyses, tout au moins pour les éléments les plus connus tels que l'oxygène, le chlore et l'argent.

Un peu autrement se pose la question d'écarts possibles liés à la provenance d'un élément, car on peut supposer avec quelque vraisemblance, que, dans bien des cas, les éléments soigneusement examinés dans divers laboratoires ont pu être originaires des mêmes sources.

L'idée d'une certaine variabilité du poids atomique suivant la provenance avait fréquemment été prise en considération par les chimistes.

De petites variations avaient même été signalées par certains expérimentateurs, mais ont été ensuite attribuées à des erreurs d'expérience. Richards et ses collaborateurs ont repris avec le maximum de précision, la mesure du poids atomique pour le cuivre, l'argent, le sodium, le calcium : échantillons de cuivre d'Allemagne et du lac Supérieur, calcium de Vermont (États-Unis) et d'Italie, sodium de mines de sel gemme en Allemagne et de mines situées à Syracuse; Baxter, Grover, Parsons, Thorwaldson ont examiné le plomb commun de diverses origines (voir p. 61) et ont comparé le fer et le nickel des météorites aux métaux d'origine terrestre, Baxter et Dorcas ont comparé le cobalt terrestre à celui des météorites; Monro a comparé le bore provenant de minéraux de Nouvelle-Zélande avec le bore ordinaire; Bronsted et Hevesy ont déterminé la densité de mercure de diverses provenances en relation avec leurs travaux sur la séparation des isotopes du mercure (voir p. 197). Dans tous ces cas on n'a observé aucune différence, supérieure aux erreurs d'expériences, réduites au minimum dans des méthodes de comparaison [73, 49] (1).

Le chlore de minéraux anciens (apatite de Balme, sodalite) a été comparé au chlore ordinaire (à provenance d'eau de mer) par I. Curie et par E. Gleditsch; on n'a pas trouvé de différence [73-74]. Pour un chlorure de sodium provenant de l'Afrique centrale, I. Curie a trouvé une petite différence ($P = 35,60$), supérieure aux erreurs expérimentales, sans qu'il ait paru possible de l'attribuer à des impuretés. Sur d'autres échantillons du même sel, la différence n'a pas été retrouvée. On peut se demander, si elle ne pourrait provenir d'une séparation partielle par diffusion réalisée dans la nature.

Si l'on fait abstraction de ce dernier cas, on doit conclure sur la base des résultats jusqu'ici connus, que selon toute probabilité, les poids atomiques chimiques ne dépendent pas des provenances. Autrement dit, on est conduit à admettre un mélange d'isotopes parfait dans la matière cosmique qui a fourni le système solaire. Ce mélange s'explique sans doute par une production en proportion constante, plutôt que par un brassage [61, 74]. De petites différences devraient néanmoins exister dans la mesure où elles ont pu résulter de processus naturels semblables à ceux que l'on emploie actuellement pour les essais de séparation des isotopes (2).

(1) Dans le cas du nickel une très légère différence a été constatée, mais demande confirmation.

(2) Dans un travail récent, Muzaffar a obtenu, pour l'antimoine de diverses provenances, des poids atomiques différents suivant l'origine des minerais (entre 121,14 et 122,37); ce travail est considéré comme préliminaire [73].

31. Spectre des isotopes. — Nous avons vu que les spectres des isotopes du plomb sont presque identiques dans la région lumineuse comme dans celle de la haute fréquence, mais, que, cependant des différences minimales de longueur d'onde ont été mises en évidence dans le domaine des radiations lumineuses, par des mesures de haute précision (voir page 65).

Il n'existe pas de base théorique suffisamment établie pour discuter les écarts possibles en ce qui concerne les raies d'émission. Le point de vue qu'on adopte le plus volontiers actuellement est celui de la théorie de Bohr dont on connaît le succès considérable pour l'explication des spectres d'émission de basse et haute fréquence. Cette théorie ne sera pas développée ici (1) ; je rappellerai seulement qu'elle est basée sur la conception d'un noyau entouré d'électrons et soumis à l'application de la *loi des quanta*. Les électrons décrivent autour du noyau des orbites dites *stationnaires*, sans émettre le rayonnement exigé par les lois de l'électrodynamique classique. C'est seulement quand un électron passe d'une orbite stationnaire à une autre avec perte d'énergie totale, qu'il dépense en rayonnement la part d'énergie disponible W , en émettant une fréquence ν liée à W par la relation fondamentale :

$$W = h \nu$$

où h est la constante universelle introduite par Planck ou *quantum d'action* $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ C. G. S. Cette théorie explique par *l'entraînement du noyau* les petites différences de longueur d'onde observées entre certaines raies de l'hydrogène et des raies voisines de l'hélium. La fréquence fondamentale de Rydberg dont se déduisent les fréquences des raies de chaque série n'a pas strictement la même valeur pour l'hélium et pour l'hydrogène ; la masse de l'électron qui gravite autour du noyau n'est pas, en effet, entièrement négligeable par rapport à la masse de celui-ci, de sorte qu'en toute rigueur, l'électron comme le noyau exécutent un mouvement autour du centre de gravité du système. Ceci nous conduit à multiplier dans l'expression de la fréquence fondamentale, la masse m de l'électron par le rapport $\frac{M}{M + m}$ où M est la masse du noyau. Les fréquences de toutes les raies d'émission se trouvent donc réduites par l'introduction de ce facteur, et la réduction n'est pas la même dans le cas de deux isotopes, puisque M n'a pas la même valeur. On trouve approximativement, pour les longueurs d'onde

(1) La théorie de BOHR a été exposée dans les volumes suivants des conférences-rapports M. de BROGLIE : *Les Rayons X* ; L. BRILLOUIN : *La Théorie de Bohr*.

λ_1 et λ_2 correspondant à λ_0 , par effet d'entraînement du noyau, dans le cas de masses M_1 et M_2 :

$$\lambda_1 = \lambda_0 \left(1 + \frac{m}{M_1} \right) \quad \lambda_2 = \lambda_0 \left(1 + \frac{m}{M_2} \right)$$

d'où
$$\frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_0} = m \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right)$$

(quantité toujours inférieure à 0,1 pour mille).

Si l'on compare le plomb ordinaire (207,2) au plomb d'uranium (206) on trouve approximativement, pour la raie 4058 Å., un écart 5×10^{-5} Å., en dehors de toute possibilité de mesure. L'écart observé par Merton est environ 0,01 Å., dans le sens prévu par le raisonnement précédent.

Il faut remarquer, toutefois, que le calcul indiqué ci-dessus ne s'applique pas au spectre d'émission du plomb car il a été établi dans le cas simple d'un noyau accompagné par un seul électron. Cette objection évidente a été signalée par Bohr et par Ehrenfest [75]. Aucun calcul, même approximatif, ne permet actuellement de traiter un cas aussi compliqué que celui d'un noyau de plomb accompagné de ses nombreux électrons, ni même le cas beaucoup plus simple d'un noyau de lithium et de ses 3 électrons, où des différences plus importantes pourraient apparaître en raison de l'écart relativement considérable des masses 6 et 7 des deux isotopes.

Le spectre du lithium a été soumis à l'étude, mais les résultats obtenus ne semblent pas définitifs. La raie rouge 6708 Å. du lithium se décompose, comme on sait, en un doublet formé de deux raies très rapprochées. Mc Lennan et Ainslie produisant un arc dans la vapeur de lithium et utilisant une méthode interférentielle ont prouvé que la raie considérée est un quartet avec les intervalles 0,128 Å., 0,173 Å. et 0,165 Å. [76]. Les auteurs considèrent comme vraisemblable que, sur ces quatre raies, deux sont attribuables à Li_6 et deux à Li_7 , mais il subsiste une incertitude sur cette attribution. La séparation des groupes isotopiques serait, en tout cas, de 4 à 2 fois plus grande que celle qu'on peut prévoir par l'application de la théorie de Bohr sous sa forme la plus simple, mais il convient de rappeler que cette application n'est pas justifiée.

L'interprétation ci-dessus en ce qui concerne le spectre du lithium a été contestée par Merton [76] qui signale l'extrême variabilité du rapport des intensités des 4 raies en discussion. Rappelons néanmoins qu'il en est parfois de même pour les raies du spectre de masses attribuables aux isotopes, et que la raison de cette variabilité n'a pas encore été reconnue.

Mc Lennan et Cale signalent, d'autre part, la possibilité d'interpréter par la structure complexe du mercure, les particularités de l'absorption exercée par la vapeur de mercure sur la ligne $\lambda = 5640,97$ Å. dont la largeur totale est 0,451 Å. et qui se résout en composantes multiples [76].

Spectres de bandes [77]. — Il est aujourd'hui généralement admis que les spectres de bandes des gaz sont produits par les molécules, tandis que les spectres de lignes sont produits par les atomes. La genèse du spectre de bandes a été l'objet d'une théorie analogue à celle que Bohr a établie pour le spectre de lignes de l'hydrogène, avec intervention de la théorie des quanta et du moment d'inertie \mathcal{J} de la molécule autour d'un axe de rotation. Le terme de série dû à la rotation s'exprime sous la forme du terme de Deslandres Bn^2 où n est un nombre entier ; la valeur que la théorie assigne à B est $\frac{h}{8\pi^2\mathcal{J}}$. Chaque bande est, en principe, résoluble en lignes très rapprochées, résultant de la variation discontinue de n .

Les bandes situées dans l'infra-rouge ont une structure particulièrement simple. Pour des molécules diatomiques telles que HCl on envisage l'axe de rotation perpendiculaire à la ligne des noyaux. Si ceux-ci conservent une position relative invariable, il s'agit d'une rotation pure ; s'ils exécutent un mouvement oscillatoire le long de la ligne qui les joint, il y a, à la fois, rotation et oscillation. Si ν_0 est la fréquence fondamentale de l'oscillation on trouve pour la superposition des deux effets

$$\nu = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2\mathcal{J}} (\pm 2n + 1)$$

ce qui correspond à une série de lignes d'intervalle constant $\Delta\nu$

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2\mathcal{J}}$$

L'intervalle étant petit aussi bien en valeur absolue que par rapport à ν_0 , l'ensemble compose une bande, de résolution plus ou moins facile.

De telles bandes ont été observées dans le spectre d'émission, mais surtout dans le spectre d'absorption de la vapeur d'eau, du cyanogène et des gaz HF, HCl, HBr. Les fréquences se placent dans l'infra-rouge, elles sont de l'ordre de 100 μ dans le cas de la rotation pure et de l'ordre de quelques μ dans le cas de la rotation et de l'oscillation superposées. L'intervalle des composantes n'est pas, en réalité, constant, mais varie progressivement.

Une théorie plus complète fait prévoir, en plus de la bande principale, de fréquence fondamentale ν_0 , des bandes d'ordre supérieur de fréquences

fondamentales environ 2%, 3%, etc., qui ont effectivement été observées par plusieurs savants.

L'étude du terme de rotation permet de déterminer le moment d'inertie \mathcal{J} de la molécule. Celui-ci s'exprime par la formule :

$$\mathcal{J} = \frac{m m'}{m + m'} r^2 = k r^2$$

où m et m' sont les masses des deux atomes et r la distance de leurs centres. On trouve pour \mathcal{J} , r et k les valeurs suivantes, déduites des mesures de Imes :

	\mathcal{J}	r	k
HF	1,325 10^{-40}	0,92 10^{-8}	1,57 10^{-24}
HCl	2,594 10^{-40}	1,265 10^{-8}	1,62 10^{-24}
HBr	3,258 10^{-40}	1,407 10^{-8}	1,646 10^{-24}

Les expériences d'Imes [77] comportent, de plus, une particularité qui

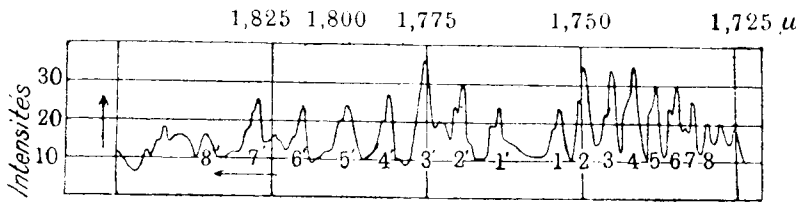


Fig. 28.

met en évidence, semble-t-il, le phénomène d'isotopie. La fig. (28) représente la structure de la bande d'absorption $\lambda = 1,76 \mu$ de HCl, reconnue comme bande de 2^e ordre par rapport à la bande fondamentale 3,46 μ . Les abscisses représentent les longueurs d'onde, les ordonnées l'absorption relative mesurée. La bande est résolue en lignes dont chacune est accompagnée, du côté des fréquences décroissantes, par un satellite de moindre intensité, avec un intervalle de longueur d'onde d'environ 14 Å. Ce satellite est attribué à la molécule HCl₃₇ tandis que la ligne principale correspond à HCl₃₅.

L'interprétation théorique a été donnée par Loomis et Kratzer [77]. La longueur d'onde relative à l'oscillation des atomes H et Cl, suivant la ligne des centres, est proportionnelle à \sqrt{k} . Si l'on désigne par λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde qui correspondent à HCl₃₅ et HCl₃₇, on trouve :

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{k_1} = \frac{\sqrt{k_2} - \sqrt{k_1}}{\sqrt{k_1}} = \frac{\sqrt{k_2}}{k_1} - 1.$$

On en déduit pour le rapport de λ à $\Delta\lambda$ environ 1300, ce qui conduit à un écart $\Delta\lambda$ d'environ 13,6 Å., en bon accord avec le nombre observé, et suffisamment petit par rapport à la distance de deux lignes de rotation consécutives, pour ne point troubler l'aspect de la bande résolue.

Pour HBr, la séparation prévue (environ $\frac{1}{6500}$ de la longueur d'onde 3,9 μ) n'a pu être observée. Pour HF, la résolution de la bande donne des lignes simples, conformément aux prévisions.

Le moment d'inertie \mathcal{J} de la molécule qui intervient dans le spectre de bande est, comme la fréquence fondamentale d'oscillation, une fonction de la masse et doit donner lieu à une structure multiple des composantes d'une bande. Des prévisions théoriques à ce sujet ont été données par Kratzer, par Lindemann et par Haas [77]. En posant $\mathcal{J} = kr^2$, et en admettant que la distance r reste constante on trouve pour le rapport des fréquences dues au terme de rotation :

$$\frac{\nu'}{\nu''} = \frac{\mathcal{J}''}{\mathcal{J}'} = \frac{k''}{k'} = \frac{1 + \frac{m}{m'}}{1 + \frac{m}{m''}}$$

où m est la masse de l'atome d'hydrogène, m' et m'' les masses de Cl_{35} et Cl_{37} . On en déduit :

$$\frac{\nu'}{\nu''} = 1,0015$$

d'où pour $\Delta\lambda$ une valeur inférieure à une unité Å. et trop faible pour l'observation.

Pour les 3 espèces de molécules du chlore Cl_{35}^2 , $\text{Cl}_{35}\text{Cl}_{37}$ et Cl_{37}^2 , on peut prévoir des triplets. Les fréquences de rotation sont dans le rapport :

$$\nu' : \nu'' : \nu''' = 1 : 0,973 : 0,946.$$

Les conditions semblent donc plus favorables en ce qui concerne ces rapports.

Les fréquences d'oscillation doivent aussi avoir des valeurs notablement différentes. Mais on manque de données expérimentales en ce qui concerne les valeurs de ces fréquences de rotation et d'oscillation.

On a vu d'autre part, que les essais jusqu'ici faits, pour mettre en évidence les écarts dans les spectres de haute fréquence des plombs isotopes n'ont pas donné de résultats positifs (voir p. 65). Des différences existent

probablement, mais ne peuvent être révélées par l'expérience à la précision qu'on peut obtenir actuellement.

On peut conclure, au total, que la similitude des spectres des isotopes, bien que n'allant pas à l'identité, comme le croyaient primitivement certains auteurs, est cependant très complète. L'influence de la masse du noyau est négligeable en première approximation ; la valeur de sa charge détermine la structure du spectre aux basses et hautes fréquences. A cette règle, l'effet de masse apporte des perturbations qui jusqu'à présent se sont montrées minimes.

32. Statistique des éléments. — Dans l'ignorance où nous nous trouvons encore relativement à la structure et à la genèse des éléments, on peut, tout au moins, réunir et grouper un certain nombre de relations de nature statistique qui correspondent à des probabilités ayant leur origine dans le présent ou dans le passé et dont le sens ne peut manquer d'être mieux compris dans l'avenir. On peut énoncer, dans cet ordre d'idées, un certain nombre de propositions :

1° Le nombre des isotopes pour un même type chimique et la distribution des poids atomiques parmi ces isotopes sont soumis à des règles générales qui assurent la progression régulière du poids atomique chimique avec le nombre atomique, sauf exceptions rares. Le nombre des isotopes n'est généralement que 2 ou 3 pour les nombres atomiques faibles (Li, Bo, Mg, Cl, Ar, K, etc.) ; il peut devenir plus grand aux nombres atomiques plus élevés. Ainsi on compte 8 isotopes Sn, et 6 ou davantage du krypton ou du xénon. On trouve aussi 6 à 10 isotopes pour les types plomb, polonium, thorium. L'écart maximum de poids atomique jusqu'ici observé est 12 pour le xénon, 8 pour le krypton, l'étain et le plomb.

Il faut observer qu'il s'agit là, sans doute, de lois de probabilité. Les isotopes peuvent être groupés autour d'un type moyen ; des écarts notables à partir de cette configuration peuvent être rares sans être impossibles. Il existe peut être, en faible proportion des isotopes présentant des écarts de masse particulièrement élevés. Le poids atomique chimique résulte des proportions relatives des isotopes, et celles-ci sont déterminées par la probabilité des configurations correspondantes. La notion de *corps simple* ou *élément* à poids atomique entier par rapport à l'oxygène appartient à chaque isotope individuellement, tandis que tous ont en commun la notion de *type chimique* auquel semble attaché dans la nature un poids atomique chimique défini avec une grande précision.

Pour tout nombre entier depuis 1, on ne trouve pas nécessairement un représentant parmi les poids atomiques entiers des divers isotopes. Il

paraît probable, dès à présent, que certains nombres correspondent à des poids atomiques de probabilité nulle ou tout au moins très faible. De 1 à 40 on ne connaît pas d'éléments de poids atomique 2, 3, 5, 8, 13, 17, 18, 21, 33, 34, 38. Au delà de 40 il peut exister également des lacunes. Enfin, la progression des poids atomiques s'arrête à l'uranium, l'existence de corps à poids atomique élevé étant, sans doute, incompatible avec les conditions de structure des noyaux.

La même masse atomique peut être réalisée avec une structure différente, non seulement chez les radioéléments, mais aussi chez les éléments ordinaires. On obtient ainsi les *isobares* : argon et calcium, RaD et RaE.

Aston fait remarquer qu'avec les éléments analysés, on peut former 15 groupes de deux corps ayant des propriétés chimiques analogues, avec une différence de 44 unités pour m et de 18 unités pour N . Ces couples sont les suivants [72] :

Mg ₂₄	Mg ₂₆	Al ₂₇	Si ₂₈	Si ₃₀	P ₃₁	S ₃₂	Cl ₃₅	Cl ₃₇
Zn ₆₈	Zn ₇₀	Ga ₇₁	Ge ₇₂	Ge ₇₄	As ₇₅	Se ₇₆	Br ₇₉	Br ₈₁
A ₃₆	A ₄₀	Ca ₄₄	Sc ₄₅	Cu ₆₃	Cu ₆₅			
Kr ₈₀	Kr ₈₄	Sr ₈₈	Y ₈₉	Ag ₁₀₇	Ag ₁₀₉			

Il y a là peut-être l'indication d'un élément de structure commun qui serait un isotope de l'argon.

2° Il existe une probabilité de distribution pour le nombre atomique N et le poids atomique d'un élément simple P ; la différence $P - N$ représente comme on le verra le nombre d'électrons nucléaires n .

$$n = P - N$$

Le nombre n est au minimum égal à $\frac{P}{2}$. Le rapport $\frac{n}{P}$ est au minimum égal à 0,5, croît ensuite avec P et atteint sa valeur maximum 0,61 pour l'uranium.

$$0,5 < \frac{n}{P} < 0,61.$$

Les valeurs de n attribuables aux éléments sont beaucoup plus souvent *paires* qu'*impaires*, autrement dit, *la probabilité d'un nombre pair de nucléons est beaucoup plus grande que la probabilité inverse*, si l'on considère l'ensemble des éléments simples. Cette loi exige que P et N soient, en général, simultanément pairs ou impairs.

Parmi les éléments inactifs examinés jusqu'ici on en compte environ 80 pour lesquels n est pair contre 12 où il est impair; encore faut-il remarquer

que, dans ce dernier cas, l'isotope considéré est parfois peu important (Li, B₁₀, K₄₁, Kr₈₃). L'azote composé uniquement d'atomes à n impair, constitue l'exception la plus importante. Chez les radioéléments on constate aussi une prédominance de n pair.

Une loi analogue existe en ce qui concerne le nombre atomique N qui est

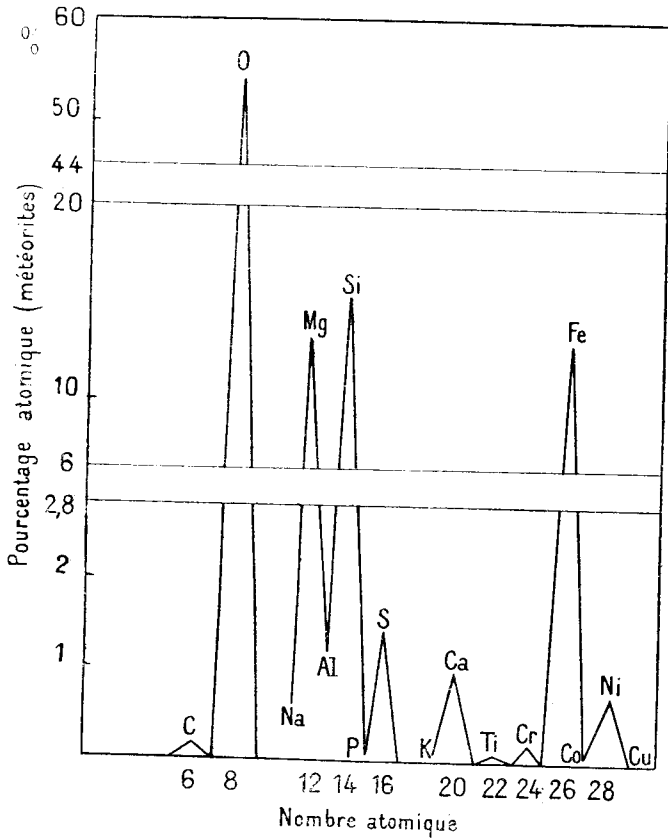


Fig. 29.

favorisé quand il est pair en ce sens qu'il comporte alors un nombre plus grand d'isotopes. Pour plus de 40 éléments inactifs jusqu'ici examinés, le nombre moyen d'isotopes par type chimique est à peu près double pour N pair que pour N impair. Chez les radioéléments on compte environ 10 éléments avec N impair contre 20 avec N pair, et les nombres $N = 85$ et 87 sont jusqu'ici dépourvus de représentants (de même que $N = 43, 61, 75$).

