



# Sur les radioéléments formés dans l'uranium irradié par les neutrons. II

Irène Curie, Paul Savitch

► **To cite this version:**

Irène Curie, Paul Savitch. Sur les radioéléments formés dans l'uranium irradié par les neutrons. II. J. Phys. Radium, 1938, 9 (9), pp.355-359. <10.1051/jphysrad:0193800909035500>. <jpa-00233601>

**HAL Id: jpa-00233601**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00233601>**

Submitted on 1 Jan 1938

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

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

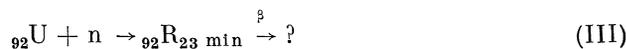
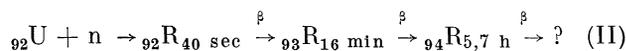
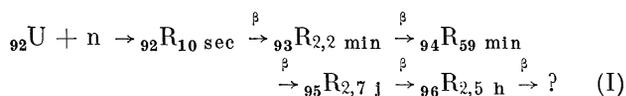
## SUR LES RADIOÉLÉMENTS FORMÉS DANS L'URANIUM IRRADIÉ PAR LES NEUTRONS. II

Par IRÈNE CURIE et PAUL SAVITCH.

Institut du Radium. Laboratoire Curie.

**Sommaire.** — Il se forme dans l'uranium irradié par les neutrons lents ou rapides, un radioélément de période 3,5 h qui possède des propriétés chimiques semblables à celles du lanthane. Ce radioélément est produit en quantité comparable à celle des corps transuraniens déjà connus ; c'est probablement aussi un corps transurannique mais on ne peut décider pour le moment le nombre atomique qu'il convient de lui attribuer.

Nous avons rappelé dans un article précédent <sup>(1)</sup> les résultats obtenus par Hahn, Meitner et Strassmann <sup>(2)</sup> sur les radioéléments formés lors de l'irradiation de l'uranium par les neutrons, résultats dont nous avons vérifié une partie. Ces auteurs classent les radioéléments qu'ils ont observés en trois séries de noyaux isomères. Nous les désignons ici par la lettre R avec l'indication de leur nombre atomique présumé et de leur période.



Le processus (III) est produit par les neutrons lents : neutrons thermiques et niveaux de résonance de 25 eV. Les processus (I) et (II), dont l'importance est du même ordre, sont produits par les neutrons lents et par les neutrons rapides, ce qui est assez inusité. Il est probable, néanmoins, qu'il s'agit toujours d'un processus de capture de neutron.

Rappelons que le travail sur les radioéléments produits dans l'uranium est très difficile, pour les raisons suivantes : 1° la formation d'uranium X, qui oblige à purifier l'uranium avant chaque expérience ; 2° le grand nombre de radioéléments formés ; 3° l'impossibilité d'avantager la formation d'une série de radioéléments par rapport aux autres, les conditions de production de tous les transuraniens étant les mêmes ; 4° la difficulté d'effectuer des séparations complètes entre ces corps, homologues supérieurs du rhénium et des corps de la famille du platine, dont les propriétés chimiques sont peu différentes.

<sup>(1)</sup> IRÈNE CURIE et PAUL SAVITCH. *Journ. de Phys. et Rad.*, 1937, 7, p. 385.

<sup>(2)</sup> O. HAHN, L. MEITNER et F. STRASSMAN. *Chem. Ber.*, 1937, 70, p. 1374. — L. MEITNER, O. HAHN et F. STRASSMAN. *Z. f. Physik*, 1937, 106, p. 249. — L. MEITNER. *Ann. Physik*, 1937, 29, p. 246.

Nous avons utilisé, comme appareils de mesures, des compteurs Geiger-Müller ayant des parois d'aluminium mince de 0,15 mm d'épaisseur environ, et une chambre d'ionisation reliée à un électromètre Hoffmann, fermée par une feuille d'aluminium de 1/10 mm.

Dans notre précédent article, nous avons montré qu'en étudiant l'uranium irradié à travers des écrans assez épais pour arrêter le rayonnement  $\beta$  de l'uranium X, on n'observe plus, après la destruction des corps de période très courte, que deux radioéléments,  $\text{R}_{16 \text{ min}}$  et un autre, de période 3,5 h, qui n'était pas connu.