Un autre point de vue intéressant consiste à considérer la répartition

des diverses matières dans l'univers, en se basant sur l'abondance des éléments relativement au nombre atomique. Harkins [78] a réuni les résultats de l'examen de quelques centaines de météorites ; ces résultats sont repré-

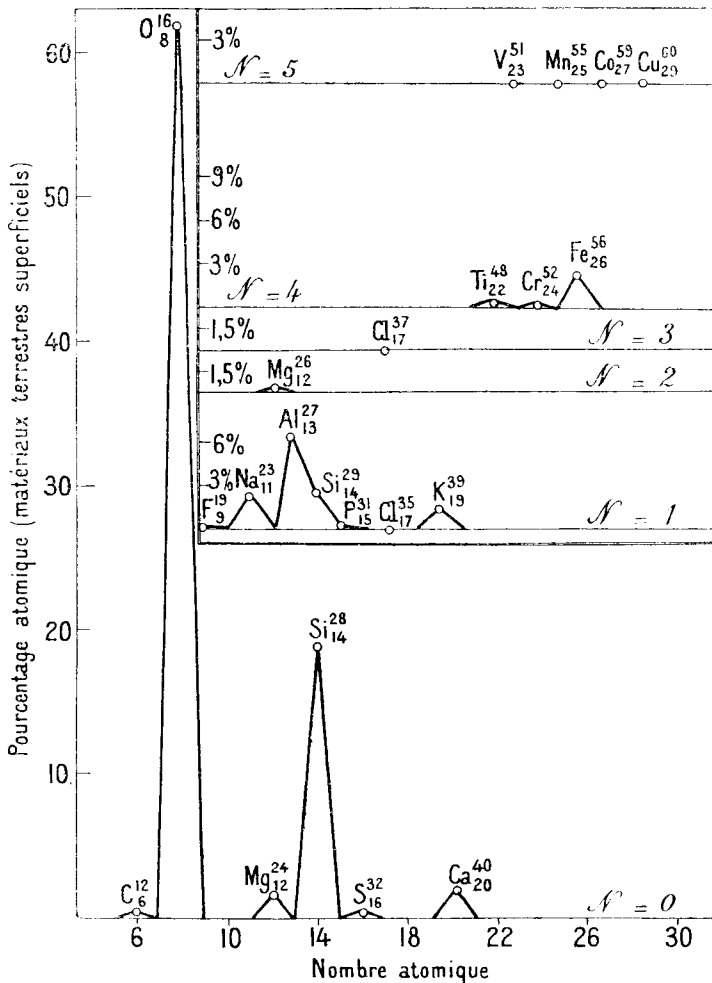


Fig. 30.

sentés dans la fig. (29), où l'on a porté en abscisses le nombre atomique, et en ordonnées l'abondance des éléments en %. Ce graphique offre un aspect dentelé, dont les maxima correspondent aux éléments de nombre atomique pair : oxygène, magnésium, silicium, fer. D'après cette estimation la proportion d'atomes de N pair dans les météorites est environ 98 %. Des éva-

huations analogues pour la croûte terrestre (fig. 30), conduisent à une proportion d'environ 90 %. Parmi les éléments de N impair les plus abondants sont le sodium, l'aluminium et le potassium.

On trouve ensuite que les valeurs paires de $n = P - N$ sont favorisées, et même, plus spécialement la valeur $N = \frac{P}{2}$ très fortement représentée par l'oxygène et à un moindre degré par Mg_{24} , Si_{28} , S , Ca_{40} . A cette valeur correspond une abondance exprimée par le pourcentage atomique environ 80. A un nombre pair d'électrons nucléaires correspondent comme abondance, les proportions d'environ 95 % d'atomes dans les météorites et de 98 % dans la croûte terrestre. Parmi les éléments de n impair, les plus abondants sont Mg_{25} et Si_{29} . Pour ce qui concerne les éléments de N impair et n impair, il en existe peu et ils sont peu répandus, le plus abondant d'entre eux étant l'azote.

Les travaux de Harkins font ressortir un certain nombre de relations entre P , N , n et $P - 2N$. Ces relations sont représentées par des graphiques qui offrent des régularités intéressantes. L'auteur attache une importance particulière à la grandeur $P - 2N$ qu'il désigne par *nombre isotopique* et qu'il considère comme propre à caractériser les divers isotopes. Dans la figure 30, les résultats relatifs à différentes valeurs de ce nombre N ont été représentés séparément.

TROISIÈME PARTIE

STRUCTURE DES ATOMES

CHAPITRE XII

ATOME RUTHERFORD-BOHR

33. Le noyau. Les lois de Moseley. — Jusque vers 1911, les conceptions de la structure des atomes reposaient principalement sur l'image d'une sphère avec distribution uniforme en volume de charge positive, et avec des électrons contenus à l'intérieur (J.-J. Thomson). A cette époque Rutherford a été conduit par les expériences de dispersion de rayons α , à formuler une théorie entièrement différente.

Le passage des rayons α des corps radioactifs au travers de la matière a lieu, en général, sans changement de direction notable. Cependant certains de ces rayons sont rejetés dans des directions qui s'écartent beaucoup de leur trajectoire primitive. Ces déviations de grands angles ont été expliquées par Rutherford [79] en admettant que chaque atome est composé d'un noyau central de très petites dimensions, portant une charge positive, et d'un cortège d'électrons distribués autour de ce noyau à des distances grandes par rapport à ses dimensions, et portant au total une charge égale à la charge nucléaire.

Quand une particule α passe très près d'un noyau atomique, celui-ci la repousse à la manière d'une charge ponctuelle agissant suivant la loi de Coulomb (forces en raison inverse du carré des distances), tandis que l'effet des électrons du même atome pourra être négligé en raison de leur

éloignement. Dans cette hypothèse on établit les formules suivantes pour une de ces déviations exceptionnelles

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{m_1 \sin 2 \varphi}{m_2 + m_1 \cos 2 \varphi} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{2 N e^2}{b v^2} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

où m_1 et m_2 sont les masses respectives de l'atome et de la particule α , φ un angle auxiliaire utile pour le calcul, N le nombre atomique (Ne la charge du noyau, $2e$ celle de la particule α), v la vitesse de la particule et b la distance de la direction de sa vitesse initiale au noyau.

Quand un faisceau étroit de rayons α traverse une lame très mince d'épaisseur l contenant n atomes par unité de volume, le nombre probable p de particules qui éprouveront une déviation supérieure à θ , exprimé en fraction de leur nombre total, est donné par la formule

$$p = \frac{\pi n l}{\operatorname{tg}^2 \varphi} \frac{4 N^2 e^4}{v^4} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^2$$

Ces formules permettent de calculer N si p a été déterminé par l'expérience. Quand la masse m_2 de la particule est petite par rapport à celle de l'atome rencontré, on trouve plus simplement :

$$p = \frac{\pi n l}{\operatorname{tg}^2 \frac{\theta}{2}} \left(\frac{2 N e^2}{m_2 v^2} \right)^2.$$

La numération des déviations exceptionnelles au moyen des scintillations produites par les rayons α dispersés, sur un écran phosphorescent au sulfure de zinc, a permis d'obtenir des vérifications numériques favorables à la théorie et de démontrer que N est peu éloigné de la moitié du poids atomique. Des expériences de numération précises (Chadwick), ont permis ultérieurement de déterminer quelques valeurs de N (Cu, Ag, Pt) et de confirmer la suggestion de Van den Brock corroborée par les travaux de Moseley, d'après laquelle le nombre d'unités de charge nucléaire représente le rang de l'élément dans la classification périodique [79].

Les expériences de Barkla [79] avaient prouvé dès 1907 que les rayons secondaires produits par les rayons X à leur traversée de la matière sont en partie composés par des groupes caractéristiques dont le pouvoir pénétrant augmente régulièrement avec le poids atomique du radiateur (matière qui reçoit les rayons primaires). Ces groupes se rangent eux-mêmes en séries dont Barkla a défini deux principales : la série K et la série L.

Reprenant l'étude de ces séries à l'aide de la mesure précise des longueurs d'onde par la diffraction sur les cristaux, Moseley [79] a trouvé des lois

importantes. Dans chaque série, la racine carrée de la fréquence ν varie d'un terme au suivant par accroissement égaux, suivant les formules

$$\text{Série K} \quad \sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{3}{4}} (N - 1)$$

$$\text{Série L} \quad \sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{5}{36}} (N - 7,4) \quad \text{où } N \text{ est un nombre entier.}$$

Puisque le poids atomique varie, en moyenne de deux unités entre deux éléments successifs et que la charge nucléaire avait été reconnue comme ayant un nombre d'unités voisin de la moitié du poids atomique, Moseley conclut que la grandeur fondamentale qui, d'un atome à l'autre, varie avec une régularité absolue, n'est autre chose que la charge nucléaire et que, de plus, les propriétés de l'atome se trouvent caractérisées par cette charge d'une manière plus parfaite que par le poids atomique. Ainsi le rang N d'un élément dans la classification devenait en même temps la mesure de la charge nucléaire Ne .

L'étude méthodique des séries K et L, ainsi que celle d'autres séries trouvées ensuite, permit de contrôler la classification périodique. Les interversions iode-tellure et argon-potassium se sont trouvées justifiées par l'ordre des valeurs trouvées pour N . Les éléments des groupes de la 8^e colonne Fe, Co, Ni, — Ru, Rh, Pd, — Os, Ir, Pt et les éléments du groupe de terres rares ont tous été reconnus comme types chimiques distincts, avec des valeurs de N augmentant régulièrement dans chaque groupe. Les places libres de la classification ont été confirmées, au nombre de 6, dont 2 conviendraient à des homologues supérieurs du manganèse, 2 à des éléments du groupe des terres rares et 2 à des radioéléments dont l'un serait un homologue supérieur de l'iode, tandis que l'autre serait un métal alcalin. L'un des éléments manquants, ($N = 72$), vient d'être reconnu par la détermination du spectre de rayons X [80] (1).

Nous avons vu plus haut que les lois de déplacement de valence pour les transformations radioactives apparaissent comme une conséquence directe de la généralisation de Moseley, bien que leur découverte ait été indépendante.

La théorie de Bohr relative aux spectres d'émission a très heureusement élargi la conception de l'atome de Rutherford en attribuant aux électrons

(1) L'élément 72 est ou bien le dernier terme du groupe des terres rares ou bien un homologue du zirconium. Urbain et Dauvillier l'ont identifié avec le *celtium*. Sa présence a été signalée dans un minéral de zirconium de Norvège par Coster et Hevesy qui lui ont donné le nom d'*hafnium*.

des trajectoires stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie déterminés, soit énergie W nécessaire au minimum pour extraire l'électron de la trajectoire et l'éloigner de l'atome. La fréquence correspondante ou fréquence d'absorption est au moins $\nu = \frac{W}{h}$. On peut déterminer avec précision sur les spectres photographiés, la limite inférieure de cette fréquence ou *limite d'absorption*. Les niveaux d'énergie sont désignés par les lettres K, L, M, N, O, P, par ordre d'énergie décroissante et de distance moyenne croissante de l'électron au noyau. L'absorption d'un rayonnement de fréquence égale ou supérieure à la fréquence limite d'absorption ν_K , par exemple, peut déterminer l'expulsion d'un électron du niveau K. La réintégration d'un électron à ce niveau donne lieu à une émission de rayonnement qui peut avoir la fréquence ν_K ou bien une fréquence inférieure selon que l'électron de remplacement provient de l'infini (niveau d'énergie nulle) ou bien d'un niveau d'énergie inférieur. Par une étude attentive des spectres de rayons X, on peut classer les raies d'émission comme celles des spectres lumineux, et déduire de là le nombre et la nature des niveaux d'énergie. Quand le nombre atomique augmente d'une unité, un électron vient s'adjoindre à l'atome, le nombre total d'électrons extérieurs au noyau variant depuis 1 pour l'hydrogène à 92 pour l'uranium.

La couche superficielle d'électrons est celle qui assure, pour chaque atome, les propriétés chimiques et électrochimiques ainsi que la valence. Les éléments d'une même colonne du tableau de classification périodique possèdent le même nombre d'électrons dans leur couche périphérique, et ce nombre est supposé égal au numéro de la colonne. De temps en temps, s'achève une couche périphérique d'une formation si symétrique que les électrons qui la composent, n'ont aucune facilité pour participer aux réactions chimiques. C'est le cas des atomes de gaz rares ; hélium, néon, argon, krypton, xénon, radon. On admet que les couches superficielles qui correspondent à ces gaz ont respectivement 2, 8, 18, 32, 18, 8 électrons.

Aux spectres de rayons X se rattachent étroitement les *spectres corpusculaires* d'électrons [81]. Une fréquence déterminée ν , absorbée par l'atome peut en extraire un électron. Si celui-ci provient d'un niveau d'énergie caractérisé par la fréquence ν' nécessairement inférieure à ν , il s'échappera avec une énergie cinétique égale à $h(\nu - \nu')$. Les électrons ainsi émis comme rayons secondaires de la radiation ν , peuvent être soumis à une déviation dans un champ magnétique, et l'on obtient ainsi un spectre de lignes que l'on fait correspondre à des niveaux d'énergie déterminés (1).

(1) On trouvera un exposé détaillé sur les spectres des rayons X et des rayons corpusculaires dans le premier volume de cette collection *Les rayons X* de M. De BROGLIE.

Il y a là un moyen d'étude important en ce qui concerne les radioéléments. Ceux-ci émettent spontanément des rayons β et des rayons γ qui ont entre eux les mêmes relations que celles qui existent entre les rayons corpusculaires et les rayons X qui leur donnent naissance. Ces relations ont été discutées dans les travaux récents de de Broglie, de Ellis et de Lise Meitner [81]. Les auteurs sont d'accord sur le fait que les rayons β qui donnent un spectre magnétique de lignes, sont extraits des niveaux K, L, M, par les rayons γ émis par les mêmes atomes. Mais tandis que L. Meitner réserve le groupe de rayons β de vitesse maximum comme groupe primaire venant du noyau et pouvant être intégralement converti en β dans de celui-ci en rayons γ de même quantum ($h \nu$ des rayons $\gamma =$ énergie cinétique des rayons β), Ellis considère l'émission de rayons γ comme le phénomène primaire et l'émission de rayons β du noyau comme un effet consécutif. Ellis a été amené à distinguer dans le noyau des niveaux d'énergie comparables à ceux qui existent en dehors du noyau.

Pour fournir une image de la structure moléculaire certains savants (Lewis et Langmuir) ont introduit un modèle d'atome à propriétés purement géométriques, sans aucune intervention des conceptions de la mécanique ou de l'énergétique. Dans cette manière de voir, les électrons d'un atome tendent à se constituer en un ou plusieurs *octets*, édifices cubiques avec des électrons aux sommets des cubes, pouvant avoir des paires d'électrons en commun. L'assemblage de ces groupements permet de représenter d'une manière très frappante les propriétés chimiques des éléments et de leurs composés.

34. Théorie de l'unité de la matière. — Les travaux d'Aston ont montré que les poids atomiques de tous les éléments qu'on obtient à l'état de constituants simples, sont avec une grande approximation des nombres entiers, en prenant comme base $O = 16$. C'est là une forte présomption en faveur de l'ancienne théorie de Prout d'après laquelle les poids atomiques de tous les éléments sont des multiples du plus petit d'entre eux. Il reste à expliquer pourquoi l'atome d'hydrogène a un poids atomique assez notablement supérieur à la seizième partie de celui de l'oxygène. On pense en avoir trouvé l'explication dans la perte d'énergie ΔE qui a dû accompagner la condensation des atomes d'hydrogène en atomes plus massifs et qui doit correspondre à une perte de masse Δm (Einstein, Langevin) suivant la formule

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}$$

où c est la vitesse de la lumière.

L'atome d'hydrogène se compose d'un noyau nommé *proton*, de charge nucléaire égale à celle de l'électron unique qui l'accompagne. En négligeant la masse des électrons, on obtient, pour un atome quelconque, une masse égale à celle des protons qu'il renferme. Puisque le poids atomique P atteint 238 et le nombre atomique N seulement 92 (uranium), il est clair que le noyau doit contenir un nombre d'électrons égal à la différence $P - N$, P étant le poids atomique d'un élément simple et non celui d'un mélange d'isotopes dont les termes peuvent différer de plusieurs unités.

La présence d'électrons dans le noyau est tout à fait en accord avec ce que nous savons sur l'émission des rayons β par les corps radioactifs (voir p. 18). Nous avons vu, d'autre part, comment l'émission de noyaux d'hélium (rayons α) par les radioéléments fait naître la conviction que ces noyaux constituent un élément important de la structure des atomes et y existent avec une certaine indépendance (voir p. 17). Cela n'est pas prouvé, car ainsi que le fait remarquer Aston dans son livre sur les isotopes la fumée ne préexiste pas dans le pistolet qui la produit lors du tir. Toutefois, cela semble extrêmement probable, et l'on renoncerait difficilement à développer cette idée au point de vue de la radioactivité. La séparation de noyaux d'hélium est le seul type connu de transformation radioactive accompagnée d'un changement de masse, et un fait aussi frappant doit avoir une signification concrète et profonde, qui ne peut être plus simple que celle qui vient d'être exposée.

Les expériences récentes de Rutherford et de ses collaborateurs sur la désintégration des atomes légers soumis au choc de rayons α sont en faveur de l'hypothèse précédente. En effet, ces savants ont réussi à détacher des noyaux d'hydrogène de certains atomes tels que l'azote, le bore, le phosphore, l'aluminium, mais ils n'ont pu obtenir cet effet sur des atomes d'oxygène et de carbone dont le poids atomique est un multiple de 4, de sorte qu'on peut les considérer comme formés de noyaux d'hélium uniquement. Il semble bien, d'après cela, que les noyaux d'atomes sont composés de noyaux d'hélium, de protons et d'électrons, et que la liaison des protons est assez faible dans certains cas pour permettre leur expulsion de quelques atomes légers [82].

La condensation de quatre atomes d'hydrogène en un atome d'hélium correspond à une perte de masse 0,032 qui mesure l'énergie de cohésion de l'assemblage (« packing effect », dans les publications anglaises), soit $4.45 \cdot 10^{-5}$ ergs par atome d'hélium formé.

Les masses des éléments simples étant mesurées par des nombres entiers, on est conduit à penser que ces éléments peuvent être des groupements de noyaux d'hélium et d'électrons avec peu de protons supplémentaires,

et que la perte d'énergie par condensation est relativement peu importante. L'excès de masse 0,008 du proton sur l'unité, se conserve dans la structure de certains noyaux où le proton interviendrait sans « effet de tassement », ainsi que le suggère Rutherford dans le cas de l'azote. On conçoit que pour plusieurs protons, cette supposition conduit à un écart appréciable. Des échanges d'énergie peuvent avoir lieu pour la formation de tous ces assemblages, mais tout ce que nous savons à ce sujet, c'est que, d'après le dégagement de chaleur par les radioéléments, les variations de masse correspondantes portent probablement sur la deuxième décimale des poids atomiques.

La perte de masse qui correspond à la transformation du radium, de l'uranium et du thorium en plomb peut être calculée par la perte d'énergie sous forme d'énergie cinétique des rayons émis, principalement celle des rayons α . Celle-ci est, elle-même, approximativement équivalente à la chaleur dégagée lors de la transformation totale. Pour la transformation radium-plomb, cette donnée est connue ; la quantité de chaleur dégagée par le radium (135 cal. par gr. et heure), augmentée de celle prévue pour les corps D, E, F, en équilibre avec le radium (environ 27 calories) et multipliée par la vie moyenne du radium, donne un total de $3,3 \cdot 10^{19}$ ergs par atome gramme détruit ; la perte de masse correspondante est environ 0,04 gr. et la perte de poids atomique s'exprime par le même nombre. Les variations relatives aux transformations uranium-plomb et thorium-plomb sont d'après cela, de l'ordre de 0,06.

Les poids atomiques admis pour le radium (225,95) et pour le plomb d'urane (206,05) s'expriment par des nombres voisins d'entiers. Les poids atomiques de l'uranium et du thorium (238,18 et 232,12) ont été rapprochés de nombres entiers par les déterminations les plus récentes ; l'écart reste, néanmoins, notable, de sorte que la différence $U - Ra$ est 32,2 et non 32,0 (expulsion de 8 particules α). La présence d'un isotope UIII, tête de la famille de l'actinium, ne paraît pas exclue, mais il n'existe pas de prévision semblable pour le thorium. Des déterminations de poids atomiques de plus en plus sûres permettront de décider, dans quelle mesure les écarts relatifs à U et à Th doivent être considérés comme définitifs, et s'il convient de chercher leur explication dans la présence d'un certain nombre de protons à faible liaison.

35. Éléments de structure. — D'après ce qui précède les noyaux d'atomes sont composés de protons, d'électrons et de noyaux d'hélium, tandis que la partie extérieure de l'atome contient uniquement des électrons. Pour distinguer entre les électrons nucléaires et les électrons extérieurs je

désignerai les premiers par le nom de *nucléons*. Le noyau d'hélium sera nommé *hélium*.

Les charges du proton et de l'électron sont égales à la charge élémentaire $e = 4,77 \times 10^{-10}$ ES, et les masses sont connues par les mesures du rapport $\frac{m}{e}$.

Les dimensions de l'électron sont calculées d'après la formule qui donne sa masse électromagnétique limite, m_0 à l'état de repos. En attribuant à l'électron la forme d'une sphère à charge superficielle uniforme on peut calculer le rayon a de la sphère par la relation :

$$m_0 = \frac{2}{3} \mu_0 \frac{e^2}{a} \quad (\mu_0 \text{ perméabilité du milieu}).$$

$$\text{posant} \quad \frac{e}{m_0} = 1,77 \cdot 10^7 \text{ E. M.} \quad \text{on trouve}$$

$$a = 1,9 \times 10^{-13} \text{ cm.}$$

Le proton doit, semble-t-il, être assimilé à l'électron positif; son rayon, calculé d'après la même formule serait environ 1833 fois plus petit que celui de l'électron. Le volume du proton serait donc, en général, négligeable dans l'édifice nucléaire.

	masse	charge	rayon
proton. . .	$1,6 \cdot 10^{-24}$ gr.	+ $4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S.	$1,03 \cdot 10^{-16}$ cm.
électron. . .	$9 \cdot 10^{-28}$ gr.	— $4,77 \cdot 10^{-10}$ E. S.	$1,9 \cdot 10^{-13}$ cm.

L'existence de l'électron et du proton exige, au point de vue de la mécanique, des forces de cohésion, s'exerçant à de très petites distances suivant une loi autre que l'inverse du carré des distances, de manière à faire équilibre à la pression électrostatique.

La masse totale des électrons contenus dans un atome peut atteindre 0,1 unités de masse atomique (uranium, 238 électrons) si elle est évaluée à l'état de repos; si les électrons ont des vitesses considérables leur masse pourrait être plus grande (voir page 74).

L'élément fondamental qu'il faut envisager ensuite est le noyau d'hélium ou *hélium*, composé de 4 protons et de 2 nucléons. Même pour ce cas relativement simple il n'existe pas de modèle de structure que l'on puisse accepter avec sécurité. La première tentative dans ce sens a été faite par Lentz [83] qui a envisagé 4 protons répartis uniformément sur une orbite circulaire et décrivant celle-ci autour de l'axe de rotation perpendiculaire à l'orbite en son centre; sur cet axe sont placés les deux nucléons équi-

distants du centre, de part et d'autre de l'orbite. En écrivant les conditions d'équilibre pour les forces électrostatiques et la force centrifuge, et en appliquant la loi des quanta à la quantité de mouvement de chaque proton sur son orbite, on trouve pour le rayon r de celle-ci $4,9 \cdot 10^{-12}$ cm., pour la distance $2b$ des électrons, $4,2 \cdot 10^{-12}$ cm., pour l'énergie du système, $5,5 \cdot 10^{-8}$ ergs. D'après les évaluations de Rutherford et de ses collaborateurs, les dimensions du noyau d'hélium (particule α) sont de l'ordre de $3 \cdot 10^{-13}$ cm., en se basant sur les expériences de chocs entre les rayons α et les atomes d'hydrogène [83]. Le rayon du cercle trouvé ci-dessus paraît donc trop élevé. D'autre part, l'énergie de cohésion prévue par la perte de masse lors de la condensation de 4 atomes d'hydrogène en un atome d'hélium ($4,45 \cdot 10^{-5}$ ergs) est très supérieure à celle du modèle, laquelle apparaît incompatible avec la grande stabilité du noyau d'hélium.

Pour remédier à cette contradiction, Smekal a proposé de prendre comme point de départ la valeur de l'énergie de cohésion déduite de la condensation, et d'établir l'équilibre des forces électriques à l'aide d'une loi d'action présentant, à partir de la loi de Coulomb, un écart motivé par la proximité des charges agissantes [83]. Si cette loi est en raison inverse de la puissance n de la distance, on trouve, par application de la loi des quanta

$$n = 2,116 \quad r = 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm.} \quad 2b = 1,3 \times 10^{-13} \text{ cm.}$$

En admettant cet écart, relativement peu important, de la loi de Coulomb, les dimensions du noyau reçoivent un ordre de grandeur convenable ; par contre, la distance des centres des électrons se trouve être inférieure à la somme des rayons ce qui suggère la nécessité d'une déformation. Le noyau apparaîtrait comme la superposition de deux électrons aplatis, entre lesquels seraient logés les protons de dimensions négligeables, évoluant sur une orbite circulaire (1). Signalons que les expériences de Rutherford et de ses collaborateurs conduisent à attribuer à l'hélium (particule α) la forme d'un disque ou sphéroïde aplati [83].