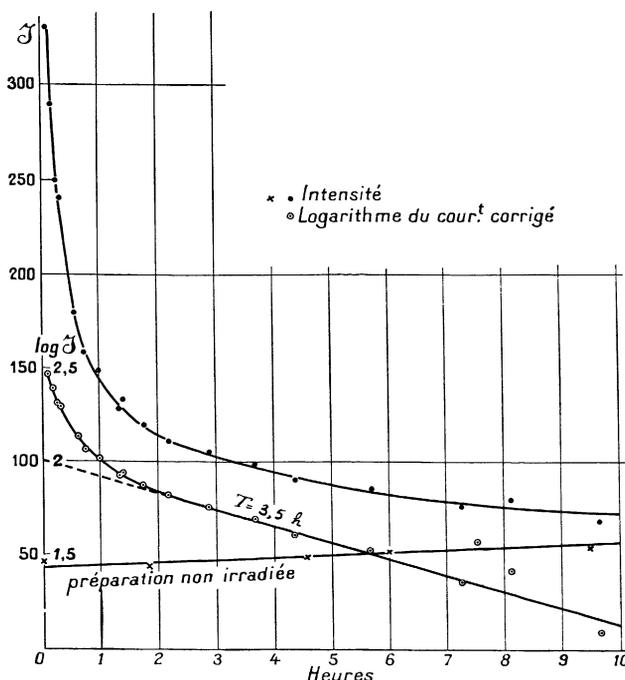


Fig. 1. — Mesures au compteur à travers un écran de 0,48 g/cm<sup>2</sup> de cuivre

La figure 1 représente la courbe obtenue en mesurant une préparation de 4 g d'uranium purifié disposé en couche épaisse et irradié pendant 15 h dans la

paraffine, près de la source de neutrons (Rn + Be, 650 mc). La mesure est faite à travers un écran de cuivre de 0,48 g/cm<sup>2</sup> qui absorbe presque complètement les rayons  $\beta$  de l'uranium X. Grâce à cela, il a été possible de faire une irradiation longue sans avoir une activité exagérée due à l'uranium X. Au début, on voit la décroissance de  $R_{16 \text{ min}}$ ; 2 h après la fin de l'irradiation on observe encore une intensité considérable, due à  $R_{3,5 \text{ h}}$ . 24 h après la fin de l'irradiation, l'activité de la préparation irradiée est redevenue égale à celle d'une préparation identique non irradiée.

Si l'on précipite du platine par l'hydrogène sulfuré en solution acide dans l'uranium irradié, on entraîne tous les éléments homologues de Re, Os, Ir, Pt.

Or, si l'on mesure les sulfures à travers l'écran précédemment employé, on n'observe qu'un faible résidu d'activité après la destruction de  $R_{16 \text{ min}}$ . Les rayons  $\beta$  de tous les transuraniens à période plus longue mentionnés dans le tableau sont arrêtés par l'écran et  $R_{3,5 \text{ h}}$  ne précipite pas dans les sulfures.

Nous avons établi que le radioélément nouveau  $R_{3,5 \text{ h}}$  peut être précipité comme hydrate quand on a éliminé les corps précipitables par  $H_2S$  en solution acide et séparé l'uranium. Nous avons cru, tout d'abord, qu'il s'agissait d'un isotope du thorium formé par capture du neutron et départ d'une particule  $\alpha$ .

Hahn et Meitner nous ont signalé par lettre qu'ils n'étaient pas d'accord avec nous sur l'existence d'un tel isotope du thorium.

Nos expériences nous ont montré par la suite que  $R_{3,5 \text{ h}}$  n'est pas isotope du thorium, mais présente des propriétés semblables à celles des terres rares (1).

Après un grand nombre d'expériences, extrêmement difficiles au début, tant que nous n'avons pas eu de bonne méthode pour séparer  $R_{3,5 \text{ h}}$  de l'uranium et de l'uranium X, voici les propriétés chimiques que nous avons établies pour ce radioélément.

$R_{3,5 \text{ h}}$  ne précipite pas par  $H_2S$  en solution HCl 2 normale ou même demi-normale. Il précipite par  $NH_3$ , par le sulfure d'ammonium, par l'acide oxalique en solution acide, par le carbonate d'ammonium. Il précipite par l'acide fluorhydrique et ne précipite pas par  $H_2O_2$  en solution faiblement acide (différences avec le protactinium). Mélangé avec du lanthane, on peut le séparer presque complètement du thorium en précipitant l'iodate de thorium en solution nitrique très acide, ou en reprécipitant le lanthane par addition d'eau dans une solution d'oxalates dans l'oxalate d'ammonium. Il se sépare aussi du cérium quand on précipite ce corps par le permanganate de potassium en solution neutre. Il précipite par le sulfate de potassium dans une solution presque neutre saturée de ce sel.