Quel que soit l'avenir de ces spéculations, il apparaît clair que de grosses difficultés restent à surmonter pour comprendre la structure des noyaux. En plus de protons, de nucléons et d'hélium, on peut faire intervenir comme éléments de structure les ions et les atomes formés avec les noyaux H et He. Au point de vue de la notation, l'emploi de symboles devient nécessaire. On désigne couramment l'hélium et le nucléon par les lettres α et β , l'élec-

(1) SMEKAL a appliqué la même méthode à l'étude des conditions de stabilité des noyaux α_1 (isohélium) et H_2 (isotope d'hydrogène, composé de 2 protons et d'un électron).

tron extérieur au noyau par e . On pourrait désigner par π le proton. Certains auteurs envisagent l'existence d'un noyau de masse 3 et de charge nucléaire 2, isotope de l'hélium, ou *isohélium* α_i ; cette considération primitivement basée sur certaines expériences de Rutherford, paraît superflue depuis que les résultats expérimentaux qui l'avaient motivée ont été mis en doute par leur auteur, elle a cependant été maintenue dans quelques schémas de structure. On rencontre donc, au total, comme éléments de structure, les éléments, individuels π , α , β , α_i , et leurs combinaisons les plus plausibles

$$\pi + \beta, \quad \alpha + \beta, \quad \alpha + 2\beta, \quad \alpha_i + \beta, \quad \alpha_i + 2\beta.$$

Pour tous les noyaux formés avec des hélium, des protons et des nucléons, la masse est sensiblement la somme des masses des éléments de structure, l'effet de tassement étant peu important. Le volume doit donc résulter de la juxtaposition de ces éléments et ne peut être inférieur à la somme des volumes individuels.

36. Schémas de structure. — On voit combien grandes sont les difficultés auxquelles se heurtent actuellement les efforts pour construire des noyaux, puisque même pour le plus simple d'entre eux, l'hélium, le problème ne peut être résolu. Cependant de nombreux savants ont essayé d'établir des schémas qui embrassent toute la classification périodique (Harkins, Neuburger, Van Der Broek, Kohlweiler, etc.) [85]. Ces systèmes ne peuvent être exposés ici en raison du développement des tableaux, des notations et des graphiques. L'idée primitive de considérer les atomes d'hydrogène et d'hélium comme éléments de structure des atomes en général, s'est imposée progressivement dans l'étude de la radioactivité et ne peut être raisonnablement revendiquée par un auteur déterminé (1). Les systèmes se distinguent par l'arrangement arbitraire des éléments de structure, l'hypothèse la plus simple consistant à employer autant d'hélium que le permet le poids atomique, d'autres hypothèses consistant à adjoindre des isohélium ou à spécifier le groupement des nucléons autour des noyaux composants. Les schémas proposés ne tentent pas de satisfaire à des conditions d'équilibre entre les éléments de structure, mais se proposent surtout de découvrir les lois empiriques qui régissent la distribution des isotopes. La discussion des travaux faits dans cette direction doit être limitée aux idées générales.

(1) J'ai exprimé moi-même cette opinion précise dans une conférence faite en janvier 1914 [84].

Une telle idée consiste, en particulier, à admettre que les séries de transformations radioactives ayant comme tête de série l'uranium et le thorium, se prolongent dans la classification périodique qu'elles pénètrent entièrement. Les éléments inactifs sont, dans cette manière de voir, les descendants des radioéléments, par un processus d'émission de particules α ou β se faisant actuellement ou bien accompli à une époque antérieure. Cette opinion ne paraît pas compatible avec certains faits expérimentaux. Les étoiles très chaudes et les nébuleuses semblent composées principalement d'hydrogène et d'hélium. Il paraît donc vraisemblable que les atomes lourds se sont formés dans la nature à partir d'atomes légers dans des conditions qui ne sont plus réalisées actuellement à la surface de la terre. Il doit exister pour tous les éléments des conditions de stabilité qui leur permettent de se former et de subsister ou les obligent à disparaître. Rien ne permet d'affirmer que nous assistions, sur la terre, à une époque d'instabilité pour tous les éléments, sauf l'hydrogène, l'électron et l'hélium, ni que les éléments légers présents sur la terre doivent être considérés comme descendant des éléments plus massifs, plutôt que comme de la matière ayant échappé à l'agglomération. Le processus d'agrégation pourrait être semblable dans une certaine mesure à celui de désagrégation, et c'est ce qui expliquerait pourquoi on n'observe aucune solution de continuité dans la classification périodique entre les radioéléments et les éléments stables.

Entre $P = 4$ (hélium) et $P = 40$ (calcium), le nombre atomique N est peu différent de $\frac{P}{2}$ ou égal à $\frac{P}{2}$ ce qui suggère une structure par assemblage de noyaux d'hélium, avec addition de très peu de protons et de nucléons supplémentaires. Les expériences de séparation de protons à partir de certains atomes légers, mais non de ceux qu'on peut composer avec des noyaux d'hélium uniquement (carbone, oxygène, etc.), est en faveur d'une telle supposition, les protons additionnels des atomes d'azote, de bore, de phosphore, d'aluminium étant supposés placés à l'extérieur de l'édifice compact formé par les hélions. Le problème de la structure de ces édifices soulève des difficultés. Si l'on admet le noyau d'hélium comme donné, il faut expliquer la possibilité d'assemblages tel que celui de 3 noyaux He dans le carbone ou de 4 noyaux He dans l'oxygène, ces noyaux subissant la répulsion de leurs charges positives totales ($N = 2$), et pouvant, de plus, être soumis à une force centrifuge due à un état de rotation. Ceci conduit à introduire dans la structure des noyaux la considération de forces autres que les actions électrostatiques qui suivent la loi de Coulomb, et d'envisager aux très faibles distances des forces attractives suscep-

tibles d'assurer un équilibre ; celui-ci étant probablement soumis aussi à la loi des quanta. Quoiqu'il en soit, la difficulté d'assemblage de noyaux d'hélium et aussi de protons croît, sans doute, avec leur nombre, et c'est probablement pour cela qu'avec l'augmentation du nombre atomique, on voit augmenter aussi le nombre d'électrons nucléaires. Le noyau d'uranium, par exemple, doit contenir en tout 146 nucléons. Si ce noyau possédait 59 hélions et 2 protons, le nombre des nucléons engagés dans des hélions serait 118, et il y aurait 28 nucléons destinés à cimenter l'édifice des unités positives, alors qu'il n'y a point de tels électrons dans les noyaux de carbone et d'oxygène.

Les éléments instables (radioéléments) apparaissent dans la classification au nombre atomique 81 (type thallium) et aux nombres atomiques plus élevés. On doit penser que pour $N > 92$ on obtient des structures de noyaux dont la probabilité est minime ou la stabilité très faible.

37. Considérations sur la structure de radioéléments. — La diversité des périodes des radioéléments isotopes oblige à admettre une grande variété de structure qui n'est rendue par aucun des modèles jusqu'ici proposés. Il n'existe pas de radioéléments de périodes égales, et l'on n'aperçoit aucune relation entre la période et la structure. Seule subsiste l'affirmation générale que l'instabilité résulte, sous des conditions encore inconnues, de l'augmentation du poids atomique.

En formant les noyaux d'uranium et de thorium à partir de noyaux d'hélium, de protons et d'électrons nucléaires, on aperçoit que le noyau de thorium pourrait contenir un nombre entier de noyaux d'hélium ; tandis que le noyau d'uranium contiendrait nécessairement 2 protons supplémentaires. Comme on n'a jamais constaté d'émission d'hydrogène par les radioéléments, bien que cette émission ait déjà été recherchée, les deux protons qu'il faut attribuer, au minimum, au noyau d'uranium, se retrouvent dans le noyau de plomb d'uranium 206. Si ce plomb est stable, son noyau peut exister dans celui d'uranium avec une certaine indépendance, et les éléments supplémentaires (8 hélions et 6 nucléons) formeraient, en ce cas, l'ensemble qui subit la transformation. La structure des plombs instables pourrait de même résulter de l'assemblage du plomb 206 ou du thallium 204 avec des hélions et des nucléons supplémentaires.

On s'est demandé comment il est possible que, dans une transformation par émission de rayons β , un nucléon puisse s'échapper du noyau, malgré la charge positive totale de celui-ci. J'ai montré que cette expulsion est possible avec travail fourni, par le seul effet des forces électrostatiques [84]. Imaginons une *paire de nucléons* placés à très petite distance

l'un de l'autre et entourés d'une distribution d'unités positives. L'un des nucléons de cette paire pourra être chassé du noyau par la répulsion de l'autre, malgré l'attraction des unités positives placées à l'extérieur de la paire. Par exemple, en se plaçant dans le cas simple où les nucléons de la paire distants de $2a$ se trouveraient au centre d'une couche sphérique de diamètre $2b$ constituée par une charge positive Q avec distribution uniforme, on trouve pour le travail fourni $W = \frac{e^2}{a} - \frac{Qe}{b}$. Si la charge totale de ce noyau est Ne , on a :

$$Q = (N + 2) e \quad \text{et} \quad W > 0 \quad \text{pour} \quad \frac{a}{b} < \frac{1}{N + 2}.$$

Pour les gros atomes ceci exige $\frac{a}{b} = \frac{1}{100}$ environ. En prenant $a = 2 \times 10^{-13}$ cm. (rayon d'un électron), $\frac{b}{a} = 200$, $b = 4 \times 10^{-11}$ cm. (ordre de grandeur du rayon des gros noyaux évalués par les expériences de dispersion des rayons α), on trouve $W = \frac{e^2}{2a}$ ce qui correspond à une énergie cinétique qu'on peut communiquer à l'électron au moyen d'une différence de potentiel de $3,6 \times 10^5$ volts. On obtient des résultats analogues en remplaçant la couche sphérique uniforme par une distribution symétrique de particules à charges positives, de petites dimensions, à condition d'attribuer à la vitesse initiale prise par l'électron sous l'influence de la répulsion de son voisin une direction convenable, afin qu'il puisse passer dans un intervalle entre les particules positives.

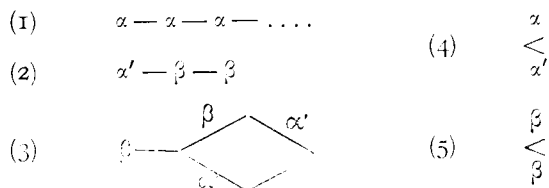
Sans insister sur le côté numérique de cette considération qui ne saurait encore être précisé, il semble que la présence dans le noyau de paires d'électrons offre quelque probabilité. La présence de telles paires a été, d'autre part, envisagée par Harkins pour des raisons de statistique qui montrent que le nombre de nucléons est le plus souvent pair [85].

L. Meitner envisage la formule suivante pour les noyaux de l'uranium et du thorium [86]

$$\begin{aligned} U &= 46 \alpha + 13 (\alpha' + 2 \beta) + 2 \pi + 2 \beta \\ Th &= 45 \alpha + 13 (\alpha' + 2 \beta). \end{aligned}$$

où α désigne un hélium, β un nucléon, α' un hélium accompagné de ses deux électrons, π un proton. On suppose que l'émission d'un noyau α' entraîne l'émission consécutive des deux électrons, tandis que l'émission

de α peut être suivie d'autres émissions semblables. Les transformations radioactives sont ramenées aux 5 types du schéma suivant :



Ces types conviennent à l'ensemble des transformations, sauf une exception dans la famille de l'actinium. Les types (2), (3), (4) et (5) conduisent à un isotope de l'élément primitif. Les formules de tous les radioéléments se déduisent de celles de l'uranium et du thorium.

Deux radioéléments sont isotopes si le second dérive du premier par émission successive, dans un ordre quelconque, de deux nucléons et d'une particule α . Le cas de l'ionium et de l'uranium Y est unique (type 4) si l'on considère ces deux corps comme dérivés de UII par émission de rayons α . Les deux particules α émises jouent un rôle différent, d'après le modèle de structure de L. Meitner. Néanmoins, il n'est pas certain que UY ne puisse provenir d'un isotope indépendant de UI et UII. Le type (5) est représenté par le cas jusqu'ici unique de la transformation de UX_1 en UX_2 et UZ (Hahn).

Les radioéléments isotopes peuvent présenter entre eux un degré de parenté différent. Ainsi le radium et le mésothorium I ont une analogie moindre que le radium et le thorium X qui jouent le même rôle dans leurs familles respectives, en ce qui concerne la suite de l'évolution. De même, il y a une parenté plus étroite entre les corps B qu'entre l'un d'eux et le radium D. Pourtant cette parenté qui détermine le même mode d'évolution ne se manifeste point dans la stabilité relative, les termes correspondants des familles ayant des périodes très différentes. Les écarts de masse atteignent 8 unités (Po et RaA, RaB et Ω').

Il existe aussi des isotopes qui ont le même poids atomique, mais dont la structure ne peut être la même, malgré les égalités de P et de N, puisque leur vie moyenne est différente, ainsi que leur rôle dans les familles de radioéléments (RaD et AcB).

On peut envisager des isotopes qui, avec une origine différente, auraient même masse, même nombre atomique et même stabilité. De tels éléments ne pourraient être distingués par nos moyens. Il est possible que ce cas soit réalisé pour certains isotopes du type plomb, mais nos notions actuelles sur leur stabilité sont insuffisantes pour l'affirmer.

Une émission de rayons β donne lieu à la formation d'un élément isobare de celui qui lui a donné naissance. Ainsi l'uranium II, l'uranium X_1 et l'uranium X_2 sont des isobares.

Il est utile de rappeler ici que malgré l'instabilité de structure qui provoque la transformation, les radioéléments ne sont sensibles à aucune action extérieure en ce qui concerne la vitesse de cette transformation. Celle-ci est caractérisée par les constantes radioactives (voir p. 14) qui se sont montrées indépendantes des conditions de l'expérience, quelle que soit la température, la pression, l'éclairement, l'intensité de champ magnétique, etc. Le bombardement des radioéléments par leurs rayons a été également essayé jusqu'ici sans résultats certains.

Nous avons vu cependant que le bombardement par les rayons α a permis d'obtenir la destruction d'atomes légers. Ce résultat s'explique par le fait que le champ de force autour du noyau est, en ce cas, relativement peu intense, et que la particule α peut approcher du noyau à une distance suffisante pour influencer sa structure. Conformément à cette vue, ce sont les rayons α les plus rapides du RaC' ou du ThC' qui seuls sont capables de produire la rupture des atomes légers, tandis que les rayons du polonium, par exemple, n'ont pas une énergie suffisante pour donner lieu à ce phénomène.

On pourrait s'attendre à ce que des rayons β puissent plus facilement pénétrer dans un gros noyau, en raison de l'attraction qui s'exerce sur eux. Toutefois, de ce côté on ne connaît pas encore de faits expérimentaux définis.

QUATRIÈME PARTIE

LA SÉPARATION DES ISOTOPES

CHAPITRE XIII

CLASSEMENT DES PHÉNOMÈNES. CAS DES RADIOÉLÉMENTS POIDS ATOMIQUE ET DENSITÉ

38. Rôle de la masse et du nombre atomique. — Pour examiner les conditions de séparation des isotopes, nous prendrons comme base le fait que les isotopes ont la même charge nucléaire, mais en général des masses différentes.

Nous distinguerons 3 groupes de phénomènes :

1^o Phénomènes qui dépendent de la masse de l'atome mais surtout de la structure du noyau. Tels sont les phénomènes radioactifs.

2^o Phénomènes qui dépendent de la masse de l'atome : inertie, gravitation, force centrifuge, vitesse moléculaire à température donnée.

3^o Phénomènes qui dépendent de la charge du noyau et sont déterminés par la distribution électronique autour de celui-ci. Ici se classe la valence, qui fait intervenir les électrons les plus superficiels ; les propriétés chimiques, le volume atomique, la pression de vapeur saturante, la température de fusion, la cohésion font intervenir aussi les électrons des couches plus profondes. L'émission et l'absorption des radiations se placent dans cette catégorie, en première approximation ; il existe toutefois, des effets de faible importance qui dépendent de la masse du noyau ou du moment d'inertie des molécules.

La première catégorie est spéciale aux radioéléments et doit être examinée comme telle ; les deux autres catégories s'adressent à tous les éléments, y compris les radioéléments. Tout phénomène de la deuxième catégorie doit, en principe, permettre une séparation d'isotopes. Les phénomènes de la troisième catégorie ne conduisent pas, en général, à une séparation s'ils se produisent dans des conditions soumises à des lois d'équilibre. Ils peuvent, par contre, conduire à des séparations par l'emploi de méthodes dynamiques qui utilisent directement la vitesse d'agitation moléculaire, considérée, d'une manière très générale, comme une *vitesse de réaction*. C'est pourquoi il convient, de traiter ensemble ces méthodes, en les détachant des groupes 2 et 3, pour former un groupe 4.

39. Séparation des radioéléments isotopes par provenance ou par différence de vie moyenne. — Les radioéléments isotopes peuvent être obtenus séparément, soit dès leur production, soit à partir d'un mélange, par différence de vie moyenne.

Alors que les éléments inactifs complexes se trouvent dans la nature à l'état de mélange de composition définie, mise en évidence par la constance du poids atomique chimique, les radioéléments se produisent à partir des deux éléments primaires, l'uranium et le thorium, et on les extrait couramment des minéraux qui contiennent ces deux corps.

Les minéraux d'urane sensiblement exempts de thorium se rencontrent dans la nature et fournissent tous les éléments des familles uranium-radium et uranium-actinium, à l'exclusion de ceux de la famille du thorium. Ainsi, on trouve dans le commerce du radium pratiquement exempt de mésothorium. On ne trouve pas, par contre, de mésothorium exempt de radium, car la monazite utilisée comme minerai de thorium et de mésothorium contient de l'uranium et du radium. On peut, cependant, obtenir le mésothorium sans radium, si au lieu de s'adresser au minerai, on extrait le mésothorium des sels de thorium du commerce. En ce cas, en effet, le radium et le mésothorium ont été séparés lors de la préparation, mais comme le premier se reforme très lentement à partir de l'ionium entraîné avec le thorium tandis que le second se forme beaucoup plus vite, l'opération est possible, bien qu'elle ne puisse fournir par an, que 10 % environ de la quantité qu'on trouve dans le minerai à poids de thorium égal.

On peut citer de nombreux exemples analogues. Le radium D mélangé au plomb dans le minerai, s'obtient à l'état pur, non sans difficultés, il est vrai, à partir du dépôt actif de l'émanation du radium. Les isotopes RaB, ThB, AcB s'obtiennent séparément, à partir des émanations qui leur donnent naissance (par l'intermédiaire des corps A).

Pour que deux isotopes puissent être obtenus séparément, il suffit donc que l'on ait pu séparer les ascendants et que la production ne soit pas d'une lenteur prohibitive.

Dans un mélange d'isotopes, la séparation se fait automatiquement par différence des vies moyennes, mais on ne peut obtenir, à l'état de pureté, que l'élément de vie moyenne maximum. Ainsi dans un mélange de RaB et ThB obtenu par dépôt actif de l'atmosphère, le premier de ces corps disparaît en quelques heures, laissant subsister le second pendant plusieurs jours. Le polonium s'obtient à partir du minerai ou du dépôt actif du radon, entièrement exempt de RaA, dont la vie est très brève ; de même le protactinium s'obtient exempt de brévium, etc.

Grâce à ces diverses possibilités, les radioéléments peuvent, en général, être étudiés individuellement et indépendamment de leurs isotopes, abstraction faite de quelques cas particulièrement difficiles, tels que celui des uranium I et II. Cette circonstance a eu, sans aucun doute, une influence décisive sur la genèse de la notion d'isotopie qui n'aurait pu se développer avec la même aisance par la seule considération des éléments stables, alors que les séparations des isotopes par les méthodes physico-chimiques sont si peu efficaces.

40. Poids atomique et densité. — Les essais de séparation des isotopes n'ont encore donné que des résultats très restreints, contrôlés par la mesure de la densité ou du poids atomique. Pour suivre les variations de ces quantités, nous introduirons le *coefficient d'enrichissement* r défini par Lord Rayleigh dans l'étude de la séparation des gaz par diffusion (voir p. 183). Nous nous bornerons au cas de deux isotopes.

Si n_0 et n'_0 sont les concentrations moléculaires dans le mélange initial, n et n' celles obtenues après les opérations de séparation, m et m' les masses moléculaires, on pose

$$r = \frac{n'}{n} \frac{n_0}{n'_0}.$$

Le coefficient r est relatif au 2^e constituant (masse m') ; on peut de même définir un coefficient s relatif au 1^{er} constituant, et il est évident que $rs = 1$:

Soient x_0 et y_0 les proportions de molécules m et m' dans le mélange d'origine, x et y celles obtenues après la séparation, telles que :

$$x = \frac{n}{n + n'} \quad y = \frac{n'}{n + n'}.$$

Soient M et M_0 les poids moléculaires moyens des deux mélanges

$$M = mx + m'y = m + (m' - m)y \quad M_0 = m + (m' - m)y_0$$

$$M - M_0 = (m' - m) \left[\frac{n'}{n + n'} - \frac{n'_0}{n_0 + n'_0} \right]$$

où, en transformant,

$$M - M_0 = (m' - m) (r - 1) \frac{x_0 y_0}{x_0 + r y_0}$$

Ainsi $M - M_0$ ne dépend pas des valeurs m et m' , mais seulement de leur différence. La densité d'un gaz rapportée à la pression et à la température normale est proportionnelle au poids moléculaire. La densité d'un mélange solide ou liquide de molécules ou atomes isotopiques est aussi proportionnelle au poids moléculaire ou au poids atomique, car les volumes moléculaires ou atomiques sont, en ce cas, égaux. Si donc on désigne par δ la densité du mélange (pour les gaz, à pression et température normales), la variation relative de δ est la même que celle de M

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = \frac{M - M_0}{M_0}$$

Pour une même valeur de m , m' et r cette variation relative dépend des concentrations initiales, et il est facile de voir qu'elle est maximum pour $\frac{y_0^2}{x_0^2} = \frac{m}{m'r}$. Quand r est peu différent de 1 et m' de m , le maximum a lieu pour des valeurs de x_0 et de y_0 voisines de 0,5, c'est-à-dire pour des concentrations moléculaires approximativement égales.

CHAPITRE XIV

PHÉNOMÈNES D'ÉQUILIBRE DE RÉGIME DÉPENDANT DE LA MASSE

Nous envisagerons dans cette première catégorie quelques phénomènes d'équilibre de régime, où une configuration moléculaire est réalisée sous l'action simultanée de forces extérieures appliquées aux masses et de l'agitation thermique. La distribution d'équilibre ne comporte pas de séparation complète, mais seulement une séparation partielle, dont le degré varie avec les conditions de l'expérience.

41. Gravitation. — Dans une colonne verticale de gaz à température constante les molécules soumises à l'agitation thermique et à l'action de la pesanteur, prennent une distribution de régime telle, que la concentration diminue régulièrement quand on s'élève en hauteur. Si n_0 est la concentration au niveau o , n celle au niveau h , g l'accélération de la pesanteur, T la température absolue, R la constante moléculaire des gaz parfaits et m la masse moléculaire, on obtient la formule bien connue

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{mgh}{RT}}.$$

Si deux gaz, de masses moléculaires m et m' se distribuent indépendamment, on aura :

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{mgh}{RT}} \quad \frac{n'}{n'_0} = e^{-\frac{m'gh}{RT}}.$$

On en déduit pour le *coefficient d'enrichissement* du gaz 2 par rapport au gaz 1 :

$$r = \frac{n'}{n'_0} : \frac{n}{n_0} = e^{-\frac{(m' - m)gh}{RT}}$$

si $m' > m$, on a $r < 1$ de sorte que le rapport des concentrations $\frac{n}{n'}$ est plus

petit au niveau h qu'au niveau o , ce qui équivaut à une séparation partielle des gaz par la gravitation.

On peut appliquer ce calcul à la teneur de l'atmosphère en néon, en faisant abstraction du trouble apporté par le manque d'uniformité de la température. Dans la couche dite isotherme, Lindemann et Aston [87] admettent $T = 220^\circ$ pour l'Angleterre. Exprimant h en kilomètres et posant

$$m' - m = 2 \quad R = 8,32 \cdot 10^7 \quad g = 981$$

on trouve

$$r = e^{-0,0107 h}$$

Pour $h = 30$ km. $r = 0,725$, de sorte que le pourcentage normal des atomes de Ne_{22} , soit 10% , serait ramené à $7,25\%$ environ; le poids atomique moyen serait abaissé de $20,20$ à environ $20,15$. On peut imaginer un ballon sonde aménagé pour une prise d'air à l'altitude indiquée; le résultat obtenu serait peu considérable. On ne prévoit, d'ailleurs, aucune méthode permettant de tirer utilement parti de l'action de la pesanteur.

42. Force centrifuge. Centrifugation des gaz. — Le champ de force centrifuge pratiquement réalisable est bien plus considérable que le champ de gravitation. Il y a donc lieu d'examiner ce procédé de séparation.

Considérons le cas d'un gaz contenu dans le tube d'une centrifugeuse et désignons par ρ la distance d'une section du tube à l'axe de rotation, par ω la vitesse angulaire. Chaque tranche de gaz comprise entre les distances ρ et $\rho + d\rho$ est en équilibre sous l'action de la force centrifuge et de la différence de pression sur les deux faces.

On peut écrire pour les molécules de masse m et de concentration n ,

$$d\hat{p} = nm\omega^2\rho d\rho,$$

$d\hat{p}$ étant l'accroissement de pression sur la distance $d\rho$. Comme $\hat{p} = nRT$, il en résulte

$$\frac{dn}{n} = \frac{m\omega^2}{RT} \rho d\rho.$$

En intégrant entre les distances o et ρ , auxquelles correspondent les vitesses $v = o$ et $v = \rho\omega$, on trouve

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{m\omega^2\rho^2}{2RT}} = e^{\frac{mv^2}{RT}} \quad (1)$$

(1) Ce calcul est indiqué avec une erreur de signe dans plusieurs publications.

Soient deux gaz isotopes, de masses moléculaires m et m' qui se distribuent indépendamment dans un tube de centrifugeuse de longueur L , entre les distances λ et l de l'axe, et soient n_λ et n'_λ les concentrations qui correspondent à λ , n_l et n'_l celles qui correspondent à l

$$\frac{n_\lambda}{n_0} = e^{\frac{m v_l^2}{2 RT}} \quad \frac{n'_\lambda}{n'_0} = e^{\frac{m' v_l^2}{2 RT}} \quad \frac{n_l}{n_0} = e^{\frac{m v_l^2}{2 RT}} \quad \frac{n'_l}{n'_0} = e^{\frac{m' v_l^2}{2 RT}}$$

Le coefficient d'enrichissement pour les molécules m' , entre l'extrémité périphérique et l'extrémité axiale du tube se calcule par le rapport

$$r = \frac{n'_l}{n_l} : \frac{n'_\lambda}{n_\lambda} = e^{\frac{(m' - m) (v_l^2 - v_\lambda^2)}{2 RT}}$$

Le coefficient ainsi introduit dépend de la différence $(m' - m)$ mais non de m ou m' ; il est donc indépendant de la présence dans les molécules isotopiques d'un élément commun tel que H dans HCl. Pour une centrifugeuse de vitesse périphérique v_l déterminée, la valeur de r à une même température (par exemple à la température ordinaire), est une constante pour chaque gaz, et cette constante est la même pour les gaz pour lesquels $m' - m$ a la même valeur (par exemple Ne et HCl). La vitesse périphérique maximum que l'on puisse envisager actuellement est $10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$; on trouve, en ce cas, en négligeant v_λ^2 par rapport v_l^2 , à la température ordinaire $T = 290$, pour $m' - m = 2$

$$r = e^{0.415} = 1,515$$

La différence des poids moléculaires moyens M et M_0 pour le gaz à la périphérie et le gaz au centre se déduit de r par la formule suivante (voir p. 156).

$$M - M_0 = (m' - m) (r - 1) \frac{x_0 y_0}{x_0 + r y_0}$$

où x_0 et y_0 sont les proportions de molécules m et m' pour le gaz du centre.

Ces proportions ne sont pas nécessairement les mêmes que dans le gaz naturel soumis à la centrifugation, et il y a à considérer les cas suivants :

1° Le gaz a été introduit dans le tube et celui-ci est fermé pendant la centrifugation ;

2° Le gaz est fourni au tube par un réservoir d'alimentation communiquant au centre et se trouve plus ou moins complètement aspiré pendant la rotation.

Dans le premier cas le gaz au centre est appauvri en molécules m' par rapport au gaz d'origine. Dans le deuxième cas le rapport des concentrations n_0 et n'_0 s'écarte plus ou moins du rapport des concentrations N et N' dans le mélange initial, suivant la capacité du réservoir d'alimentation.

J'indiquerai ici une méthode qui permet de traiter le problème complètement. Pour cela il me paraît utile d'introduire une variable z pouvant convenir à tous les gaz et définie ainsi :

$$z^2 = \frac{m \omega^2 \rho^2}{2 RT}.$$

A une valeur de ρ faisons correspondre l'intégrale $\int_0^{\rho} e^{\frac{m \omega^2 \rho^2}{2 RT}} d\rho$.

dont la valeur est proportionnelle au nombre de molécules m qui seraient contenues dans le tube entre les distances à l'axe o et ρ si le tube commençait à l'axe.

$$\int_0^{\rho} e^{\frac{m \omega^2 \rho^2}{2 RT}} d\rho = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{2 RT}{m}} \int_0^z e^{z^2} dz = \frac{l}{v_l} \sqrt{\frac{2 RT}{m}} \varphi$$

où l est la distance entre l'axe et l'extrémité périphérique du tube, et v_l est la vitesse périphérique.

L'intégrale φ est obtenue par une intégration graphique effectuée sur la courbe d'abscisse z et d'ordonnée e^{z^2} . Il suffit pour cela d'évaluer l'aire entre cette courbe et l'axe des z jusqu'à l'abscisse $\omega \rho \sqrt{\frac{m}{2 RT}}$. Pour les molécules m' l'intégrale correspondante φ' s'obtient sur la même courbe en augmentant dans le rapport $\sqrt{\frac{m'}{m}}$ l'abscisse limite de l'intégration. Pour faciliter les calculs il suffit de construire une deuxième courbe d'abscisse z et d'ordonnée S où $S = \int_0^z e^{z^2} dz$. Ces deux courbes suffisent à tous les besoins du calcul.

Les intégrales φ et φ' qui correspondent aux limites supérieures $K \sqrt{m}$ et $K \sqrt{m'}$ où $K = \frac{\omega \rho}{\sqrt{2 RT}}$ ont les propriétés suivantes :

1° Quand on fait croître le coefficient commun K , en augmentant la vitesse de rotation, la distance à l'axe, ou en diminuant la température, les accroissements de φ et φ' sont dans le rapport

$$\frac{d\varphi'}{d\varphi} = \sqrt{\frac{\bar{m}'}{\bar{m}}} e^{(m' - m) K^2}.$$

Pour un même gaz (m et m' constants), ce rapport croît rapidement avec la valeur de K .

2° Quand on conserve à K une valeur constante et que l'on fait croître m en laissant constante la différence $m' - m$, les limites supérieures s'accroissent de $\frac{K dm}{\sqrt{2m}}$ et $\frac{K dm}{\sqrt{2m'}}$, et l'on trouve :

$$\frac{d\varphi'}{d\varphi} = \sqrt{\frac{\bar{m}'}{\bar{m}}} e^{(m' - m) K^2} = r \sqrt{\frac{\bar{m}'}{\bar{m}}} \quad \text{où } r \text{ est constant.}$$

Comme $m' - m$ $\frac{d\varphi'}{d\varphi} \searrow r$. Quand m croît, $\frac{m}{m'}$ tend vers 1 et $\frac{d\varphi'}{d\varphi}$ vers r . Pour $m = 0$, $\varphi = 0$, $\varphi' = \varphi_0$. Pour de grandes valeurs de m , φ' est de la forme $r\varphi - b$ où b est une constante, par conséquent le rapport $\frac{\varphi'}{\varphi}$ tend vers la limite r .

Dans le cas d'un tube fermé de longueur L sans capacité additionnelle, les concentrations au centre s'obtiennent en écrivant

$$NL = \frac{n_0}{\omega} \sqrt{\frac{2RT}{m}} (J - a)$$

$$N'L = \frac{n'_0}{\omega} \sqrt{\frac{2RT}{m'}} (J' - a')$$

où a , a' sont les valeurs des intégrales φ et φ' pour l'origine du tube ($\varphi = \lambda$), J et J' les valeurs relatives à l'extrémité du tube ($\varphi = l$), et $\omega L = v - v_\lambda$. On déduit de là n_0 et n'_0 ainsi que le rapport $\frac{n'_0}{n_0}$.

$$\frac{n'_0}{n_0} = \frac{N'}{N} \sqrt{\frac{\bar{m}'}{\bar{m}}} \frac{J - a}{J' - a'}$$

a et a' jouent par rapport à J et J' le rôle de termes correctifs résultant de ce que le tube ne peut commencer à l'axe. Ces termes peuvent être négligés quand le rapport $\left(\frac{\lambda}{l}\right)$ est petit par rapport à 1. Remarquons que

n_0 et n_0' ne sont pas des concentrations réellement existantes, mais celles qui existeraient sur l'axe si le tube se prolongeait jusque là. Les concentrations au début du tube sont celles pour $\rho = \lambda$

$$n_\lambda = n_0 e^{-\frac{m v_\lambda^2}{2 RT}} \qquad n'_\lambda = n_0' e^{-\frac{m' v_\lambda^2}{2 RT}}$$

et les proportions des deux espèces de molécules à l'origine du tube se déduisent des formules :

$$x_\lambda = \frac{1}{1 + \frac{n_0'}{n_0} e^{-\frac{(m' - m) v_\lambda^2}{2 RT}}}, \qquad y_\lambda = \frac{\frac{n_0'}{n_0} e^{-\frac{(m' - m) v_\lambda^2}{2 RT}}}{1 + \frac{n_0'}{n_0} e^{-\frac{(m' - m) v_\lambda^2}{2 RT}}}$$

À l'extrémité du tube on trouve de même les concentrations n_l et n_l' ainsi que les proportions de molécules x_l et y_l , en remplaçant dans les formules précédentes v_λ par v_l .

Comme les molécules m' sont en déficit au voisinage de l'axe et en excès à la périphérie, il existe une valeur de ρ où le gaz a la même composition qu'avant la rotation. Ceci a lieu pour

$$\frac{N'}{N} = \frac{n_0'}{n_0} e^{-\frac{(m' - m) \omega^2 \rho^2}{2 RT}} \qquad \frac{\rho^2}{l^2} = \frac{2 RT}{(m' - m) v_l^2} \text{Log} \left(\sqrt{\frac{m}{m'}} \frac{J' - a'}{J - a} \right).$$

La valeur de $\frac{\rho}{l}$ ainsi trouvée est fonction seulement de $z = v_l \sqrt{\frac{m}{2 RT}}$ et $z' = v_l \sqrt{\frac{m'}{2 RT}}$ (en négligeant les termes correctifs a et a'). Pour un même gaz $\frac{\rho}{l}$ ne dépend donc que de $\frac{v_l^2}{RT}$ dont il est une fonction croissante. On peut montrer que pour de faibles valeurs de ce paramètre (vitesse de rotation faible ou température élevée) $\frac{\rho^2}{l^2}$ tend vers une valeur limite $\frac{1}{3}$, quels que soient m et m' , tandis que pour de fortes valeurs (rotation rapide) $\frac{\rho^2}{l^2}$ se rapproche de 1. En admettant $v = 10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ et $T = 290^\circ$, $\frac{\rho}{l}$ a une valeur élevée : 0,86 dans le cas du néon et 0,93 dans le cas du gaz HCl. Il en résulte que la séparation porte surtout sur la région voisine de l'axe.

Les pressions du gaz au centre et à la périphérie se calculent au moyen des mêmes variables. Les pressions partielles des deux gaz p_λ et p'_λ pour $\rho = \lambda$ sont données par les formules

$$\frac{p_\lambda}{P} = (v_i - v_\lambda) e^{\frac{m v_\lambda^2}{2 RT}} \frac{1}{J - a} \quad \frac{p'_\lambda}{P'} = (v_i - v_\lambda) e^{\frac{m' v_\lambda^2}{2 RT}} \frac{1}{J' - a'}$$

où P et P' sont les pressions partielles des gaz dans le tube avant la rotation. Pour les pressions p_i et p' à l'extrémité périphérique du tube on trouve

$$p_i = p_\lambda e^{\frac{m}{2 RT} (v_i^2 - v_\lambda^2)} \quad p'_i = p'_\lambda e^{\frac{m'}{2 RT} (v_i^2 - v_\lambda^2)}$$

Les pressions totales π_λ et π_i sont les sommes des pressions partielles.

$$\frac{\pi_i}{\pi_\lambda} = \frac{p_i + p'_i}{p_\lambda + p'_\lambda} = (x_\lambda + r'_\lambda y_\lambda) e^{\frac{m}{2 RT} (v_i^2 - v_\lambda^2)}$$

en désignant par r'_λ le coefficient d'enrichissement des molécules m' par rapport aux molécules m entre les extrémités du tube

$$r'_\lambda = \frac{n'_i}{n'_\lambda} : \frac{n_\lambda}{n'_\lambda} = e^{\frac{(m' - m)(v_i^2 - v_\lambda^2)}{2 RT}}$$

Pour utiliser la séparation il serait nécessaire de partager le gaz dans le tube tournant, pendant la rotation même et après établissement d'équilibre, en portions de composition inégale. Cette opération ne serait pas sans difficulté. En la supposant réalisée, on ne peut tirer parti du coefficient d'enrichissement r'_λ , car la séparation porte sur des volumes finis. Supposons la séparation faite en deux portions, par une cloison établie à la distance ρ de l'axe. Si nous désignons par q et q' les nombres de molécules m et m' contenues entre les distances λ et ρ , par Q et Q' les nombres totaux entre λ et l le coefficient d'enrichissement moyen qui intervient dans l'expérience est

$$r_m = \frac{Q' - q'}{Q - q} \frac{q}{q'} = \frac{J' - \varphi'}{J - \varphi} \frac{\varphi - a}{\varphi' - a'}$$

La valeur maximum de ce coefficient est atteinte pour de petites valeurs de ρ , quand la portion de gaz prélevée au centre est faible et que le gaz restant a une composition approximativement normale; cette valeur maximum

est $\frac{J'}{J} \sqrt{\frac{m}{m'}}$. La fraction du volume de gaz détachée au centre s'exprime par la formule

$$\frac{I}{C} = \frac{q + q'}{Q + Q'} = \frac{(\varphi - a)(J' - a') + \frac{N'}{N}(J - a)(\varphi' - a)}{(J - a)(J' - a') \left(1 + \frac{N'}{N}\right)}.$$

Les intégrales a , a' , J , J' , φ , φ' , se déterminent toutes sur la même courbe $S = \varphi [z]$. On peut donc calculer la valeur de C pour une valeur donnée de z (1).

Voici quelques résultats numériques relatifs au néon et au gaz HCl, calculés en négligeant les termes v_r , a et a' . Pour les deux gaz $v_0 = 1,5$, si $v = 10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ et $T = 290^\circ$. Pour le néon les proportions normales x et y sont 0,9 et 0,1. La composition normale est réalisée dans le tube à la fraction $\frac{\rho}{l} = 0,86$ de la longueur du tube. Par rapport au gaz normal, le coefficient d'enrichissement des molécules $m' = 22$ est 0,758 au centre et 1,118 à la périphérie, ce qui correspond aux poids atomiques 20,15 et 20,22, soit entre les deux limites un écart un peu supérieur à celui prévu entre le néon normal et le néon puisé à 30 km. d'altitude. Les valeurs de J et J' sont environ 18,5 et 26,3 correspondant aux limites $z = 2,035$ et $z = 2,135$. Leur rapport est 1,42.

Le rapport des pressions à la périphérie et au centre est environ 65. Si le gaz était admis dans le tube au repos à la pression atmosphérique (0,9 atm. pour Ne_{20} et 0,1 atm. pour Ne_{22}), les pressions qui s'établissent lors de la rotation sont 0,097 et 0,008 atm. au centre, au total environ 8 cm. de mercure, et à la périphérie 6,1 et 0,8 atm., au total 6,9 atm. Les proportions de Ne_{20} et Ne_{22} au centre sont 0,924 et 0,076 au lieu de 0,9 et 0,1, soit environ 24 % de diminution pour Ne_{22} , tandis qu'elles sont à la périphérie 0,89 et 0,110, avec une augmentation de 7 % seulement sur Ne_{22} . L'écart des valeurs extrêmes est de 30 % sur la proportion de ce constituant.

Si l'on suppose le tube séparé en deux portions à peu près égales, la portion située du côté du centre contient environ 0,08 du gaz total, et le coefficient d'enrichissement moyen en molécules m' de la portion périphérique par rapport à la portion centrale est 1,32, d'où un écart d'environ 0,05 entre les poids atomiques moyens.

(1) La réduction de volume C est désignée par l'expression « cut » par certains auteurs.

A la même température et pour la même vitesse de rotation on trouve pour le gaz HCl (molécules $m = 36$ et $m' = 38$, en proportions 0,77 et 0,23 dans le gaz naturel) les valeurs $J = 344$ et $J' = 505$ correspondant aux limites $z = 2,73$ et $z' = 2,805$. On en déduit pour les rapports des concentrations au centre et à la périphérie 0,209 et 0,3175 correspondant à un poids moléculaire moyen diminué de 0,12 au centre et augmenté de 0,01 à la périphérie, soit un écart total de 0,13 environ. Les proportions des deux gaz sont 0,83 et 0,17 au centre, 0,76 et 0,24 à la périphérie. Les pressions totales au centre et à la périphérie (pour une pression d'une atmosphère au repos) sont 5,6 mm. de mercure et 12,8 atm. avec un rapport d'environ 1700.

En séparant le tube en deux portions, de manière à réserver du côté du centre un dixième du volume gazeux, on obtient un coefficient d'enrichissement moyen 1,18, très inférieur au coefficient maximum 1,43 relatif à la séparation en deux compartiments.

Pour remédier aux difficultés de séparation du tube en compartiments pendant la rotation et pour améliorer le rendement de la séparation, Mülliken a proposé l'emploi d'un réservoir d'alimentation communiquant au centre avec le tube de la centrifugeuse [87]. Pendant la rotation le gaz est plus ou moins complètement aspiré dans le tube; quand l'équilibre est établi, on peut fermer la communication entre le tube et le réservoir. Les résultats prévus dépendent de la capacité du réservoir relativement au tube.

Si le réservoir est assez vaste pour que la pression et le rapport des concentrations n'y soient pas altérés, ces mêmes conditions existent dans le tube du côté de l'axe. La centrifugeuse établit, à partir de ces conditions, un coefficient d'enrichissement, une pression et un poids moléculaire déterminés du centre à la périphérie. Par exemple, pour le néon, on trouverait à la périphérie le poids atomique 20,29 avec les proportions 0,83 et 0,17 de Ne_{20} et Ne_{22} ; pour une pression d'une atmosphère dans le réservoir, la pression à la périphérie serait 65 atmosphères.

Si le réservoir n'a pas un volume considérable il faut en tenir compte. Soit U ce volume et u celui du tube. Si n_0 et n'_0 sont les concentrations sur l'axe, les nombres de molécules contenues dans le tube en régime de rotation sont

$$Q = \frac{un_0}{v} \sqrt{\frac{2RT}{m}} J \quad Q' = \frac{un'_0}{v} \sqrt{\frac{2RT}{m'}} J'$$

où v est la vitesse périphérique, J et J' les intégrales ci-dessus utilisées.

La répartition du gaz entre le réservoir et le tube pendant la rotation fournit les relations

$$\begin{aligned} \text{Un}_0 + Q &= (U + u) N \\ \text{Un}'_0 + Q' &= (U + u) N' \end{aligned} \quad \text{d'où} \quad \begin{aligned} n_0 &= \frac{N (U + u)}{U + \frac{u}{v} \sqrt{\frac{2 RT}{m}} J} = \frac{N (U + u)}{U + \alpha} \\ n'_0 &= \frac{N' (U + u)}{U + \frac{u}{v} \sqrt{\frac{2 RT}{m'}} J'} = \frac{N' (U + u)}{U + \alpha'} \end{aligned}$$

α et α' sont les volumes apparents du tube tournant pour les gaz de molécules m et m' .

Quand on sépare le réservoir et le tube, le coefficient d'enrichissement moyen est

$$r_m = \frac{Q'}{Q} \frac{n_0}{n'_0} = \frac{\alpha'}{\alpha} = \sqrt{\frac{m}{m'}} \frac{J'}{J}$$

tandis que le coefficient d'enrichissement pour les molécules m' dans le réservoir par rapport au gaz de composition normale est

$$r_0 = \frac{n'_0}{n_0} \frac{N}{N'} = \frac{U + \alpha}{U + \alpha'}$$

La composition du gaz dans le réservoir ne pourra être modifiée que si U est comparable à α et α' . La fraction de gaz qui reste dans le réservoir est évaluée par la formule

$$\frac{1}{\bar{c}} = \frac{1 + x \frac{\alpha'}{U} + y \frac{\alpha}{U}}{1 + \frac{\alpha + \alpha'}{U} + \frac{\alpha \alpha'}{U^2}}$$

Dans le cas du néon et avec le régime de centrifugeuse $v = 10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ $T = 290^\circ$. on trouve $\alpha = 9,1 u$, $\alpha' = 12,2 u$. Si U est de l'ordre de $100 u$, on aura dans le tube environ 10% du gaz total, avec un coefficient d'enrichissement $1,3$ par rapport au gaz normal, pour les molécules m' (la valeur maximum à obtenir pour $U = \infty$ étant $1,34$). Pour obtenir un écart semblable en sens inverse, il faudrait employer un réservoir de l'ordre de $U = u$ qui conserverait un dixième du volume gazeux avec un coefficient d'enrichissement $r = 0,76$, tandis que le gaz contenu dans le tube aurait une composition voisine de la normale. Le calcul montre que l'on obtient le même enrichissement sans réservoir, en partageant le tube en deux compartiments sensiblement égaux dont l'un contient le dixième du gaz et l'autre le reste de la masse gazeuse.

Dans le cas du gaz HCl, on trouve $\alpha = 126 u$, $\alpha' = 180 u$. Avec un grand réservoir, on obtiendrait dans le tube un enrichissement 1,43 par rapport à la composition normale. Avec un réservoir de l'ordre de 10 u , on séparerait dans celui-ci un résidu non aspiré d'un quinzième environ, avec un coefficient d'enrichissement 0,71. Pour obtenir le même enrichissement avec un tube sans réservoir, il serait nécessaire de séparer le deux centième seulement du gaz, tandis que la séparation d'un quinzième ne donnerait qu'un enrichissement de 0,8 ; le rendement est donc amélioré par l'emploi du réservoir.

Les considérations relatives à la centrifugation des gaz supposent que les lois des gaz parfaits se vérifient; elles ne seraient donc pas valables numériquement si le gaz venait à se liquéfier par compression au fond du tube. Toutefois, qualitativement, les prévisions de la théorie devraient subsister. On suppose aussi que l'équilibre de régime est établi ; le temps nécessaire pour cela ne paraît pas devoir être élevé dans le cas des gaz. Aucune expérience de centrifugation des gaz n'a encore été réalisée.

43. Centrifugation des liquides. — Examinons maintenant la centrifugation des liquides, par exemple, celle du mercure ou du plomb fondu, en nous limitant au cas de deux isotopes. Les molécules du liquide sont soumises à la force centrifuge et à l'agitation thermique comme celles d'un gaz, mais elles obéissent aussi à leurs actions mutuelles. On peut admettre que ces forces s'exercent également sur deux molécules isotopiques, car les volumes atomiques, les compressibilités et les températures de fusion d'éléments isotopes ont les mêmes valeurs. Dans le mélange chacune des molécules isotopiques circule, par conséquent, avec la même facilité. Si un gradient de concentration vient à être établi dans le liquide pour chaque espèce de molécules, sous la réserve que la concentration totale reste constante, le liquide étant supposé incompressible, il ne résulte de là aucune force autre que l'excès de pression partielle, pour solliciter une molécule dans une direction déterminée. Dans la mesure où ces suppositions sont permises, les molécules d'une espèce se distribuent sous l'action de la force centrifuge et de l'agitation thermique suivant une loi statistique ; la concentration totale reste constante et l'énergie potentielle est donnée (1). L'application de la méthode générale conduit à chercher la valeur minimum de l'expression.

$$\sum q_i \text{Log } q_i + \sum (Q - q) \text{Log } (Q - q) + \lambda \sum q_i + \lambda' (m' - m) \sum q_i \theta_i$$

(1) L'application des méthodes statistiques aux problèmes de physique a été exposée par P. LANGEVIN, [87].

où Q est le nombre de molécules dans une tranche de liquide de faible épaisseur et de rang i ; q_i et $Q-q_i$ sont les nombres de molécules de masses m et m' dans cette tranche, θ_i l'énergie potentielle par unité de masse λ et λ' des coefficients dont la signification se déduit de la nature du problème. Le calcul conduit à la formule

$$\frac{n'}{n} = \frac{n'_0}{n_0} e^{\frac{(m' - m) \omega^2 \rho^2}{2 \cdot RT}}$$

où n_0 et n'_0 sont les concentrations sur l'axe, n et n' celles à la distance ρ de l'axe. On trouve, en particulier, entre l'axe et la périphérie, un coefficient d'enrichissement r tel que

$$r = e^{\frac{(m' - m) \omega^2 \rho^2}{2 \cdot RT}}$$

Ce résultat est tout à fait le même que dans le cas d'un mélange gazeux formé par les mêmes molécules. Mais la distribution des molécules de chaque espèce est différente dans les deux cas. Pour le gaz, les distributions des molécules m et m' sont indépendantes; pour le liquide, la distribution des molécules m fait intervenir celle des molécules m' et réciproquement. On ne peut donc assimiler complètement les deux cas, ainsi que cela a été fait par certains auteurs. On a, en effet, en désignant par ν la concentration totale constante, et en posant

$$z^2 = (m' - m) \frac{\omega^2 \rho^2}{2 \cdot RT}$$

$$\frac{n}{\nu} = \frac{n_0}{n_0 + n'_0 e^{z^2}} \quad \frac{n'}{\nu} = \frac{n'_0 e^{z^2}}{n_0 + n'_0 e^{z^2}}$$

La distribution ne peut devenir conforme à celle d'un gaz de molécules de masse $(m'-m)$ que pour une seule des deux espèces de molécules quand celle-ci est peu nombreuse par rapport à l'autre dont la concentration est approximativement constante dans tout le tube.