Dans l'ensemble, les propriétés de  $R_{3,5 \text{ h}}$  sont

celles du lanthane, dont il semble jusqu'ici qu'on ne puisse le séparer que par fractionnement.

La précipitation de sulfate double, par le sulfate de potassium est la réaction que nous avons trouvée de beaucoup la plus commode à utiliser pour la séparation de  $R_{3,5 \text{ h}}$ .

On procède de la manière suivante : l'uranium est privé d'uranium X (en le faisant précipiter plusieurs fois par l'acétate de sodium en solution acétique), précipité par  $H_2O_2$  et séché. L'hydrate ainsi obtenu est irradié.

Après l'irradiation on dissout l'uranium dans l'acide sulfurique, puis on ajoute à la solution du lanthane pour entraîner  $R_{3,5 \text{ h}}$  et du platine pour faciliter la séparation des homologues supérieurs de Re, Os, Ir, Pt. On neutralise avec de la potasse et on ajoute des cristaux de sulfate de potassium. Le lanthane précipite sous forme d'un sulfate double cristallin très facile à filtrer. On redissout dans l'acide chlorhydrique, on neutralise par  $NH_3$  et on précipite par le sulfure d'ammonium pour séparer le sulfate de potassium (on peut aussi précipiter par  $NH_3$ , mais la filtration est moins rapide).

Dans cette opération, on a séparé l'uranium et tous les transuraniens semblables au platine, mais l'uranium X a été entraîné avec  $R_{3,5 \text{ h}}$ .

Pour séparer l'uranium X, isotope du thorium, la méthode la meilleure que nous ayons trouvée jusqu'ici consiste à précipiter plusieurs fois de petites quantités de thorium par l'eau oxygénée en solution peu acide. L'inconvénient de cette méthode c'est que le thorium contient toujours du radiothorium et,

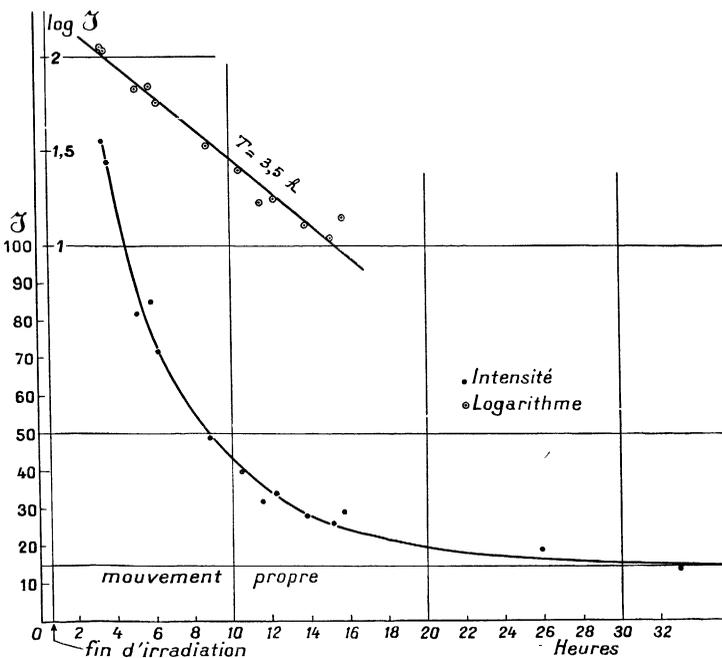


Fig. 2 — Mesures au compteur à travers un écran de 0,73 g/cm<sup>2</sup> de cuivre.

(1) IRÈNE CURIE et PAUL SAVITCH. C. R., 1938, 206, 906.

par conséquent, du thorium X et du dépôt actif qu'il faut éliminer par une purification convenable avant de pouvoir utiliser ce corps comme entraîneur. On termine en précipitant le lanthane par le carbonate d'ammonium mélangé de sulfhydrate d'ammonium, ce qui sépare les restes d'uranium, d'uranium X et de corps transuraniens.

L'extraction et la purification prennent en moyenne 1 h 1/2.