Au lieu d'employer la méthode statistique, on peut introduire la notion de *poussée* ainsi que l'a fait Poole [88]. Chaque molécule est entourée par d'autres de deux espèces. Le remplacement d'une molécule m' par l'une des molécules du milieu extérieur correspond à un changement de la force centrifuge qui s'exerce sur le volume de cette molécule. Celle-ci est $m' \omega^2 \rho$ pour un milieu composé de molécules m' uniquement, $m \omega^2 \rho$ pour un milieu composé de molécules m uniquement. Pour un milieu composé de molé-

cules m et m' avec les concentrations n et n' cette poussée est $\omega^2 \rho \frac{nm + n'm'}{n + n'}$. La force centrifuge diminuée de la poussée pour les molécules m' comprises entre les distances ρ et $\rho + d\rho$ est d'après cela

$$\omega^2 \rho d\rho \left[n' m' - n' \frac{(nm + n'm')}{n + n'} \right] = \frac{nn'}{n + n'} (m' - m) \omega^2 \rho d\rho.$$

En égalant ceci à l'excès de pression partielle des molécules m' on trouve

$$RT dn' = \frac{nn'}{n + n'} (m' - m) \omega^2 \rho d\rho \text{ où } n + n' = \nu = \text{const.}$$

On obtient ensuite

$$\frac{\nu dn'}{(\nu - n') n'} = \frac{m' - m}{RT} \omega^2 \rho d\rho$$

et en intégrant

$$\frac{n'}{\nu - n'} \frac{\nu - n'_0}{n_0} = \frac{n'}{n} \frac{n_0}{n_0} = e^{\frac{m' - m}{RT} \frac{\omega^2 \rho^2}{2}}$$

comme précédemment.

On peut estimer que la répartition ainsi trouvée par deux méthodes différentes repose sur une base théorique solide.

Les formules qui permettent de calculer les concentrations n_0 et n'_0 pour $\rho = 0$, en fonction des concentrations N et N' à l'équilibre du repos, sont ici les suivantes :

$$N = \frac{\nu}{K} \int_0^K \frac{dz}{1 + ue^{z^2}} \quad N' = \frac{\nu}{K} \int_0^K \frac{ue^{z^2} dz}{1 + ue^{z^2}}$$

en posant.

$$K^2 = (m' - m) \frac{v^2}{2RT} = \text{Log } r \quad u = \frac{n'_0}{n_0}.$$

Il suffit de considérer la première intégrale, car $N + N' = \nu$. Comme le rapport des concentrations n'_0 et n_0 figure sous le signe de l'intégrale, on ne peut introduire ici un procédé graphique ayant recours à une courbe réduite, comme dans le cas des gaz. On serait plutôt obligé de construire une série de courbes pour diverses valeurs de u et de les utiliser dans le calcul. Cependant, cet inconvénient peut être évité :

la valeur de z^2 ne pouvant être ici considérable, puisque $\frac{v^2}{2RT}$, à la température ordinaire, est, au maximum 0,2 et que les différences ($m' - m$) à considérer sont de quelques unités seulement, l'intégrale se calcule par approximation, ce qui permet de déduire u en fonction de $\frac{N'}{N}$.

Ainsi, considérons le cas où $m' - m = 2$; $v = 10^3 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$; $T = 600^\circ$ (qui s'applique au plomb fondu). On trouve $r = 1,22$.

Si $N = N' = 0,5 \nu$, on déduit

$$\frac{n_0'}{n_0} = 0,94 \quad \frac{n_i'}{n_i} = 1,15.$$

Si la matière considérée était gazeuse, le rapport r serait le même et s'il s'agissait de grandes masses, nous pourrions admettre que $\frac{J'}{J} = r$.

Nous aurions alors

$$\frac{n_0'}{n_0} = 0,83 \quad \frac{n_i'}{n_i} = 1,01.$$

On voit donc que pour le liquide le rapport des concentrations est moins altéré au centre qu'à la périphérie, tandis que pour le gaz c'est l'inverse qui se produit ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Conformément à ceci, le rapport des concentrations normal $\frac{N'}{N}$ se trouve réalisé pour $\frac{\rho}{\bar{l}} = 0,6$ environ dans le cas du liquide, pour $\frac{\rho}{\bar{l}} = 0,98$ dans le cas du gaz. Les différences des poids atomiques extrêmes sont dans les deux cas, égales à 0,1 environ, ce qui donne un écart de 0,5 pour mille sur la densité.

Pour une vitesse périphérique $v = 10^4$ on trouve, dans les mêmes conditions de température et de différence de masses un écart de concentration extrême de 0,48 % dans le liquide centrifugé, et un écart relatif sur le poids atomique de 5×10^{-5} , soit 0,05 pour mille. Ces nombres ont été calculés sans tenir compte de la correction qui résulte de ce que le tube ne commence pas à l'axe. La correction pourrait être introduite soit par un procédé analogue à celui utilisé dans le cas des gaz, soit par un calcul d'approximation convenablement disposé.

On peut encore examiner le cas du mercure, plus favorable que celui du plomb fondu, puisque la centrifugation peut avoir lieu à la température

ordinaire. En considérant le mercure comme composé par parties égales, d'isotopes dont la différence des masses est 3 (voir p. 116), on trouve pour $v = 10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ et $T = 290^\circ$:

$$r = 1,86 \quad \frac{n'_0}{n_0} = 0,82 \quad \frac{n'_i}{n_i} = 1,525 \quad M - M_0 = 0,46$$

L'écart extrême sur la densité atteindrait, dans ce cas, 0,23 % et serait environ 20 fois plus grand que celui observé jusqu'ici par la méthode de distillation (voir p. 191); l'écart effectivement observable serait moindre, eu égard à la nécessité de prélèvement.

Ainsi, la méthode de centrifugation des liquides paraît offrir de grandes possibilités de séparation. Toutefois, elle présente aussi des difficultés considérables, qui tiennent, d'une part, à la pression qui peut s'exercer sur le fond du tube, d'autre part, à la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre de régime qui correspond à l'état de rotation.

La pression sur le fond du tube dans le cas du liquide, est calculée approximativement en utilisant la densité moyenne D et l'on trouve

$$p = p_0 + D \frac{(v^2 - v_0^2)}{2}$$

si v et v_0 sont les vitesses aux deux extrémités du tube. Cette pression peut devenir très grande. On trouve dans le cas du mercure, en négligeant v_0 par rapport à v , environ 670 atmosphères pour $v = 10^4 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$ et environ 67000 atmosphères pour $v = 10^5 \frac{\text{cm.}}{\text{sec.}}$.

La durée d'établissement du régime dans un liquide est plus longue que dans un gaz, en raison de la lenteur de l'interdiffusion des liquides. Le coefficient de cette diffusion nous est connu dans le cas du plomb fondu par les expériences sur l'interdiffusion d'isotopes radioactifs dans le plomb (voir p. 27) sa valeur est 2,2 cm² par jour. Un coefficient semblable doit s'appliquer au mercure, d'après les recherches sur les échanges entre ce liquide et ses amalgames. On peut admettre que le temps nécessaire pour établir le régime stationnaire est le même que le temps nécessaire pour le retour de ce régime à celui qui correspond au repos, le degré d'approximation étant le même dans les deux cas. Or, dans l'équation qui caractérise le retour à la concentration uniforme, à partir d'un état où existe un gradient de concentration, le temps intervient comme facteur dans l'exposant $-\alpha t$ d'exponentielles qui s'évanouissent quand on s'approche de l'équilibre. Le temps nécessaire pour réaliser l'équilibre à une précision

donnée est donc du même ordre que $\frac{1}{z}$, la valeur de z étant de la forme $\frac{D \pi^2 K^2}{l^2}$ où l est la longueur du tube et K un nombre entier qui caractérise les termes successifs de la série. La plus grande valeur de l correspond au premier terme pour lequel $z = \frac{\pi^2 D}{l^2}$. Si $l = 10$ cm., l'équilibre est rétabli en ce qui concerne ce terme en 23 jours à 1 % près, et la réduction de l'écart à la moitié de sa valeur a lieu en 3,5 jours quelle que soit l'importance du gradient initial. Si $l = 20$ cm., ces chiffres sont portés à 90 jours et 14 jours. Dans le cas des gaz ces durées sont réduites à moins d'une heure, la valeur des coefficients de diffusion étant beaucoup plus grande (p. ex. 0,14 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec.}}$ pour CO_2 dans l'air à la pression atmosphérique.)

Les expériences sur la centrifugation des liquides sont encore peu nombreuses, et elles n'ont pas d'ailleurs donné jusqu'ici des résultats encourageants. La première tentative dans ce sens a été faite par Joly et Poole [89] qui ont centrifugé du plomb dans l'espoir de révéler une composition complexe. La centrifugeuse utilisée pouvait tourner à 9.000 tours par minute, la vitesse périphérique étant 10³ cm. par sec. Le plomb fondu se trouvait dans des tubes d'acier, fermés afin d'éviter l'oxydation ; il était maintenu en fusion par un système de chauffage électrique. Après une rotation d'une heure, la centrifugeuse était arrêtée, et des prises de plomb étaient faites en six lots. Avec chacun de ces lots on a fait de petites sphères, dont on a déterminé la densité par une méthode permettant d'obtenir une précision de 0,03 pour mille. Les écarts de densité observés se sont montrés de l'ordre des erreurs d'expérience ; le résultat a donc été entièrement négatif. La différence prévue entre les densités extrêmes était d'environ 0,05 pour mille.

L'efficacité de la méthode a été contrôlée par la centrifugation d'alliages de composition connue. Les résultats obtenus n'ont pas été très réguliers. Avec des alliages contenant 90 à 97 % de plomb et 10 à 3 % d'argent on n'a obtenu aucune séparation. Avec des alliages plomb-étain, on a obtenu, au contraire, un résultat positif, bien qu'un de ces alliages soit un composé défini. Au total, il est clair que la méthode n'a pas fourni les résultats prévus. L'une des causes d'insuffisance peut être cherchée dans la durée de la centrifugation qui était certainement trop courte. D'après les considérations exposées ci-dessus, on peut juger qu'une différence appréciable n'aurait pu être établie qu'en plusieurs jours. Des expériences faites par Mülliken [87] ont montré qu'il existe aussi d'autres causes d'erreur qui viennent troubler le phénomène cherché.

Cet auteur a centrifugé du mercure au moyen d'une machine tournant à 2.300 tours par minute, munie de tubes d'environ 20 cm. de longueur, ayant leurs extrémités distantes de l'axe d'environ 7 cm. et 26 cm. ; la contenance de chaque tube était de 13 cm³. L'écart des densités extrêmes devait atteindre, d'après les prévisions $8,8 \cdot 10^{-6}$. En séparant le contenu en 3 portions, on espérait observer un écart $5,9 \cdot 10^{-6}$, tandis que la précision réalisée sur la mesure de la densité pouvait atteindre $1 \cdot 10^{-6}$. Ici encore le résultat a été négatif, le temps accordé à l'expérience étant environ 8 heures, durée que l'auteur estimait suffisante pour l'établissement de l'équilibre, d'après la valeur présumée du coefficient d'interdiffusion du mercure. (Ces prévisions semblent entachées d'erreur, car la durée nécessaire dans le cas des tubes employés devait être de l'ordre d'une dizaine de jours pour obtenir la moitié de l'effet prévu). On a supposé que l'insuccès pouvait être dû à la vibration de l'appareil, laquelle n'avait pu être supprimée. L'expérience de contrôle suivante a été faite. On disposait d'échantillons de mercure de densités légèrement différentes, obtenus par des méthodes qui seront décrites plus loin. On a rempli, par moitiés, un tube avec des mercures ayant un écart de densité égal à 12×10^{-6} . Après une demi heure de rotation accompagnée de vibrations légères, les densités examinées ont été trouvées identiques. Si, avec le même remplissage, le tube est laissé au repos, les neuf dixièmes de l'écart des densités subsiste encore après une heure, et l'uniformité de concentration est rétablie en 8 heures environ, conformément aux prévisions de l'auteur. On doit penser que, même au repos, il existait des causes accélératrices de la diffusion telles que des différences de température ou des secousses accidentelles. Il paraît résulter de ces expériences que la méthode de centrifugation est sujette à des difficultés qui détruisent ou tout au moins diminuent son efficacité. De nouvelles expériences sont nécessaires pour voir si ces difficultés peuvent être surmontées.

44. Diffusion thermique. — Le phénomène ainsi désigné a été étudié par Enskog et par Chapman [90] qui ont montré qu'un mélange gazeux dans lequel est établi un gradient thermique, ne reste pas homogène, mais que les molécules de masse plus petite se concentrent dans les régions de température plus élevée et inversement. Cette séparation partielle qui a reçu le nom de *diffusion thermique* est limitée par le phénomène de diffusion ordinaire qui tend à rétablir l'uniformité du mélange, d'où un état stationnaire faisant intervenir, pour les deux gaz considérés, le coefficient d'interdiffusion à température constante D et le coefficient de diffusion thermique D_T . Le calcul de D_T dépend des hypothèses faites sur le comportement des

molécules. Si celles-ci sont considérées comme des sphères élastiques, on trouve une valeur plus élevée qu'en admettant entre les molécules une loi d'action en raison inverse d'une puissance n de la distance ; l'effet s'annule même complètement pour $n = 5$.

L'effet de diffusion thermique a été mis en évidence par Chapman et Dootson [90], au moyen d'expériences effectuées sur des mélanges d'hydrogène et de gaz carbonique ou d'hydrogène et de gaz sulfureux. Le mélange gazeux primitivement homogène était contenu dans deux réservoirs sphériques en verre d'environ 100 cm³ de volume, qui communiquaient par un court tube muni d'un robinet à large voie. L'un des réservoirs était maintenu à la température de 230°, l'autre à celle d'une distribution d'eau courante. Le mélange de CO² et H² ayant été soumis au régime de diffusion thermique pendant plusieurs heures, on trouve que les proportions d'hydrogène et de gaz carbonique sont 45 % et 55 % dans le réservoir chaud, 41,3 % et 58,7 % dans le réservoir froid. La théorie montre que l'effet obtenu est à peu près la moitié de celui prévu pour le cas de molécules se comportant comme des sphères élastiques. Il en a été de même dans le cas du mélange de H² et SO². Ibbs [90] a confirmé les résultats ci-dessus et a montré, que conformément aux prévisions théoriques, l'équilibre de régime est réalisé en quelques heures.

Chapman a proposé l'emploi de cette méthode pour la séparation des isotopes. Quand la différence des masses moléculaires m_1 et m_2 est petite, on peut écrire, d'après cet auteur,

$$\lambda_2 - \lambda_2' = -(\lambda_1 - \lambda_1') = K_T \text{Log} \frac{T'}{T}$$

où λ_1 et λ_2 sont les proportions des molécules m_1 et m_2 dans le récipient à la température absolue T , λ_1' et λ_2' celles dans le récipient à la température absolue T' . Le coefficient K_T applicable aux molécules considérées comme des sphères élastiques de même diamètre est déterminé, ainsi qu'il suit, par le rapport $\frac{D_T}{D}$.

$$K_T = \frac{17}{3} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{9,15 - 8,25 \lambda_1 \lambda_2}$$

Dans le cas du néon naturel, posant $m_1 = 20$, $m_2 = 22$, $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,1$ et supposant $T = 80^\circ$ (température de l'air liquide), $T' = 800^\circ$ (soit 527° degrés centigrades), on trouve

$$K_T = 0,0029 \quad \lambda_2 - \lambda_2' = -(\lambda_1 - \lambda_1') = 0,69 \%$$

Chapman fait remarquer que l'effet de séparation par un champ de force centrifuge, entre les limites de pression p et p' s'exprime par la formule approchée

$$\lambda_2 - \lambda_2' = -(\lambda_1 - \lambda_1') = K_p \text{Log} \frac{p'}{p}$$

où

$$K_p = - \frac{\lambda_1 \lambda_2 (m_2 - m_1)}{\lambda_1 m_1 + \lambda_2 m_2}.$$

En comparant les valeurs des coefficients K_p et K_T Chapman est amené à considérer la diffusion thermique comme un agent de séparation moins efficace que la force centrifuge mais pouvant donner lieu à une réalisation plus facile. Cependant, on n'a pas encore de résultats expérimentaux relatifs à l'emploi de cette méthode dans le cas de gaz isotopes.

Mülliken [87] a suggéré une modification à la méthode de diffusion thermique. Le mélange serait fourni au réservoir froid et soustrait lentement du réservoir chaud. L'auteur prévoit ainsi une amélioration du rendement.

45. Méthode basée sur la mobilité ou sur la diffusion des ions électrolytiques. — Lindemann [91] a suggéré que les ions électrolytiques d'éléments isotopes devraient avoir, dans un champ électrique, une mobilité en relation avec la masse moléculaire. Un raisonnement sommaire le conduisit à admettre que la mobilité serait proportionnelle à $\frac{2M+m}{\sqrt{M}}$, où M est la masse moléculaire de l'ion et m celle du solvant. On observerait, en ce cas, des écarts de l'ordre de 1 % entre les mobilités des atomes isotopes de Li ou de Cl en solution aqueuse. Cette théorie ne tient pas compte des effets d'hydratation ou d'association qui peuvent intervenir dans la valeur des mobilités et tendent à réduire les différences.

Remarquons aussi qu'il existe une relation entre le coefficient de diffusion des ions et leur mobilité. Cette relation prend une forme particulièrement simple dans le cas de cathions diffusant en petit nombre dans un excès d'anions (p. 38) ; il y a alors proportionnalité entre les coefficients de diffusion et de mobilité pour des ions de même valence se déplaçant dans le même solvant, de sorte qu'à une différence des mobilités des ions isotopes correspondrait nécessairement une différence des coefficients de diffusion avec la même valeur relative.

La tentative de séparer les ions électrolytiques de UI et UII par diffusion a eu un résultat négatif, (voir p. 44), ainsi que celles de Murmann [92]

effectuées sur des composés d'urane et sur des chlorures de sodium et de lithium. Il a été trouvé que les coefficients de diffusion diffèrent de moins de 0,2 %. Il en est probablement de même des mobilités. C'est ce qui semble résulter d'expériences récentes de Kendall et Crittenden [92], qui ont soumis au déplacement par électrolyse les ions chlore du chlorure de sodium et du chlorure de lithium dans un gel d'agar agar intercalé entre des gels contenant l'un de la soude, l'autre de l'acétate de soude. On cherchait à isoler le front des ions les plus mobiles. Les premiers résultats obtenus ont été négatifs. On ne peut donc espérer trouver dans l'électrolyse ou dans la diffusion un procédé de séparation efficace.

46. Méthode de séparation par les rayons positifs. — Puisque les diverses variétés de molécules isotopiques qui constituent les rayons positifs, se trouvent séparées par un champ électrique ou par un champ magnétique, dans un spectrographe à masses, il paraîtrait naturel d'utiliser cette séparation pour récolter séparément chacun des isotopes. Si cette méthode était praticable, elle aurait l'avantage de donner une *séparation complète*, tandis que les diverses méthodes envisagées ne peuvent fournir, même en principe, qu'une séparation limitée. La possibilité de cette utilisation du spectrographe à masses a été discutée par Aston pour le cas du néon, en utilisant les données expérimentales relatives aux appareils utilisés par ce savant [61]. Le tube à décharge étant traversé par un courant de 5 milliampères, les quantités en volume de gaz recueilli pourraient atteindre selon l'estimation d'Aston 4,3 mm³ à l'heure pour Ne₂₀, et 0,43 mm³ à l'heure pour Ne₂₂. Ces quantités quoique peu considérables ne sont pas négligeables. Toutefois, il y aurait à prévoir des difficultés, en ce qui concerne le procédé employé pour recueillir les molécules d'une espèce. Il semble qu'on ne pourrait y arriver qu'en les condensant à très basse température, de sorte que l'expérience ne paraît pas facile à réaliser. Elle constitue pourtant le seul espoir d'obtenir à l'état de pureté les constituants d'un élément complexe ; un effort dans cette direction serait donc, particulièrement intéressant. La captation de rayons positifs sera sans doute assez facile si leur substance est solide ou liquide à la température ordinaire, et si elle a des affinités chimiques pour la paroi qui doit l'absorber.

47. Méthode photochimique. — Merton et Hartley ont proposé une méthode très ingénieuse pour la séparation des isotopes, en particulier pour celle des deux chlores [93]. En voici le principe : le chlore naturel est composé de trois espèces de molécules, en proportions inégales, 9 : 6 : 1 pour Cl₃₅², Cl₃₅Cl₃₇, Cl₃₇² ; il y a donc prédominance des molécules Cl₃₅². La

umière filtrée au travers d'un écran de chlore naturel ne doit pas être également absorbée par les diverses molécules, puisque la fréquence absorbée par chaque espèce de molécules n'est pas la même. Il en résulte que quand la fréquence absorbable par les molécules Cl_{35}^2 est presque complètement éliminée par filtration de la lumière incidente, celle-ci doit encore contenir une forte proportion de la fréquence absorbable par Cl_{37}^2 . Supposons que la lumière ainsi filtrée soit reçue par un mélange de chlore naturel et d'hydrogène. On peut penser que pour déterminer la combinaison il est nécessaire que le chlore absorbe la radiation incidente. Si celle-ci ne contient plus que la fréquence absorbable par Cl_{37}^2 , la combinaison ne portera que sur cette variété de chlore, de sorte qu'il ne se formera que des molécules HCl_{37}^2 . La possibilité de l'expérience est limitée par la différence des fréquences d'absorption, ainsi que par l'élargissement des raies par effet de température ou de pression.

L'expérience a été exécutée de la manière suivante [93] : un mélange d'hydrogène et de chlore a été soumis à l'action de la lumière qui avait traversé un écran de chlore de 50 cm. d'épaisseur. Le mélange était ensuite soumis dans l'obscurité à l'action du mercure pour éliminer le chlore libre. Le gaz chlorhydrique formé était converti en chlorure de sodium, et le chlore était dosé à l'état de chlorure d'argent. On a trouvé pour ce chlore un poids atomique normal, le même que sans filtration de lumière.

CHAPITRE XV

PHÉNOMÈNES DE RÉGIME DÉPENDANT DU NOMBRE ATOMIQUE

48. Séparation par affinité chimique ou par distillation fractionnée. — Nous envisagerons ici les états d'équilibre qui résultent du partage des isotopes entre deux phases. Dans le premier cas, ce partage est régi par la loi d'action de masses, dans le second cas, par la valeur de la pression de vapeur saturante. Entre ces deux données la théorie prévoit des relations qui ont été discutées par Lindemann en ce qui concerne leur application au problème de la séparation des isotopes [94].

Cet auteur envisage la relation théorique qui permet de calculer la pression de vapeur saturante p à partir des chaleurs spécifiques moléculaires C_p et c_p pour l'état gazeux et pour l'état condensé, sous pression constante. Cette relation s'écrit ainsi qu'il suit :

$$\text{Log } p = - \frac{\lambda_0}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_p - c_p) dT + i$$

où λ_0 est la chaleur latente de vaporisation au zéro absolu, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et i une constante d'intégration nommée *constante chimique*.

D'après les expériences sur les plombs (voir p. 61), on admet que les isotopes ont le même volume atomique à l'état condensé et la même température de fusion. On peut aussi conclure de là à l'égalité des forces de cohésion et de la chaleur latente λ_0 . Admettant, de plus, l'égalité tout à fait plausible, de C_p , on déduit de la relation précédente

$$\text{Log } \frac{p_1}{p_2} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (c_{i_2} - c_{p_i}) dT + i_1 - i_2$$

où les indices 1 et 2 se rapportent aux isotopes de masses moléculaires m_1 et m_2 .