On donne dans la figure 2 la courbe de décroissance d'une telle préparation mesurée à travers un écran.

L'analogie des propriétés chimiques de  $R_{3,5 h}$  avec celles des terres rares étant bien établie, la question importante qui se posait était de savoir s'il s'agissait d'un isotope de l'actinium (nombre atomique 89).

Pour cela, nous avons fait subir à ce radioélément un fractionnement semblable à celui qui a servi à Marie Curie (1) pour la concentration de l'activité du lanthane actinifère. Cette opération consiste en une précipitation fractionnée des oxalates en solution nitrique. L'actinium se concentre très fortement en queue par rapport au lanthane.

Nous avons effectué une précipitation de ce genre sur  $La + R_{3,5 h}$ , puis nous avons répété l'expérience sur  $La + R_{3,5 h} + Ac$ ; l'actinium, étant introduit sous forme d'une faible préparation de lanthane actinifère privée de  $R_{Ac}$  et  $AcX$ , reste presque inactif pendant 2 jours. On mesure la décroissance de  $R_{3,5 h}$  dans la tête et la queue de fractionnement tout de suite après l'opération, et l'accumulation de dépôt actif de  $Ac$  par l'intermédiaire de  $R_{Ac}$  et  $AcX$  décèle au bout de quelques jours la présence de l'actinium.  $R_{3,5 h}$  se sépare nettement de  $Ac$ , allant en tête de fractionnement, alors que  $Ac$  va en queue (2).

Une expérience de précipitation incomplète par l'ammoniaque dans  $La + R_{3,5 h}$  indique aussi que  $R_{3,5 h}$  se concentre dans la première portion précipitée, et serait donc moins basique que le lanthane. Or, on sait que l'actinium est plus basique.

Il paraît donc certain que  $R_{3,5 h}$  n'est pas un isotope de l'actinium.

Nous avons constaté que lorsqu'on mesure une préparation de  $R_{3,5 h}$  à travers un écran de  $0,73 \text{ g/cm}^2$  de cuivre, il ne reste aucune activité après la destruction complète de cet élément (fig. 2). Si l'on effectue les mesures à travers un écran beaucoup plus mince ou sans écran, il y a toujours un résidu d'activité assez important. Nous avons pensé tout d'abord que c'était un peu d'uranium X. En réalité, il s'agit de radioéléments artificiels à vie plus longue. Nous n'avons pas encore pu déterminer les périodes de ces radioéléments ni établir s'ils dérivent de  $R_{3,5 h}$  ou en sont indépendants.

**Conditions de formation de  $R_{3,5 h}$ .** — Il est assez facile d'étudier les conditions de formation de  $R_{3,5 h}$  comparativement à celles de  $R_{16 \text{ min}}$ , en mesurant comme ci-dessus les préparations irradiées à travers des écrans suffisamment épais pour que le rayonnement de ces deux radioéléments soit seul à agir sur le compteur. Nous n'avons pu déceler aucune différence dans les conditions de formation de ces deux corps.

Par exemple, on a irradié deux préparations identiques, de 4 g d'uranium dans une boîte de paraffine de quelques centimètres d'épaisseur de parois. Les préparations étaient placées symétriquement tout près de la source de  $Rn + Be$ , mais l'une des deux était enfermée dans une boîte de cadmium de 0,5 mm d'épaisseur. Après irradiation de 15 h, les deux préparations ont été mesurées à travers un écran de  $0,73 \text{ g/cm}^2$  de cuivre. Les courbes obtenues avec les deux préparations étaient semblables dans la limite des erreurs expérimentales, l'intensité étant réduite d'un facteur 2,5 par l'absorption des neutrons dans le cadmium, pour la période de 16 min et pour la période de 3,5 h. Un absorbant de bore assez épais a donné le même résultat.

Il est donc intéressant d'évaluer le rendement de production de  $R_{3,5 h}$  comparativement à celui de  $R_{16 \text{ min}}$  puisque le rapport des rendements ne semble pas dépendre des conditions expérimentales.

Pour évaluer ces rendements on a irradié pendant 16 min une préparation d'uranium purifié d'où l'on a extrait les corps précipitables par l'hydrogène sulfuré, pour les mesurer; on a irradié ensuite dans les mêmes conditions une préparation semblable pendant 3,5 h et on a extrait et purifié  $R_{3,5 h}$ .