D'autre part, la différence des affinités chimiques A_1 et A_2 des deux isotopes et la différence $V_1 - V_2$ des forces électromotrices qui mesurent ces affinités s'expriment par les formules

$$A_1 - A_2 = RT \operatorname{Log} \frac{p_2}{p_1} \quad V_1 - V_2 = \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{p_2}{p_1}$$

où n est la valence et F la valeur du Faraday. Par conséquent, les possibilités de séparation par distillation ou par l'emploi de réactions chimiques, dépendent, en définitive de la valeur de $\operatorname{Log} \frac{p_1}{p_2}$.

Or, la différence des chaleurs moléculaires à pression constante se réduit après examen, à celle des chaleurs moléculaires à volume constant, laquelle de son côté ne peut provenir que de l'application de la loi des quanta aux basses températures, faisant intervenir les fréquences propres des deux solides. Les forces de cohésion f_1 et f_2 étant égales, mais les masses m_1 et m_2 inégales, les fréquences vibratoires déterminées par des formules telles que

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_1}{m_1}} \quad \nu_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_2}{m_2}}$$

peuvent être différentes. On calcule cette différence en utilisant la formule donnée par Debye pour la chaleur spécifique des solides. On admet, d'autre part, conformément à la théorie que

$$i_1 - i_2 = 1,5 \operatorname{Log} \frac{m_1}{m_2}.$$

Le résultat obtenu dépend encore de l'hypothèse sur la valeur de l'énergie interne au zéro absolu. Celle-ci est égale à zéro dans la théorie de l'absorption discontinue, mais dans le cas de l'absorption continue, elle prend la valeur moyenne $\frac{h\nu}{2}$ pour un oscillateur de fréquence ν .

On peut alors résumer ainsi qu'il suit le résultat de l'investigation : le premier terme du développement provenant de l'intégrale qui fait intervenir les chaleurs spécifiques est compensé par le terme $i_1 - i_2$; le deuxième terme du même développement est compensé par le terme de l'énergie au zéro absolu. Si donc on admet l'existence de ce dernier, il ne subsiste que des termes d'ordre supérieur, tout à fait négligeables au point de vue expérimental. Si, au contraire, l'énergie au zéro absolu était supposée nulle, on serait conduit à prévoir, pour les plombs isotopes, des

différences d'environ 5 % pour la pression de vapeur saturante au point de fusion et d'environ un millivolt pour le potentiel électrochimique à la température ordinaire.

En ce qui concerne les résultats expérimentaux, il est à peine utile d'insister à nouveau sur l'insuccès général des tentatives de séparation des isotopes par la voie chimique. Il est vrai, que pour la plupart de ces expériences, la précision n'était pas élevée, pourtant certaines d'entre elles correspondent à un effort systématique et considérable ; telle la série de cristallisations fractionnées décrites par Richards. D'autre part, le nombre des tentatives et la variété des réactions utilisées rendent extrêmement probable que la séparation chimique des isotopes présente, en général, une difficulté réelle d'ordre élevé.

La distillation fractionnée n'a été jusqu'ici expérimentée que dans les cas suivants : dès 1913 Aston a eu recours à cette méthode pour essayer de séparer les deux constituants du néon [61]. Le fractionnement avait lieu par condensation dans le charbon refroidi par l'air liquide, et l'appareil était constitué de telle manière que les opérations pouvaient être poursuivies systématiquement d'une manière continue. Après un cycle de 3.000 opérations, le gaz partagé en 7 fractions a été soumis à l'examen, qui consistait à déterminer la densité de chaque fraction au moyen d'une microbalance spécialement construite à cet effet et sensible à 10^{-6} mg. Cet instrument permettait de mesurer la densité du gaz à la précision de 0,1 % sur un échantillon d'un demi-centimètre cube, en un temps de 10 minutes. Les mesures étaient faites par comparaison avec un gaz pur de densité connue. Les densités trouvées pour les 7 fractions sont les mêmes, à la précision des expériences, et leur moyenne correspond au poids moléculaire 20,19. Aucune séparation n'a donc été obtenue.

Une autre tentative a été faite sans succès sur le gaz HCl, par absorption dans le charbon à la température ordinaire et dégagement fractionné à 110° ou 220° (Jitsusabura Sameshima, Kazuo Aihara et Foshiaki Shirai) [94].

CHAPITRE XVI

MÉTHODES QUI UTILISENT DIRECTEMENT LA VITESSE D'AGITATION MOLECULAIRE

49. Principe de ces méthodes. — Ces méthodes dont le rendement est soumis à une limite théorique peu élevée, sont cependant les seules qui aient donné, jusqu'à présent, des résultats positifs certains. Elles reposent sur ce fait que l'énergie des molécules isotopes étant la même à la température du mélange, la vitesse moyenne de chaque espèce de molécules est en raison inverse de la racine carré du poids moléculaire. Si donc on parvient à profiter de cet excès de vitesse des molécules légères, on doit pouvoir les séparer partiellement de celles qui ont une masse supérieure.

L'opération à effectuer doit être essentiellement irréversible. En effet, si tel n'était pas le cas, l'avantage acquis par une certaine opération serait détruit par l'opération inverse. Ainsi, la distillation fractionnée ne conduit pas à la séparation des isotopes, bien que la vitesse d'évaporation soit plus grande pour l'espèce de molécules plus légères. Car si les molécules de cette espèce quittent en plus grand nombre la surface du liquide par unité de temps, d'un autre côté, elles y pénètrent aussi en plus grand nombre, de sorte que la composition de la vapeur est la même que celle du liquide quand il y a équilibre de régime entre les deux phases. On n'obtient donc aucun résultat en séparant la vapeur saturante du liquide, mais seulement *en favorisant la séparation des molécules légères* par un mécanisme irréversible qui sera décrit dans la suite.

Les méthodes dont il s'agit ici sont les suivantes : Diffusion et effusion au travers de parois poreuses et d'orifices étroits. Évaporation dans le vide avec condensation sur paroi froide. Vitesse de réaction chimique.

50. Diffusion et effusion. — On prévoit une séparation partielle de molécules gazeuses isotopiques, lors de leur diffusion au travers d'une paroi poreuse, ou de l'effusion, c'est-à-dire, écoulement au travers d'un orifice en paroi mince. Dans les deux cas on utilise directement la différence des vitesses d'agitation thermique.

Condition d'indépendance des gaz. — Le phénomène ne se présente d'une manière simple que sous certaines conditions, mises en lumière aussi bien par la théorie que par l'expérience. Ces conditions sont celles où les molécules gazeuses traversent l'orifice ou l'un des canaux étroits de la matière poreuse, sans avoir subi aucun choc contre d'autres molécules gazeuses. Il est nécessaire pour cela que le diamètre de l'orifice ou du canal soit petit par rapport au chemin moyen des molécules à la pression considérée. S'il en est ainsi, les molécules de divers gaz qui se trouvent en présence se comportent d'une manière tout à fait indépendante, chacun des gaz s'écoulant comme s'il était seul.

C'est cette indépendance des gaz qui a une importance fondamentale pour l'étude théorique du problème quand il s'agit d'un mélange. On sait, en effet, que l'écoulement de gaz purs obéit dans tous les cas à une loi simple. Quand on fait écouler des volumes égaux de gaz entre les mêmes limites de pression et à la même température, les vitesses moyennes de l'écoulement sont en raison inverse de la racine carrée du poids moléculaire, tout au moins pour les gaz ayant même rapport $\frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques. C'est là une méthode bien connue pour la détermination des poids moléculaires. Cette loi est justifiée par les prévisions de la thermodynamique, mais la vitesse d'écoulement du gaz aux basses pressions s'exprime par une loi différente de celle qui est valable aux pressions élevées.

Les conditions sont changées pour les mélanges, car l'écoulement de chaque gaz se complique de l'interdiffusion. On ne peut plus alors affirmer que la vitesse d'écoulement pour chacun d'eux est en raison inverse de la racine carrée du poids moléculaire, et on ne retrouve cette loi que si les conditions d'indépendance ci-dessus énoncées sont réalisées.

Ceci est clairement prouvé par les recherches approfondies de Knudsen [95] qui a comparé l'écoulement des gaz à basse pression aux prévisions de la théorie cinétique. Pour un orifice en paroi mince le nombre q de molécules qui traversent par unité de temps l'orifice, et le débit Δ du volume gazeux sont donnés par les formules :

$$q = \frac{ns}{4} \bar{v} \quad \Delta = \frac{s}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

où n est la concentration moléculaire, s la surface de l'orifice, \bar{v} la vitesse moyenne des molécules, M la masse moléculaire, R la constante des gaz parfaits par molécule-gramme, T la température absolue.

Knudsen a montré que ces lois se vérifient tant que le diamètre de l'orifice ne dépasse pas 1/10 du chemin moyen, ce qui a lieu à basse pression.

Quand la pression augmente, la loi d'écoulement tend vers la forme qu'elle prend aux pressions plus élevées.

Il en est de même pour l'écoulement par un canal étroit. Il existe une loi limite applicable aux cas où le diamètre du canal est inférieur à 1/10 du chemin moyen, et le débit en masse ne dépend alors que de la différence de pression entre les extrémités du tube. Quand la pression augmente, la loi se modifie et tend vers la forme limite connue sous le nom de loi de Poiseuille, faisant intervenir le coefficient de viscosité.

Debiere a fait des recherches sur l'écoulement par un orifice en paroi mince, dans le but d'utiliser cette méthode pour la détermination du poids moléculaire de l'émanation du radium [45]. Il a montré qu'à des pressions suffisamment basses deux gaz mélangés ont des vitesses d'écoulement indépendantes, et que ces vitesses sont inversement proportionnelles aux racines carrées des poids moléculaires. Les expériences faites sur l'émanation du radium, par comparaison avec quelques autres gaz, ont donné pour le poids moléculaire la valeur 222 que prévoit la théorie des transformations radioactives.

Lorsqu'il s'agit d'une paroi poreuse, les canaux ou pores peuvent être très fins; malgré cela, les conditions d'indépendance du passage des gaz ne sont, en général, qu'imparfaitement réalisées si la pression est normale.

Théorie de Rayleigh [96]. — Ce savant a donné une théorie de la séparation de deux gaz par diffusion au travers d'une paroi poreuse sous la réserve des conditions suivantes : mélange parfait des gaz, indépendance de leur passage au travers de la paroi. Cette théorie est également applicable avec les mêmes restrictions au phénomène d'effusion par une ouverture en paroi mince.

Désignons par x_0 et y_0 les volumes initiaux des gaz, par x et y les volumes qui subsistent quand la diffusion ou l'effusion ont eu lieu pendant quelque temps vers un récipient où la pression est négligeable. L'équation qui régit le phénomène est la suivante :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{K_2 y}{K_1 x}$$

où K_1 et K_2 sont des coefficients qui caractérisent les vitesses d'écoulement et qui ne dépendent ni de x ni de y . L'intégration de la relation ci-dessus conduit à la formule :

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^{\frac{1}{K_1}} = \left(\frac{y}{y_0}\right)^{\frac{1}{K_2}}$$

Introduisant la variable $r = \frac{y}{y_0} \frac{x_0}{x}$ que Rayleigh nomme *le coefficient d'enrichissement du deuxième constituant par rapport au premier*, on obtient

$$\frac{u}{U} = \frac{x+y}{x_0+y_0} = \frac{x_0}{U} r \frac{K_1}{K_2 - K_1} + \frac{y_0}{U} r \frac{K_2}{K_2 - K_1}$$

où U et u sont les volumes initial et final du mélange. Cette formule est valable quelles que soient les modalités du processus de diffusion ou d'effusion ; il est indifférent que celle-ci soit effectuée sous pression totale constante ou sous volume constant. Il suffit de rapporter les volumes partiels à la même pression, ce qui revient à faire intervenir les concentrations des deux gaz.

Au premier constituant on peut faire correspondre de même un coefficient d'enrichissement s , tel que $rs = 1$. On voit que r (ou s) ne dépend que du rapport $\frac{u}{U}$ qui mesure la réduction de volume et du rapport $\frac{K_2}{K_1}$ qui a une valeur déterminée pour les gaz considérés. D'après les développements donnés ci-dessus, on doit avoir

$$\frac{K_2}{K_1} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad \text{où } m_1 \text{ et } m_2 \text{ sont les masses moléculaires.}$$

Rayleigh a envisagé également un dispositif de fractionnement et a donné les formules qui permettent de calculer r et s pour les opérations successives.

L'application numérique de la théorie aux expériences de Graham sur la diffusion de mélanges d'oxygène et d'hydrogène ou d'argon et d'azote montre que l'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas satisfaisant et que l'efficacité du procédé de séparation est fortement réduite par rapport aux prévisions ; ce défaut de rendement est attribuable à l'imparfaite réalisation des conditions théoriques.

Quand les masses moléculaires sont peu différentes, ce qui est le cas des molécules isotopiques, on peut écrire, avec une approximation suffisante :

$$r = \left(\frac{U}{u} \right)^K$$

où K est une fraction moyenne entre $\frac{K_1 - K_2}{K_1}$ et $\frac{K_1 - K_2}{K_2}$. Si K_1 et K_2 sont

inversement proportionnels à $\sqrt{m_1}$ et $\sqrt{m_2}$ on trouve les valeurs approchées :

$$K = \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \quad r = \left(\frac{U}{u}\right)^{\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1}}$$

Ainsi, pour une seule opération, r est donné, dans le cas du néon, par la racine du 21^e ordre du rapport de réduction de volume ; dans le cas du gaz chlorhydrique, par la racine d'ordre 37 et ainsi de suite. Pour que r prenne une valeur notablement supérieure à 1, il est donc nécessaire de réaliser une grande réduction de volume.

L'augmentation de densité du résidu s'exprime en fraction de la densité du mélange par la formule donnée plus haut (p. 156).

La première application de cette méthode à la séparation des isotopes a été faite par Aston sur le néon dès 1913 [61]. La diffusion avait lieu au travers d'une paroi poreuse constituée par deux courts tuyaux en série. L'opération consistait à fractionner systématiquement 100 cm³ de néon à basse pression, en 8 fractions, et à mesurer la densité des fractions obtenues. Un premier fractionnement comprenant 15 séries d'opérations donna une différence de densité de 0,5 % entre les fractions extrêmes soigneusement purifiées. La pureté du gaz était contrôlée par la méthode de rayons positifs, considérée par l'auteur comme bien plus délicate que l'analyse spectrale ; on ne trouvait aucune trace d'hélium dans la fraction la plus légère. Celle-ci ayant été perdue par accident, on a procédé à un nouveau fractionnement sur la partie la plus dense du gaz comportant 20 cm³ en plusieurs fractions soumises à un grand nombre de nouvelles opérations. Les deux fractions extrêmes, de 2 à 3 cm³, ont été purifiées et examinées ; leurs densités ont été trouvées égales à 20,15 et 20,28 ; leur examen spectroscopique n'a révélé aucune différence appréciable. La séparation réalisée correspond à un écart de densité de 0,65 % et aux proportions suivantes de Ne₂₀ et Ne₂₂

92,5 % et 7,5 %	fraction moins dense ;
86 % et 14 %	fraction plus dense.

Ce résultat a été obtenu au prix d'un effort considérable. Un deuxième essai fait en 1914 avec un appareil automatique permettant de traiter 300 cm³ de néon, donna un résultat moins satisfaisant bien que plusieurs milliers d'opérations aient été effectuées ; cet échec a été attribué à ce que la diffusion avait lieu à la pression atmosphérique, de sorte que les conditions théoriques étaient loin d'être réalisées. Les expériences à basse pres-

sion sont, au contraire, considérées par l'auteur comme ayant donné à peu près le rendement théorique, bien que la valeur de r n'ait pu être déterminée avec précision (r entre 1,3 et 1,5 ; réduction de volume comprise entre 500 et 10.000).

Stern et Vollmer ont effectué des expériences de diffusion sur l'hydrogène et l'oxygène, afin de rechercher si le rapport non entier des poids atomiques de ces gaz peut s'expliquer par l'existence d'isotopes de poids atomiques 2 pour l'hydrogène, 15 pour l'oxygène [96]. La diffusion a eu lieu au travers d'un tube de terre poreuse vertical, sous la pression constante du courant gazeux qui passait dans un manchon dans lequel le tube était fixé. Les expériences étant faites à la pression atmosphérique, il était à craindre que les conditions de mélange au contact de la paroi ne se trouvent imparfaitement réalisées. Pour éviter cet inconvénient, les auteurs ont procédé par entraînement du gaz diffusé au moyen d'un fort courant ascendant de vapeur d'eau circulant à l'intérieur du tube ; le gaz expérimenté passait à l'extérieur de celui-ci dans la direction opposée. Le volume du gaz était réduit au trentième environ par la diffusion, puis la portion non diffusée était soumise à l'analyse. Pour cela le gaz était converti en eau par combustion et la densité de l'eau obtenue était déterminée au moyen d'un pyknomètre, avec une précision estimée à $10^{-4}\%$ et même davantage.

Des expériences préliminaires faites sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène ont montré que l'efficacité de la méthode n'est pas celle qu'on prévoit si les vitesses de passage sont en raison inverse des racines carrées des poids moléculaires, mais que le résultat obtenu pour un rapport de volume $n = 30$ est le même que le résultat théorique prévu pour $n = 8,5$. C'est pourquoi, les auteurs ont remplacé dans le calcul de leurs expériences le vrai rapport des volumes 30 par ce nombre empirique 8,5. Les variations attendues de densité étaient $4,2 \times 10^{-2}\%$ pour l'hydrogène et $1,8 \times 10^{-2}\%$ pour l'oxygène. Mais la densité d'eau mesurée s'est montrée la même, à la précision de $0,6 \times 10^{-4}\%$ pour l'hydrogène et $10^{-4}\%$ pour l'oxygène. L'effet obtenu est estimé inférieur à $1/700$ de l'effet prévu dans le premier cas et à $1/180$ dans le deuxième cas, de sorte que l'on ne peut attribuer à cette cause la valeur du rapport des poids atomiques. Cette conclusion est conforme à l'analyse des masses par les rayons positifs d'après laquelle l'hydrogène et l'oxygène sont simples. De plus, la présence d'un isotope d'hydrogène de poids atomique 2, en proportion suffisante pour porter le poids atomique moyen à 1,008, entraînerait l'apparition dans le spectre optique de satellites aux raies principales, ce qui n'a pas été mis en évidence par l'observation.

Kohlweiler a appliqué la méthode de diffusion à l'étude de la vapeur d'iode [96]. Cet élément considéré comme simple par Aston, à la suite de l'examen dans le spectrographe des masses, est représenté, tout au moins principalement, par un seul constituant de poids atomique 127. La vapeur d'iode était admise à diffuser successivement au travers de 131 plaques poreuses fixées à joints étanches dans un tube maintenu à la température de 230°; le mélange d'air et de vapeur était introduit dans le tube à la pression atmosphérique, tandis que la pression à la sortie était environ 50 mm. de mercure. L'iode diffusé était recueilli dans une solution de sulfure de carbone, et formait dans celle-ci des cristaux qui étaient soumis à l'analyse. Le poids atomique normal 126,93 a été trouvé pour l'iode naturel purifié, avec un écart extrême de 0,15 %, tandis que les fractions extrêmes résultant de la diffusion correspondent aux poids atomiques 126,07 et 127,73 avec un écart de 1,3 % distribué par moitiés environ autour de la valeur normale. L'auteur conclut à l'existence de deux isotopes de l'iode, présents en petite proportion, l'un plus lourd, l'autre plus léger que l'iode 127. Ce résultat demande confirmation, toutefois on peut s'attendre à la complexité d'un élément à poids atomique élevé tel que l'iode.

On doit à Harkins et à ses collaborateurs Turner, Liggitt, Brocker, Hayes, Mülliken, des recherches importantes poursuivies depuis 1915 sur la séparation des isotopes du chlore par diffusion [96]. Les recherches ont porté non sur le chlore même, mais sur le gaz chlorhydrique; il n'existe pour celui-ci que deux espèces de molécules isotopiques HCl_{35} et HCl_{37} , tandis qu'il existe, comme nous l'avons vu, trois espèces de molécules de chlore. La diffusion avait lieu au travers de tubes poreux où le gaz produit par l'action de l'acide sulfurique sur une solution de HCl et soigneusement lavé, était admis à la pression atmosphérique; le gaz diffusé entraîné par un courant d'air était recueilli dans un bain d'eau pure et l'on déterminait le poids atomique du chlore qui y était contenu, à la précision de 0,003 unité, par le titrage du chlore dans des solutions d'égale densité.

Les auteurs ont examiné de près les conditions du problème et ont donné un certain nombre de formules pour le calcul des résultats. Le rapport $\frac{U}{u}$ (« cut ») désigné par C est pris comme variable en fonction de laquelle on détermine soit la valeur du coefficient d'enrichissement r , soit la variation du poids atomique, pour le rendement théorique. Celui-ci n'est pas réalisé dans ces expériences, puisqu'elles sont faites à la pression atmosphérique pour réduire les difficultés d'exécution.

Harkins et Mülliken font observer que, pour des gaz isotopes diffusant dans un gaz étranger, la complication introduite par l'interdiffusion est moins importante que pour les gaz non isotopes. On peut, en effet, penser que les nombres de molécules qui traversent la membrane dans le même temps, sont proportionnels aux chemins moyens, aux vitesses d'agitations thermiques et aux gradients de concentration. Le rapport des chemins moyens, dont l'expression est compliquée dans le cas général, se simplifie pour les isotopes et prend une valeur approchée qui ne dépend que des masses moléculaires et qui est inversement proportionnelle à la racine d'ordre 4 de leur rapport. Il en résulte que le rapport des vitesses de passage à gradient égal serait inversement proportionnel à la puissance $3/4$ du rapport des masses. Ainsi la diffusion pourrait être plus efficace que ne le prévoit la théorie du passage indépendant.

Voici, suivant ces auteurs, un tableau qui donne la variation de poids atomique selon la théorie de Rayleigh pour HCl et pour Ne en fonction de C (fraction non diffusée).

C	Augmentation de poids atomique	
	HCl	Ne
10	0,021	0,020
10 ²	0,044	0,042
10 ³	0,067	0,065
10 ⁴	0,091	0,091
10 ⁵	0,116	0,120
10 ⁶	0,142	0,151
10 ⁷	0,169	0,182

L'augmentation de poids atomique est sensiblement proportionnelle au logarithme de C. Pour obtenir l'accroissement 0,2 par une seule opération sur un résidu d'un gramme de matière, il faut diffuser 130 tonnes de HCl ou 36 tonnes de néon. Ceci montre l'effort nécessaire pour réaliser un résultat appréciable. La quantité de matière dont il faut disposer peut subir une réduction quand on utilise la diffusion fractionnée.

Toutes ces considérations ont conduit à la construction d'un appareil automatique, pouvant diffuser 1 000 litres de HCl par jour, constitué par une série de 5 tubes poreux, avec une réduction de volume $C = 12.000$ devant conduire à un résidu à poids atomique 35,54 en une opération dans le cas du rendement théorique. L'efficacité pouvait être augmentée par un dispositif de fractionnement. Toutefois, le rendement a toujours été inférieur à la valeur maximum.

L'appareil est représenté dans la figure 31. Le gaz chlorhydrique est dégagé

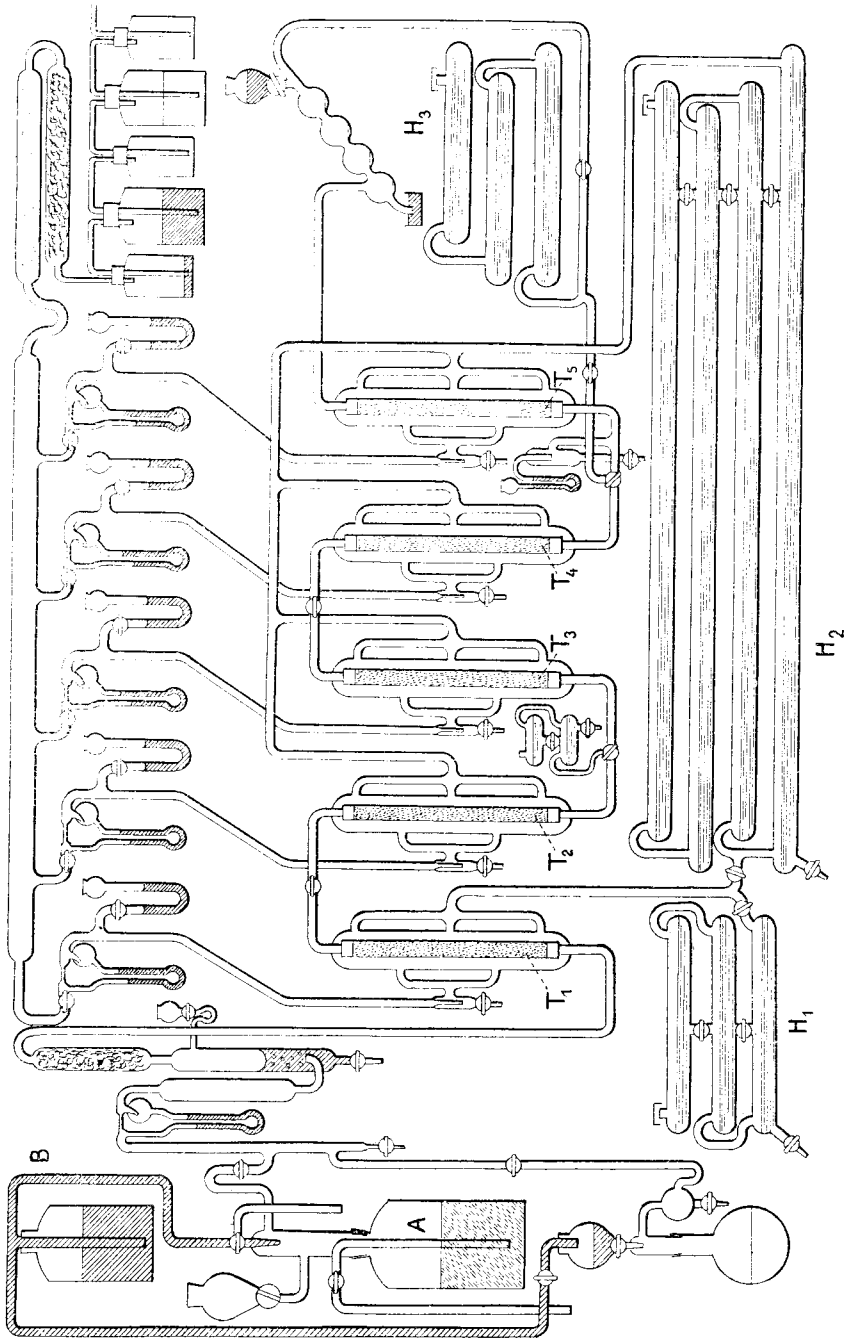


Fig. 31. — Appareil d'Harkins pour la diffusion du gaz chlorhydrique.

dans le flacon laveur A qui contient une solution de ce gaz dans laquelle on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique provenant du vase B. Le gaz lavé et desséché est envoyé dans une série de 5 tubes poreux T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, enfermés dans des enveloppes au travers desquelles on fait circuler un courant d'air filtré et séché qui entraîne le gaz diffusé. Celui-ci est absorbé dans le bain H₃.

Le meilleur résultat semble avoir été obtenu en 1920 par Brocker, qui sépara 5 grammes de chlore de poids atomique 35,51, avec C = 8.000;

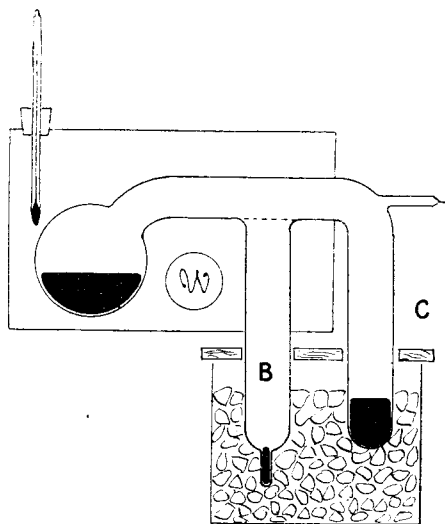


Fig. 32.

l'efficacité de l'opération était évaluée à 60 %. Les proportions des deux chlores dans ce mélange sont : 0,745 et 0,255 au lieu des valeurs normales 0,77 et 0,23. Ensuite Harkins et Hayes (96) ont obtenu, en 1921, avec l'appareil décrit ci-dessus, 9 gr. de chlore de poids atomique 35,498 et 90 gr. de poids atomique 35,494.

Effusion. L'effusion par des ouvertures en paroi mince a été utilisée par Bronsted et Hevesy pour la séparation des isotopes du mercure [96]. Ces auteurs utilisaient l'appareil représenté dans la fig. 32. Le mercure contenu dans une cornue était maintenu à la température de 105°, La vapeur qui s'échappait dans un espace vide d'air, se condensait en majeure partie dans le tube C refroidi dans la glace; cette vapeur passait au contact d'une feuille de platine percée de mille trous de 0,15 mm. de diamètre; les

molécules qui avaient traversé ces ouvertures, se condensaient dans le tube B. Le mélange de la vapeur soumise à l'effusion était assuré par son renouvellement constant, et l'opération avait lieu à basse pression en raison de la présence de parois froides; les conditions théoriques étaient, par conséquent, réalisées d'une manière satisfaisante. Les proportions des isotopes en B doivent être, d'après cela, entre elles, comme les proportions initiales multipliées par les inverses des racines carrées des masses moléculaires; on ne peut vérifier cette prévision sans connaître les proportions initiales.

Les résultats étaient contrôlés par des mesures de densité du mercure, au moyen d'un pyknomètre, rempli avec un soin particulier. La précision sur la densité est évaluée à $2 \cdot 10^{-6}$. Le mercure recueilli en B avait une densité inférieure de la fraction $13 \cdot 10^{-6}$ à la densité normale.

Diffusion instantanée. — Certains auteurs signalent qu'au début du phénomène de diffusion ou d'effusion, les molécules légères doivent former un front qui s'avance en précédant le régime d'écoulement théorique. En recueillant ces molécules premières arrivées en petit nombre, on réaliserait donc une séparation qui pourrait être très efficace. Ce principe a été en partie appliqué dans les expériences de Kohlweiler sur l'iode. Toutefois, il n'en a été fait jusqu'ici aucune application systématique.

Diffusion contre un courant gazeux. — Hertz a suggéré une nouvelle méthode de séparation de gaz qui consiste à les mélanger en faible proportion à un courant de gaz auxiliaire de vitesse v [96]. Si la direction x de diffusion est opposée à celle du courant gazeux, on trouve la relation

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{\rho_0}{\rho'_0} e^{-vx \left(\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta'} \right)}$$

où ρ_0 et ρ'_0 sont les densités initiales des gaz, δ et δ' leurs coefficients de diffusion, ρ et ρ' les densités des gaz diffusés. Quand on tient compte de la nécessité de faire pénétrer les gaz étudiés dans le courant de gaz auxiliaire par un point du trajet de celui-ci, la formule doit subir une modification.

Les essais faits en employant un courant de vapeur d'eau et un mélange de néon et d'hélium ont conduit à une excellente et rapide séparation de ces deux gaz. La méthode doit être appliquée à la séparation des isotopes.

51. Distillation sous basse pression. — On a vu plus haut qu'il y a peu de chance de réussir une séparation, même partielle, des isotopes par la

méthode de distillation fractionnée qui n'est opérante que s'il existe une différence appréciable des pressions de vapeur saturante. Il n'en est plus de même quand on fait appel uniquement à la *vitesse d'évaporation*, déterminée par la vitesse d'agitation thermique.

L'évaporation d'un liquide consiste en ce que certaines molécules quittent la surface de séparation pour pénétrer dans l'espace occupé par la phase gazeuse. Le nombre de ces molécules est proportionnel à la vitesse moyenne d'agitation thermique, car on peut admettre que les forces de cohésion qui s'opposent à la sortie sont les mêmes pour les isotopes. La surface du liquide agit donc en quelque sorte comme une membrane poreuse au travers de laquelle s'échappent les molécules douées d'une énergie cinétique suffisante pour compenser le travail des forces de cohésion. D'autre part, du sein de la phase gazeuse, en équilibre de régime avec la phase condensée, des molécules se dirigent vers la surface de séparation pour être absorbées par celle-ci, et les nombres de ces molécules par unité de temps sont également proportionnels aux vitesses moyennes. Par conséquent, si l'on laisse s'établir le régime normal de la distillation, dans lequel le nombre des molécules séparées par condensation dans un réfrigérant n'est qu'une petite fraction du nombre des molécules échangées dans le même temps entre le liquide et la vapeur, la probabilité de séparation devient minimum, car la composition moyenne de la vapeur est la même que celle du liquide.

Il n'en est plus de même si, rendant le processus irréversible, on empêche le retour des molécules évaporées vers le liquide, en les interceptant par une paroi froide, avant qu'elles aient pu subir un choc favorisant le renversement de la direction de leur vitesse. *Toutes* les molécules sorties du liquide étant alors captées, les nombres des molécules isotopes dans un distillat obtenu de cette manière doivent être entre eux dans le rapport des concentrations dans le liquide, multiplié par celui des vitesses moyennes d'agitation thermique, c'est-à-dire celui des inverses des racines carrées des masses moléculaires. La condition à réaliser consiste à maintenir dans le récipient une pression assez basse, pour qu'il ne se produise pas de choc entre les molécules qui s'évaporent et les molécules de gaz résiduel, sur la distance qui sépare la surface d'évaporation de la paroi froide qui sert de condenseur. La vitesse d'évaporation elle-même doit être limitée, car si la densité des molécules de vapeur devenait notable, il se produirait des chocs nuisibles entre ces molécules elles-mêmes; pourtant, la limite ici est plus écartée car les molécules qui s'échappent du liquide forment un courant de vapeur dirigé vers la paroi froide. Une autre condition importante consiste à conserver une composition uniforme du liquide au voisinage de la

surface : cette uniformité du mélange est suffisamment assurée par le mécanisme de la diffusion, si l'évaporation n'est pas trop rapide. Par contre, on voit immédiatement qu'il y a là un motif suffisant pour que la méthode ne soit pas applicable à la sublimation.

La distillation irréversible a été utilisée avec succès par Brönsted et

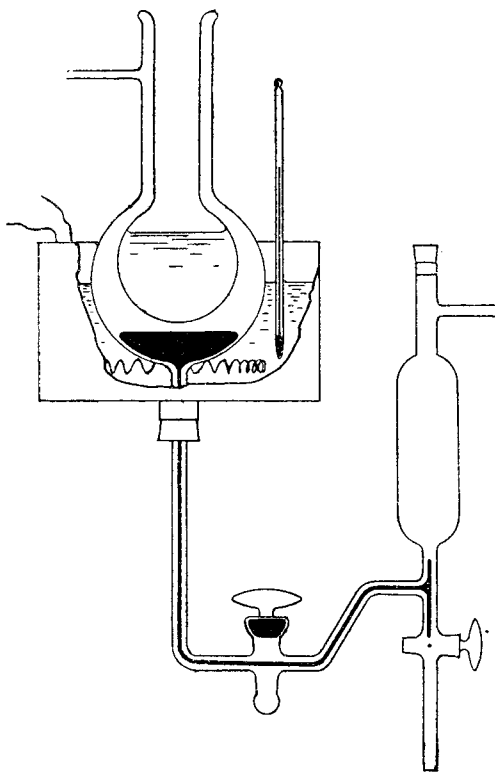


Fig. 33. — Distillation du mercure sous basse pression (Bronsted et Hevesy).

Hevesy [97] pour la séparation des isotopes du mercure. L'un des appareils employés est représenté dans la fig. (33). Le vase à distillation est un ballon à double paroi (du genre des vases Dewar). Le mercure contenu dans le ballon extérieur et maintenu à une température de 40° à 120° fournit une vapeur qui est condensée et solidifiée sur la paroi du ballon intérieur refroidie par l'air liquide. La distance de cette paroi à la surface d'évaporation est 1 à 2 cm. Un vide aussi parfait que possible est fait entre les parois. Un autre modèle d'appareil est représenté dans la fig. 34.

Si l'on admet pour le coefficient d'interdiffusion du mercure la valeur $D = 3 \cdot 10^{-5}$ à 100° , on trouve que le renouvellement de la surface est assuré tant que le débit ne dépasse pas 5×10^{-3} cm³ par sec. et cm². A la température de 40° du bain de mercure le chemin moyen des molécules calculé d'après la pression de vapeur saturante pour cette température est de l'ordre de la distance des parois ; à la température de 100° , ce chemin

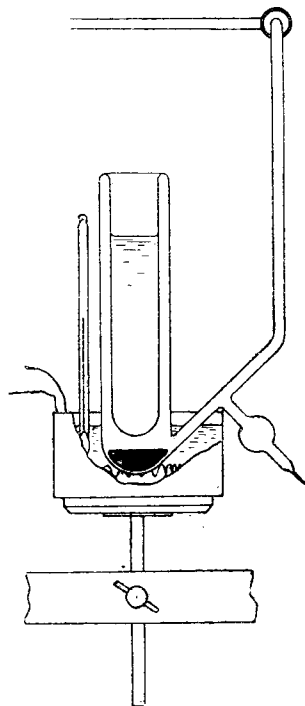


Fig. 34. — Distillation du mercure sous basse pression. (Brousted et Hevesy).

moyen est très inférieur à cette distance. Pourtant le rendement de l'opération est à peine inférieur, eu égard à la circonstance signalée plus haut ; en absence de molécules de gaz étranger les molécules de vapeur forment un courant dirigé vers la paroi froide, et la notion de chemin moyen n'est pas applicable à cette distribution avec sa signification ordinaire.

La distillation de 2 700 cm³ de mercure a fourni, par évaporation graduée, des résidus successifs, dont le dernier correspondait à une réduction de volume dans le rapport $C = 13500$. La mesure de la densité d a été faite avec précision pour chaque résidu. La fig. [35] montre que la relation

$d = i \left(\text{Log} \frac{I}{C} \right)$ est représentée par une droite. L'écart maximum sur la densité est 0,5 pour mille ($500 \cdot 10^{-6}$), alors que la précision réalisée sur la mesure est environ 2×10^{-6} . Le mercure était pesé dans un pyknomètre de 5 cm^3 terminé par un tube étroit (0,2 mm. de diamètre), rempli dans le vide et équilibré dans un thermostat. Les densités obtenues sont : 0,99974 et 1,00023, prenant comme unité la valeur normale, et la variation correspondante de poids atomique est 0,1.

Pour contrôler ces résultats, on peut appliquer la théorie établie par

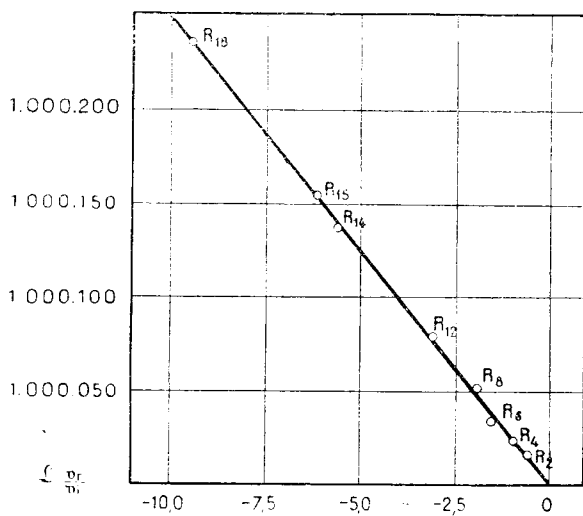


Fig. 35.

Rayleigh pour la diffusion ou l'effusion d'un mélange gazeux. Toutefois, on doit faire des hypothèses sur les proportions encore imparfaitement connues, des isotopes du mercure. Si l'on se borne à deux isotopes en proportions initiales égales et que l'on désigne par Δ l'écart relatif de leur poids atomique à partir de la valeur moyenne 200,6 admise pour le mercure normal, on trouve, $\Delta = 0,007$ de sorte que les poids atomiques des deux constituants seraient 202,0 et 199,2. On peut observer qu'Aston signale pour le mercure une forte raie à 202, et une bande dont le centre de gravité se placerait vers 199.

Les mêmes auteurs ont effectué la distillation de HCl en solution concentrée maintenue à -50° dans un vide élevé, jusqu'à réduction du volume de moitié; le mélange d'eau et de HCl évaporé se solidifiait sur une surface refroidie à la température de l'air liquide. La différence des fractions ainsi

obtenues était mise en évidence, d'abord par la mesure des densités de solutions saturées de NaCl provenant de HCl expérimenté (valeurs obtenues 1,20222 et 1,20235), ensuite par le dosage du chlore dans des quantités égales de ce sel. Ces deux méthodes ont donné pour l'écart des poids atomiques la valeur 0,024 [97].

Harkins et Mülliken [97] ont également entrepris la distillation du mercure dans le vide, avec divers types d'appareils et avec purification très soignée. Ils ont obtenu un écart relatif de densité de $133 \cdot 10^{-6}$. Ils ont aussi constaté, un petit changement de densité dans toutes les distillations de purification sous pression réduite. Continuant ces recherches, Mülliken [97] a montré que le rendement de l'opération diminue quand augmente la pression d'air dans l'appareil ou la vitesse d'évaporation; il insiste aussi sur les effets des altérations de surface. Il décrit encore une méthode qui consiste à faire diffuser la vapeur de mercure distillée sous pression réduite, 0,2 à 0,5 mm, de mercure, à travers la paroi d'un long tube de papier-filtre; l'effet de séparation est obtenu principalement par cette diffusion. L'auteur a obtenu ainsi une différence de poids atomique 0,1 entre 2 fractions extrêmes; il estime que pour porter cette différence à 0,3 il serait nécessaire de continuer les opérations pendant une année entière.

Harkins et Madorsky [97] décrivent un appareil à distillation fractionnée qui leur a permis d'obtenir un écart de densité de 0,48 pour mille, en utilisant une surface refroidie seulement à 0°. Harkins et ses collaborateurs introduisent dans leurs formules un *coefficient de séparation* B tel que l'on ait

$$\Delta M = B \text{ Log } C$$

où ΔM est la variation du poids atomique pour le résidu d'une opération comportant la réduction de volume C. Ils utilisent la valeur approchée

$$B = \frac{(m' - m)^2 x_0 y_0}{2 M}$$

où x_0 et y_0 sont les proportions initiales des isotopes de masses m et m' . Ces coefficients de séparation peuvent être calculés pour différents mélanges isotopiques.

Laby et McPham [97] ont également apporté une vérification des expériences précédentes, en obtenant par distillation du mercure dans le vide un écart relatif de densité de 44×10^{-6} . Ces auteurs rappellent que des écarts de densité inexplicables avaient été signalés dès 1883 par Marck au Bureau International des Poids et Mesures, suivant les méthodes de purification.

Enfin, Honigschmid et Birckenbach ont obtenu par la même méthode un écart relatif 35×10^{-6} sur le poids atomique (200,564 et 200,632 pour les fractions extrêmes [97]).

Brönsted et Hevesy ont déterminé la densité du mercure de diverses provenances, purifié par distillation dans le vide [97]. Ils ont soumis à l'examen 9 minerais : cinabre, calomel ou oxychlorure de mercure, provenant d'Espagne, d'Allemagne, d'Italie, de Dalmatie, de Californie, de Tunis, de Hongrie, de Terlingue (États-Unis) et appartenant à des formations géologiques différentes. Les écarts relatifs ne dépassent pas 6×10^{-6} , soit 0,0012 unité de poids atomique. Il est donc probable que la composition du mercure terrestre n'offre pas de différences appréciables.

Bien plus grands sont les écarts cités dans le même travail entre les déterminations de densité du mercure par divers auteurs depuis Regnault (1807) jusqu'à notre époque. L'écart relatif dépasse 100×10^{-6} ; on peut l'attribuer, soit à une différence de composition déterminée par la différence des méthodes de purification, soit aux erreurs d'expériences.

Jegerton a soumis la vapeur de zinc à une distillation fractionnée dans le vide et a obtenu des fractions dont les densités étaient dans le rapport 0,99971 à 1, et 1,00026 à 1; ces différences sont estimées supérieures aux erreurs d'expériences et il s'en déduit une différence de poids atomique de 0,035 unités, inférieure aux prévisions [97].

Brönsted et Hevesy ont appliqué la méthode de distillation fractionnée irréversible au chlorure de plomb. Le poids atomique de Pb déterminé par Honigschmid et Steinheil a été le même pour les deux fractions [49].

La distillation à basse pression s'étant montrée efficace pour la séparation des isotopes, peut, à plus forte raison, être utilisée pour la séparation de corps de type chimique différent.

52. Méthode de vitesses de réaction chimique. — J.-J. Thomson [98] a suggéré que la vitesse d'agitation thermique peut intervenir directement dans les réactions chimiques puisque avec elle augmente le nombre des rencontres qui sont une condition nécessaire, sinon suffisante, de la réaction. Il a proposé à titre d'exemple de faire passer un courant de HCl au contact de la surface d'une solution absorbante, espérant que celle-ci contiendrait du chlore enrichi en constituant plus léger.

L'expérience a été tentée par Ludlam [98] avec l'emploi d'eau comme surface absorbante. Le gaz produit par action chimique passait sur la surface d'eau pure, y causant une dépression légère. La solution dense tombant au fond, la surface se trouvait renouvelée. La pression était environ 2 cm de mercure; le résidu non absorbé très faible, était recueilli dans

l'eau pure séparément. Dans la solution de ce résidu on dosait le chlore par comparaison avec une solution normale. Le rapport du chlore à l'argent a été trouvé le même dans les deux cas.

Dans une autre expérience, le gaz AzH_3 a été utilisé comme milieu absorbant. Pour cela on maintenait à la température de 290° un mélange de chlorure d'ammonium et de gaz chlorhydrique contenu dans un ballon. Le sel en se sublimant se décompose et se condense à nouveau dans le col du ballon. On espérait que le gaz résiduel serait enrichi en molécules plus lourdes. Cependant la détermination comparative des poids atomiques n'a décelé aucune différence entre les gaz soumis à la réaction et le gaz normal.

Brönsted et Hevesy ont émis l'idée qu'un courant de chlore circulant dans un tube d'argent pourrait abandonner à la paroi une petite fraction de ses molécules, et que cette fraction absorbée serait enrichie en molécules légères, de sorte que le rapport des concentrations [de Ag Cl_{35} et Ag Cl_{37}] serait plus grand que celui des isotopes dans la phase gazeuse. L'expérience n'a pas été faite [97].

Mülliken [97] a essayé de séparer les isotopes du mercure par dissolution dans le cyanure de potassium au moyen de l'électrolyse, espérant que la formation d'ions complexes créerait à la limite des deux phases des conditions favorables à la séparation. Le résultat a été entièrement négatif. Il en a été de même pour l'action du mercure sur le soufre en poudre.

Merton [98] a maintenu en contact une grande quantité de chlorure de zinc fondu avec une petite quantité de zinc fondu, espérant qu'il se produirait un échange entre les deux phases, avec séparation partielle des isotopes du chlore. Le résultat a été négatif.

En ce qui concerne ces essais on peut remarquer que nous ignorons les conditions qui déterminent la réaction. Il est possible et même probable, que le nombre de rencontres moléculaires ne suffit pas pour déterminer le problème, et que la proportion des chocs efficaces dépend de la configuration moléculaire au moment du choc, de l'état des molécules (sensibilisation par chocs préalables ou par radiation) et de la durée du choc laquelle dépend elle-même de la vitesse moléculaire. L'augmentation du nombre de rencontres pour les molécules légères pourrait être compensée par l'effet défavorable d'une durée de rencontre plus réduite.

CHAPITRE XVII

CONCLUSIONS

On peut conclure de tout ce qui précède, que la théorie de l'isotopie se trouve confirmée par l'ensemble des travaux qui ont conduit à une séparation partielle des isotopes.

Les méthodes qui ont donné jusqu'ici des résultats sont celles de diffusion et de distillation sous basse pression, la deuxième étant plus accessible dans l'exécution. Le degré de séparation n'est pas élevé, et nous sommes loin de possibilités de séparation complète. Pourtant celle-ci n'apparaît pas comme un problème sans issue, et l'on peut envisager un succès plus ou moins lointain, au prix, il est vrai, d'efforts considérables.

Il est évident, d'après cela, que le poids atomique moyen des chimistes conserve une signification précise, dont l'importance augmente en raison du fait qui paraît général, de la composition isotopique constante de matières de provenances diverses. La constance des poids atomiques, indépendamment des conditions d'origine, ne peut s'expliquer que par une production en proportions constantes dès la naissance des éléments, par des processus d'aggrégation nucléaire encore inconnus. On peut cependant prévoir que des séparations partielles locales très légères ont dû être réalisées dans la nature, au cours d'événements où se sont produites des conditions semblables à celles des expériences qui ont donné des résultats positifs (diffusion, distillation sous pression réduite, etc.).