On trouve que le rapport des activités de  $R_{3,5 h}$  et  $R_{16 \text{ min}}$  à saturation est environ  $2/3$  (mesurées au compteur, sans écran). Ce rapport serait peu différent si on tenait compte de l'absorption des rayons dans la paroi du compteur. La production de  $R_{3,5 h}$  est donc un phénomène d'importance comparable à celle des processus I et II. On peut estimer qu'en irradiant l'uranium purifié dans les conditions les plus favorables, contre la source et à l'intérieur d'une boîte de paraffine, la production horaire de  $R_{3,5 h}$  est de l'ordre de deux fois la production naturelle d'uranium X (période 24,5 jours), si la source est de 1 000 millicuries de  $Rn + Be$ . De la production de  $R_{3,5 h}$ , la moitié environ est attribuable aux neutrons thermiques et la moitié aux neutrons rapides.

Si l'on irradie avec la même source presque à saturation, pendant 12 h, la quantité d'uranium X formée pendant l'irradiation est du même ordre que la quantité de  $R_{3,5 h}$ . En pratique, il y a toujours une bien plus grande proportion d'uranium X à séparer, d'abord parce que la purification de l'uranium n'est pas, en général, parfaite, ensuite parce qu'il s'écoule toujours un certain temps entre la dernière précipitation de purification et le moment où l'ura-

(1) Mme Pierre CURIE, *J. Chim. Phys.*, 1930, 27, 1.

(2) IRÈNE CURIE et PAUL SAVITCH, *C. R.*, 1938, 206 p. 1643.

nium est précipité, séché et mis à irradier, enfin parce que la source est d'ordinaire de moins de 1 000 millicuries.

Nous avons vérifié aussi par des irradiations de durées variées (0,5 h; 1 h; 3,5 h; 15 h) suivies de l'extraction de  $R_{3,5 h}$ , que ce corps paraît se former directement à partir de l'uranium; ces expériences ne sont pas très précises. Elles sont pourtant suffisantes pour affirmer qu'il n'y a pas de corps intermédiaire de période supérieure à une demi-heure environ, entre la transmutation de l'uranium et la production de  $R_{3,5 h}$ .

**Nature du rayonnement.** — Nous avons étudié le rayonnement de  $R_{3,5 h}$  par la méthode d'absorption avec un compteur simple. Malgré la correction apportée pour l'effet du rayonnement  $\gamma$ , ces expériences nous avaient donné des valeurs de l'énergie maximum que nous avons reconnues comme trop élevées.

En étudiant le parcours des rayons  $\beta$  par la méthode des coïncidences, nous trouvons pour le parcours maximum des rayons  $\beta$  (dans l'aluminium ou la bakélite), en tenant compte de l'épaisseur du compteur :

UX .....	0,7 g/cm <sub>2</sub>
ThB + C + C' .....	0,75 —
R <sub>16 min</sub> .....	1,5 à 1,6 g/cm <sub>2</sub>
R <sub>3,5 h</sub> .....	≈ 1,2 à 1,3 —

Admettant 2 100 ekV pour la limite supérieure d'énergie de U( $X_1 + X_2$ ) <sup>(1)</sup> ou 2 250 ekV pour celle de Th(B + C + C'), on trouve pour les énergies maximum des rayons  $\beta$  :

Pour R <sub>16 min</sub> .....	≈ 4,5 à 4,8 × 10 <sup>6</sup> eV
— R <sub>3,5 h</sub> .....	≈ 3,6 à 3,9 × 10 <sup>6</sup> eV

Le spectre de  $R_{3,5 h}$  a été étudié aussi à l'appareil Wilson avec champ magnétique. Ces expériences faites en collaboration avec M. da Silva sont en accord avec cette évaluation. Le spectre de  $R_{3,5 h}$  est constitué principalement d'électrons négatifs, mais il y a aussi quelque pour cent d'électrons positifs.

D'après des expériences faites par la méthode de la trochoïde, avec l'aide de M. Monadjemi que nous remercions ici, la proportion d'électrons positifs serait de l'ordre de 6 pour 100. Il s'agit peut-être d'une matérialisation interne particulièrement intense du rayonnement  $\gamma$ .

**Discussion.** — Nous reproduisons ici les trois dernières lignes du tableau de Mendéléïeff, en indiquant les places attribuées par Hahn et Meitner aux radioéléments qu'ils ont étudiés. Nous voyons que ces éléments se placent de manière à continuer normalement le tableau. Il y a pour les places 92, 93, 94, plusieurs radioéléments, probablement isomères plutôt qu'isotopes.