Il importe donc de continuer activement la détermination de poids atomiques précis, avec un souci très strict de la provenance et des procédés de purification. Si des différences se manifestent, elles pourront peut-être fournir des indications sur les conditions auxquelles a été soumise la matière dans un passé lointain.

BIBLIOGRAPHIE

LES RADIOÉLÉMENTS

CHAPITRE I

1. F. SODDY. — *The Chemistry of the radioelements*. London 1914.
2. ST. MEYER E. V. SCHWEIDLER. — *Radioaktivitat*. Berlin 1916.

CHAPITRE II

3. BECQUEREL. — *Comptes rendus*, t. 122, 1896.
4. M. CURIE. — *Comptes rendus*, t. 126, 1898.
G. SCHMIDT. — *Wied Ann.*, t. 65, 1898.
5. P. et M. CURIE. — *Comptes rendus*, t. 127, juillet-décembre 1898.
6. A. DEBIERNE. — *Comptes rendus*, t. 129, 1899 ; t. 130, 1900.
7. M. CURIE. — *Thèse de Doctorat*, Paris 1903.
8. RUTHERFORD et SODDY. — *Phil. Mag.*, t. 5, 1903.
9. M. CURIE. — *Conseil de physique Solway*, Bruxelles, 1911.
BOHR. — *Phil. Mag.*, t. 26, 1913.

CHAPITRE III

10. M. CURIE. — *Le Radium*, t. 4, 1907.
11. HONIGSCHMID. — *Wien. Ber.*, t. 120, 1911.
12. M. CURIE et A. DEBIERNE. — *Comptes rendus*, t. 151, 1910.
13. RITZEL. — *Le Radium*, t. 6, 1909.
FREUNDLICH, NEUMANN, KAEMPFER. — *Phys., Zeits.*, t. 15, 1914.
14. FAJANS et BEER. — *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, t. 46, 1913.
15. PANETH et HOROVITZ. — *Wien Ber.*, t. 123, 1914.
16. STROEMHOLM et SVEDBERG. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. 61 et 63, 1909.
METZENER. — *Ber. d. deutsch. Che. Ges.* t. 46, 1913.
17. CURIE. — *Comptes rendus*, t. 126, 1898.
RUSSELL et CHADWICK. — *Phil. Mag.* t. 27, 1914.
18. MISS GATES. — *Phys. Rev.*, t. 16, 1903.
CURIE et DANNE. — *Comptes rendus*, t. 138, 1904.
RUSSELL. — *Phil. Mag.*, t. 24, 1912.

19. V. LERCH. — *Ann. de Phys.*, t. 12, 1903.
ARRHENIUS. — *Le Radium*, t. 7, 1910.
E. RAMSTEDT. — *Le Radium*, t. 10, 1913.
20. DEBIERNE. — *Comptes rendus*, t. 150, 1910.
RAMSAY et GRAY. — *Proc. Chem. Soc.*, t. 26, 1909.
M. CURIE et A. DEBIERNE. — *Comptes-rendus*, t. 150, 1910.
21. FAJANS et GOHRING. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913.
RUSSELL. — *Chem. News.*, t. 107, 1913.
22. BOLTWOOD. — *Amer. Journ. Sc.*, t. 24 et 25, 1907 et 1908.
KEETMANN. — *Jahrb. d. Radioakt.*, t. 6, 1909.
AUER. V. WELSBACH. — *Wien. Ber.*, t. 119, 1910.
MARCKWALD. — *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, t. 40, 1910.
SODDY. — *Trans. Chem. Soc.*, t. 99, 1911.
HERSZFINKIEL. — *Le Radium*, t. 7, 1910.
Mc. COY et ROSS. — *J. Amer. Ch. Soc.*, t. 29, 1907.
SZILARD. — *Le Radium*, t. 5, 1908.
23. F. SODDY. — *Chem. Soc. Ann. Rep.*, 1910.
24. HEVESY et PANETH. — *Wien. Ber.*, t. 122, 1913.
STAEHLING. — *Comptes-rendus*, t. 157, 1913.
25. FLECK. — *Trans. Chem. Soc.*, t. 103, 1913.
26. MUSZKAT et HERSZFINKIEL. — *Journ. de Phys. et Rad.*, t. 2, 1921.
KLEMENSIEWICZ. — *Comptes rendus*, t. 158, 1914.
CRANSTON et HUTTON. — *Journ. Am. Ch. Soc.*, t. 123 et 124, 1923.
27. HEVESY et PANETH. — *Wien. Ber.*, t. 122, 1913.
28. HEVESY et ZECHMEISTER. — *Ber.*, t. 53 B, 1920.
29. GROH et HEVESY. — *Ann. Phys.*, t. 63, 1920, t. 65 1921.
SODDY. — *Ann. Rep. Chem. Soc.*, 1920.
PANETH. — *Wien. Ber.*, t. 127, 1918.
PANETH et JOHANNSEN. — *Ber.*, t. 55, 1921.
30. Mlle LESLIE. — *Le Radium*, t. 10, 1913.
31. PANETH. — *Kolloid Zeit.*, t. 13, 1913.
GODLEWSKI. — *Le Radium*, t. 10, 1913.
32. LACHS et HERSZFINKIEL. — *Journ. Phys. et Rad.*, t. 2, 1921.

CHAPITRE IV

33. V. LERCH. — *Ann. Phys.*, t. 12, 1903.
MARCKWALD. — *Ber. deut. Chem. Ges.*, t. 35 et 36, 1902, 1903.
34. PASCHEN. — *Wied. Ann.*, t. 41, 1890.
35. HEVESY. — *Phil. Mag.*, t. 23, 1912.
HEVESY et PANETH. — *Wien. Ber.*, t. 122, 1913 ; t. 123, 1914 ; t. 124, 1915.
36. MIRE WERTENSTEIN. — *Soc. Sc.*, Varsovie 1917.
37. HERZFELD. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913.
38. HEVESY. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913. — *Phil. Mag.*, t. 27, 1914.

CHAPITRE V

39. HÖNIGSCHMID. — *Wien. Ber.*, t. 123, 1914.
HÖNIGSCHMID et HOROVITZ. — *Wien. Ber.*, t. 125, 1916.
40. RUSSELL et ROSSI. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 77 A, 1912.
EXNER et HASCHEK. — *Wien. Ber.*, t. 121, 1912.
HÖNIGSCHMID et HASCHEK. — *Z. Electroch.*, t. 22, 1916.

41. WATSON. — *J. Chem. Soc.*, t. 97, 1910 (He = 3,998).
 HEUSEL. — *Ber. d. Phys. Ges.*, t. 15, 1913 (He = 4,002).
42. HAHN et MEITNER. — *Phys. Zeit.*, t. 19 et 20, 1918 et 1919.
43. HEVESY et PUTNOCKY. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913.
 LACHS, NADRATOWSKA et WERTENSTEIN. — *Soc. Sc.*, Varsovie, 1916.
44. RUSSELL. — *Chem. News.*, t. 107, 1913.
 v. HEVESY. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913.
 FLECK. — *Trans. Chem. Soc.*, t. 103, 1913.
 FAJANS. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913.
45. DEBIERNE. — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1914.
46. HOLMES. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 85, 1911.
 BOLTWOOD. — *Phil. Mag.*, t. 9, 1905.
 LAWSON et HOLMES. — *Phil. Mag.*, t. 28, 1914.
 LAWSON. — *Wien. Ber.*, t. 126, 1917.
 ST MEYER. — *Wien. Ber.*, t. 127, 1918.
47. STRUTT. — *Proc. Roy. Soc.*, 1905, 1907, 1908, 1909, 1910.
48. SODDY et HYMAN. — *Trans. Chem. Soc.*, t. 105, 1914; *Nature*, t. 107, 1921
 MAURICE CURIE. — *Comptes rendus*, t. 158, 1914.
 RICHARDS et LEMBERT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 36, 1914, t. 38, 1916.
 HONIGSCHMID et HOROVITZ. — *Wien. Ber.*, t. 123, 1914. *Zeit. f. Electroch.*,
 t. 20, 1914.
 HONIGSCHMID. — *Zeit. Electroch.*, t. 24, 1918; t. 25, 1919.
 DAVIS. — *J. Phys. Chem.*, t. 22, 1918.
 RICHARDS et SAMESHIMA. — *Chem. News.*, t. 121, 1920.
 RICHARDS et WADSWORTH. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 38, 1916.
 RUSSELL. — *Chemistry of Rad. Substances*, London, 1922.
 HONIGSCHMID et BIRCKENBACH. — *Ber.*, t. 56, B, 1923.
 HONIGSCHMID et STEINHEIL. — *Ber.*, t. 56, B, 1923.
49. BAXTER et GROVER. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 37, 1915.
50. RICHARDS et SCHUMB. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 40, 1918.
 FAJANS et FISCHLER. — *Z. Anorg. All Chem.*, t. 95, 1916.
 FAJANS et LEMBERT. — *Z. Anorg. All Chem.*, t. 95, 1916.
 LEMBERT. — *Zeit. f. Electrochem.*, t. 26, 1920.
 RICHARDS et HALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 42, 1920.
 LINDEMANN. — *Phys. Zeit.*, t. 11, 1910.
 BRIDGMAN. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, t. 5, 1919.
51. KAMERLINGH ONNES et TUYN. — *Arch. Néerl.*, t. 6, 1923.
52. RICHARDS et HALL. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 39, 1917.
53. SODDY et HYMAN. — *J. Chem. Soc.*, t. 105, 1914.
 RICHARDS et LEMBERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 36, 1914.
 HONIGSCHMID et HOROWITZ. — *Wien. Ber.*, t. 123, 1914.
 MERTON. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 91 A, 1914; 96 A, 1920; t. 99 A, 1921;
 t. 100 A, 1921.
 HARKINS et ARONBERG. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, t. 3, 1917.
 GREBE et KONEN. — *Phys. Zeit.*, t. 22, 1921.
 DUANE et SHIMIZU. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, t. 5, 1919.
 SIEGBAHN et STENSTROM, COOKSEY. — *Phys. Rev.*, t. 16, 1920.
 RUTHERFORD et ANDRADE. — *Phil. Mag.*, t. 28, 1914.
 DILLON, CLARKE et HINCHY. — *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.*, t. 17, 1922.
 ATKINSON. — *Nature*, t. 112, 1923.

LES RAYONS POSITIFS

CHAPITRES VI et VII

54. J. J. THOMSON. — *Passage de l'électricité à travers les gaz*, Paris 1912.
 55. GOLDSTEIN. — *Berl. Ber.*, t. 39, 1886.
 56. WIEN. — *Wied. Ann.*, t. 65, 1898.
 57. J. J. THOMSON. — *Rays of positive electricity*, London 1921; *Phil. Mag.*, t. 20, 1910. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 101, 1922.
 58. HAMMER. — *Phys. Zeit.*, t. 12, 1911; *Ann. d. Phys.*, t. 43, 1914.

CHAPITRE VIII

59. GEHRCKE et REICHENHEIM. — *Verh. d. Phys. Ges.*, t. 8, 1906; t. 9, 1907; t. 10, 1908.
 60. DEMPSTER. — *Phys. Rev.*, t. 11, 1918; *Science*, 1920; *Proc. Nat. Ac. Sc.*, t. 7, 1921; *Phys. Rev.*, t. 18, 1921; t. 20, 1922.

CHAPITRE IX

61. ASTON. — *Isotopes*, London 1922, p. 84; *Phil. Mag.*, t. 39, 1920.
 62. ASTON et FOWLER. — *Phil. Mag.*, t. 43, 1922.

CHAPITRE X

63. FRANK et KNIPPING. — *Phys. Zeit.*, t. 20, 1919.
 HORTON et DAIRIES. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 95 A, 1919; *Phil. Mag.*, t. 39, 1920.
 64. SMITH et VAN HAAGEN. — *Carn. Inst. Wash. Publ.*, N° 267, 1918.
 65. ASTON. — *Phil. Mag.*, t. 39, 1920.
 66. ASTON. — *Nature*, t. 107, 1921; *Phil. Mag.*, t. 45, 1923.
 67. ASTON. — *Nature*, t. 109, 1922; t. 112, 1923.
 KOHLWEILER. — *Zeit. Phys. Chem.*, t. 101, 1922; *J. Chem. Soc.*, juil. 1922 p. 497.
 68. VILLARD et MAC ALPINE, BAXTER, WEATHERELL et HOLMES. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 42, 1920; t. 43, 1921.
 69. ASTON. — *Nature*, t. 110, 1922.
 70. ASTON et G. P. THOMSON. — *Nature*, t. 107, 1921.
 DEMPSTER. — *Phys. Rev.*, t. 18, 1921.
 71. G. P. THOMSON. — *Phil. Mag.*, t. 42, 1921.
 72. DEMPSTER. — *Phys. Rev.*, t. 19, 1922; t. 20, 1922; *Nature*, t. 112, 1923.
 ASTON. — *Phil. Mag.*, t. 47, 1924.

CHAPITRE XI

73. RICHARDS. — *Proc. Am. Ac.*, t. 23, 1887; *J. Am. Chem. Soc.*, t. 24, 1902.
 RICHARDS et WELLS. — *Carn. Inst. Wash. Publ.*, t. 28, 1905.
 BAXTER et THORVALDSON. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 33, 1911.
 E. GLEDITSCH. — *Comptes rendus*, t. 174, 1922.
 MUZAFFAR. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 45, 1923.

- HONIGSCHMID et HOROWITZ. — *Monatsch.*, t. 36, 1915.
 MONRO. — *Trans.*, t. 121, 1922.
 BANTER et PARSONS. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 43, 1921.
 BANTER et DORCAS. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 46, 1924.
 74. I. CURIE. — *Comptes rendus*, t. 172, 1921.
 75. BOHR. — *Nature*, t. 109, 1922.
 EHRENFEST. — *Nature*, t. 109, 1922.
 76. Mc LENNAN et AINSLIE. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 101, 1922.
 Mc LENNAN et CALE. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 102, 1922.
 MERTON. — *Nature*, t. 110, 1922.
 77. SOMMERFELD. — *Atombau und Spektrallinien Braunschweig*, 1922.
 IMES. — *Astrophys. Journal*, t. 50, 1919.
 LOOMIS. — *Astrophys. Journ.*, t. 54, 1920.
 KRATZER. — *Zeit. f. Phys.*, t. 3, 1920.
 LINDEMANN. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 99, 1921.
 HAAS. — *Zeit. f. Phys.*, t. 4, 1921.
 78. HARKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. 39, 1917 ; t. 43, 1921 ; *Phys. Rev.*
 t. 10, 1922 ; t. 15, 1920.

STRUCTURE DES ATOMES

CHAPITRE XII

79. RUTHERFORD. — *Phil. Mag.*, t. 21, 1911.
 CHADWICK. — *Phil. Mag.*, t. 49, 1920.
 VAN DEN BROEK. — *Phys. Zeit.*, t. 14, 1913.
 MOSELEY. — *Phil. Mag.*, t. 26, 1913.
 BARKLA. — *Phil. Mag.*, t. 14, 1907.
 80. DAUVILLIERS. — *Comptes rendus*, t. 174, 1922.
 URBAIN. — *Comptes rendus*, t. 174, 1922.
 COSTER et HEVESY. — *Nature*, t. 111, 1923.
 81. DE BROGLIE. — *Les rayons X*, Conf. Rap., Paris 1922.
 ELLIS. — *Proc. Roy. Soc.* t. 99, 1921, t. 101, 1922, *Proc. Camb. Phil*
Soc., t. 21, 1922.
 L. MEITNER. — *Zeit. f. Phys.*, t. 5, 1922.
 82. RUTHERFORD et CHADWICK. — *Phil. Mag.*, t. 42, 1921.
 83. LENZ. — *Munch. Akad.*, 1918.
 SIEKAL. — *Wien. Ber.*, t. 130, 1921.
 RUTHERFORD. — *Phys. Soc. London*, t. 33, 1921.
 84. M. CURIE. — *Conseil de Physique Solvay*, Bruxelles, 1921. — *Conf. de la*
Soc. de Phys., Paris, 1914.
 85. HARKINS. — *Phys. Rev.*, t. 15, 1920, *J. Am. Ch. Soc.*, t. 43, 1921.
 NEUBURGER. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. 99, 1921.
 KOHLWEILER. — *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. 94, 1920 ; *Phys. Zeit.*, t. 21 et
 t. 22, 1920 et 1921.
 DE VALERAS. — *Phys. Zeit.*, t. 23, 1922.
 VAN DEN BROEK. — *Phys. Zeit.*, t. 22, 1921.
 LORING. — *Chem. News.*, t. 125, 1922.
 86. L. MEITNER. — *Zeit. f. Phys.*, t. 4, 1921.

LA SÉPARATION DES ISOTOPES

CHAPITRE XIV

87. LINDEMANN et ASTON. — *Phil. Mag.*, t. 37, 1919.
 MULLIKEN. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 44, 1922.
 LANGEVIN. — *Conf. Soc. Phys.*, Paris, 1914.
88. POOLE. — *Phil. Mag.*, t. 41, 1921.
89. JOLY et POOLE. — *Phil. Mag.*, t. 39, 1920.
90. ENSKOG. — *Phys. Zeit.*, t. 12, 1911; *Ann. d. Phys.*, t. 38, 1912.
 CHAPMAN. — *Phil. Trans.*, t. 217 A, 1916; *Phil. Mag.*, t. 34, 1917, t. 38, 1919.
 CHAPMAN et DOOTSON. — *Phil. Mag.*, t. 34, 1917.
 IBBS. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 99 A, 1921.
91. LINDEMANN. — *Proc. Roy. Soc. Disc.*, t. 99, 1921.
92. MURMANN. — *Oest. Chem. Z.*, t. 26, 1923.
 KENDALL et CRITTENDEN. — *Proc. Nat. Ac. Sc.*, t. 9, 1923.
93. MERTON et HARTLEY. — *Nature*, t. 105, 1920.
 HARTLEY, MERTON, PONDER et BOWEN. — *Phil. Mag.*, t. 43, 1922.

CHAPITRE XV

94. LINDEMANN. — *Phil. Mag.*, t. 38, 1919.
 JITSUSABURA SAMESHIMA, etc. — *J. Chem. Soc. Jap.*, t. 43, 1922.

CHAPITRE XVI

95. KNUDSEN. — *Ann. d. Phys.*, t. 28, 1909.
96. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, t. 42, 1896.
 STERN et VOLLMER. — *Ann. d. Phys.*, t. 59, 1919.
 KOHLWEILER. — *Zeit. f. Phys. Ch.*, t. 101, 1922.
 HARKINS. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 38, 1916; t. 42, 1920; t. 43, 1921.
 HARKINS et HAYES. — *Phys. Rev.*, t. 19, 1922.
 HARKINS et MULLIKEN. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 44, 1922.
 BRONSTED et HEVESY. — *Zeit. f. Phys. Ch.*, t. 99, 1921.
 HERTZ. — *Phys. Zeit.*, t. 23, 1922.
97. BRONSTED et HEVESY. — *Zeit. f. Phys. Ch.*, t. 99, 1921; *Nature*, t. 106, 1920; t. 107, 1921, t. 109, 1922.
 HARKINS et MULLIKEN. — *Nature*, t. 108, 1921; *J. Am. Chem. Soc.*, t. 44, 1922.
 MULLIKEN. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 44, 1922.
 HARKINS et MADORSKY. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. 45, 1923.
 LABY et MEPHAM. — *Nature*, t. 109, 1922.
 HONIGSCHMID et BIRCKENBACH. — *Ber. deut. Chem. Ges.*, t. 56, 1923.
 EGERTON. — *Nature*, t. 110, 1922.
 EGERTON et LEE. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 103, 1923.
98. J. J. THOMSON. — *Proc. Roy. Soc. Disc.*, t. 99, 1921.
 LUDLAM. — *Camb. Phil. Soc.*, t. 21, 1922.
 MERTON. — *Proc. Roy. Soc.*, t. 99, 1921.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	Pages 5
-----------------------	------------

PREMIÈRE PARTIE LES RADIOÉLÉMENTS

CHAPITRE I

LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1.

CHAPITRE II

LES RADIOÉLÉMENTS ET LEURS TRANSFORMATIONS

2. La découverte de la radioactivité et des radioéléments nouveaux. Théorie des transformations	13
3. Familles de Radioéléments.	15
4. Le noyau d'hélium et l'électron sont des éléments de structure du noyau.	17

CHAPITRE III

LA RADIOCHIMIE

5. Méthodes d'étude. Adsorption, entraînement, cristallisation, Distillation, solubilité	19
6. Groupes chimiques de radioéléments.	23
7. Radioéléments isotopes. Rôle du noyau atomique	25
8. Radioéléments indicateurs	26
9. Conclusions d'ordre chimique	27

CHAPITRE IV

L'ÉLECTROCHIMIE DES RADIOÉLÉMENTS OU RADIOÉLECTROCHIMIE

	Pages
10. Potentiel électrochimique.	30
11. Valence.	38

CHAPITRE V

CLASSIFICATION DES RADIOÉLÉMENTS

12. Poids atomique. Spectre de l'Ionium	41
13. Lois de valence	44
14. Groupes d'isotopes.	46
15. Les éléments isotopes du type plomb. Poids atomique et propriétés	53
16. Résumé des essais de séparation de quelques radioéléments isotopes	67

DEUXIÈME PARTIE

LES RAYONS POSITIFS

CHAPITRE VI

PRODUCTION ET PROPRIÉTÉS DES RAYONS POSITIFS

17. Passage du courant dans un gaz raréfié. Rayons cathodiques et rayons positifs.	71
18. Théorie de la déviation magnétique et de la déviation électrostatique	75
19. Phénomènes de recombinaison. Vitesse d'émission	80

CHAPITRE VII

ANALYSE DES MASSES PAR LA MÉTHODE DES PARABOLES

20. Méthode des paraboles. Charges simples et multiples	83
21. Emploi de rayons positifs pour l'analyse chimique. Lignes du néon.	88
22. Emploi de la cathode chauffée. Emploi d'un dispositif électrométrique.	90

CHAPITRE VIII

RAYONS ANODIQUES

	Pages
23. Production de rayons anodiques sur une anode incandescente. Appareil de Dempster	92

CHAPITRE IX

SPECTROGRAPHE DE MASSES D'ASTON

24. Principe et construction du spectrographe.	97
25. Mesure des masses. Courbe d'étalonnage. Méthode des coïn- cidences	100
26. Précision des mesures. Nomenclature	104

CHAPITRE X

ANALYSE DES MASSES

27. Rayons positifs des gaz.	106
28. Analyse des rayons anodiques.	115
29. Tableau des isotopes	122

CHAPITRE XI

POIDS ATOMIQUE ET NOMBRE ATOMIQUE

30. Poids atomique.	123
31. Spectre des isotopes.	126
32. Statistique des éléments.	131

TROISIÈME PARTIE

STRUCTURE DES ATOMES

CHAPITRE XII

ATOME RUTHERFORD-BOHR

33. Le noyau. Les lois de Moseley	137
34. Théorie de l'unité de la matière.	141
35. Éléments de structure.	143
36. Schémas de structure	146
37. Considérations sur la structure des radioéléments	148

QUATRIÈME PARTIE

LA SÉPARATION DES ISOTOPES

CHAPITRE XIII

CLASSEMENT DES PHÉNOMÈNES. CAS DES RADIOÉLÉMENTS. POIDS ATOMIQUE ET DENSITÉ

	Pages
38. Rôle de la masse et du nombre atomique.	153
39. Séparation des radioéléments isotopes par provenance ou par différence de vie moyenne	154
40. Poids atomique et densité.	155

CHAPITRE XIV

PHÉNOMÈNES D'ÉQUILIBRE DE RÉGIME DÉPENDANT DE LA MASSE

41. Gravitation.	157
42. Force centrifuge. Centrifugation des gaz.	158
43. Centrifugation des liquides.	167
44. Diffusion thermique	173
45. Méthode basée sur la mobilité ou sur la diffusion des ions électrolytiques	175
46. Méthode de séparation par les rayons positifs.	176
47. Méthode photochimique	176

CHAPITRE XV

PHÉNOMÈNES DE RÉGIME DÉPENDANT DU NOMBRE ATOMIQUE

48. Séparation par affinité chimique ou par distillation fractionnée.	178
---	-----

CHAPITRE XVI

MÉTHODES QUI UTILISENT DIRECTEMENT LA VITESSE D'AGITATION MOLÉCULAIRE

49. Principe de ces méthodes.	181
50. Diffusion et effusion.	181
51. Distillation sous basse pression.	191
52. Méthode de vitesses de réaction chimique	197

CHAPITRE XVII

CONCLUSIONS