I	II	III	IV	V	VI	VII	O	VIII		
55 Cs	56 Ba	57-71 terres rares	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re		76 Os	77 Ir	78 Pt
79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85	86 Rn			
87	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U 10 sec 40 sec 23 min	93 Eka Re 2,2 min 16 min		94 Eka Os 59 min 5,7 h	95 Eka Ir 2,7 j	96 Eka Pt 2,5 h

Nous apercevons tout de suite la difficulté qu'il y a à placer  $R_{3,5 h}$  dans ce tableau.

La case de l'actinium,  $Z = 89$ , était une place possible pour un radioélément ayant des propriétés analogues à celles des terres rares et formé à partir de l'uranium. Cela aurait nécessité, il est vrai, l'expulsion de trois charges positives (un rayon  $\alpha$  et un proton, par exemple). Mais nous avons vu que  $R_{3,5 h}$  n'est pas un isotope de l'actinium.

Si le tableau de Mendéléïeff se continuait normalement, on ne devrait plus trouver aucun élément

semblable aux terres rares dans toute la ligne suivante du tableau.

Mais si l'on admet que les règles changent après  $Z = 96$ , l'interprétation n'en devient pas pour cela beaucoup plus facile.

Nous savons, en effet, que  $R_{3,5 h}$  se forme à partir de l'uranium directement ou par l'intermédiaire de corps à vie courte; en tout cas il ne dérive pas des corps de période 59 min ou 5,7 h. Donc, si cet élément est de nombre atomique supérieur à 96, il faut ad-

<sup>(1)</sup> LECOIN *Jour. de Phys. et Rad.*, 1938, 7, p. 81.

mettre l'existence de plusieurs corps intermédiaires à vie courte inconnus.

Essayons d'attribuer à  $R_{3,5 H}$  un nombre atomique plus voisin de celui de l'uranium. On pourrait imaginer, par exemple, que ce corps a le nombre atomique 93 et que les corps étudiés par Hahn, Meitner et Strassmann ont des nombres atomiques de 94 à 97 (homologues supérieurs de Os, Ir, Pt, Au) et se formeraient tous par l'intermédiaire de corps de nombre atomique 93 à vie courte (isotopes ou isomères de  $R_{3,5 H}$ ) que ces auteurs n'auraient pas observés à cause de leurs propriétés de terres rares. On pourrait faire une supposition analogue en attribuant à  $R_{3,5 H}$  le nombre atomique 94 et aux transuraniens connus les nombres atomiques 93, 95, 96, 97. Il ne semble pas que les connaissances actuelles s'opposent à une telle hypothèse, mais elle implique des irrégularités assez singulières dans les propriétés chimiques.

On peut aussi se demander si  $R_{3,5 H}$  ne se place pas, malgré les apparences, dans l'une des cases déjà occupées par les transuraniens, comme homologue supérieur de Re ou d'un corps de la famille du platine se trouvant dans un état de valence plus faible particulièrement stable. Ceci paraît assez improbable, car nous n'avons jamais observé ce radioélément se

comportant comme les autres transuraniens et Hahn, Meitner et Strassmann ne signalent pour aucun des transuraniens un comportement occasionnel analogue à celui d'une terre rare.

Il nous reste encore l'hypothèse que  $R_{3,5 H}$  soit isotope ou isomère de l'uranium ou de l'un des transuraniens connus, mais que son état de valence inférieur soit un état permanent dû à une distribution-différente des électrons entre les couches périphériques et les couches intérieures de l'atome. Supposons que pour un certain nombre atomique, il y ait instabilité du système électronique, de sorte que plusieurs électrons aient des chances à peu près égales de se placer en électrons de valence ou dans une couche électronique intérieure; une petite différence dans la structure du noyau aurait peut-être pour résultat de déterminer l'une ou l'autre des dispositions, de sorte que deux noyaux isotopes ou isomères pourraient avoir des propriétés chimiques radicalement différentes. Une telle hypothèse est évidemment difficile à admettre, mais il ne semble pas que l'on doive l'exclure a priori

L'étude du résidu d'activité observé après la destruction de  $R_{3,5 H}$  apportera peut-être quelque donnée nouvelle permettant de choisir entre les diverses hypothèses.

Manuscrit reçu le 12 juillet 1938.