



Sur le poids atomique du Radium

M. Curie

► **To cite this version:**

M. Curie. Sur le poids atomique du Radium. Radium (Paris), 1907, 4 (10), pp.349-352.
<10.1051/radium:01907004010034900>. <jpa-00242258>

HAL Id: jpa-00242258

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00242258>

Submitted on 1 Jan 1907

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

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

MÉMOIRES ORIGINAUX



Sur le poids atomique du Radium

Par M^{me} CURIE

[Faculté des Sciences de Paris.]

La détermination du poids atomique du radium que j'ai publiée en 1902 avait été effectuée avec 9 centigrammes de chlorure de radium. De nouveaux traitements ayant fourni depuis cette époque quelques décigrammes de chlorure sensiblement pur, j'ai entrepris un traitement de purification qui m'a permis d'obtenir 4 décigrammes de chlorure de radium parfaitement pur et de recommencer la détermination du poids atomique du radium dans des conditions bien meilleures que précédemment ¹.

* *

Le chlorure de radium qui a servi comme point de départ était constitué par la portion de tête d'un fractionnement effectué il y a un an. Son poids était environ 0,55 gramme, et il donnait au spectre d'émission les plus fortes raies du baryum seulement. La raie la plus forte du baryum 4554,2 y avait sensiblement la même intensité qu'une raie voisine 4553,5 du radium, dont l'importance est moyenne. On pouvait juger d'après cela que ce sel contenait à peu près la même proportion de baryum qu'un échantillon avec lequel j'avais obtenu en 1902 le poids atomique 223 ².

La quantité de sel étant trop faible pour que l'on ait pu songer à établir un fractionnement régulier en

plusieurs portions, j'ai employé, pour éliminer le baryum, le procédé suivant :

Le chlorure était dissous dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique; la solution était évaporée au bain-marie, et il se formait de beaux cristaux sous forme d'aiguilles. On poussait la cristallisation jusqu'à ce que la presque totalité du sel fût déposée, puis on laissait refroidir et on décantait le liquide qui ne contenait que très peu de sel (un ou deux milligrammes dans plusieurs centimètres cubes d'eau mère). J'ai fait un grand nombre d'opérations de ce genre en réunissant toujours ensemble les portions éliminées. Le sel se trouvait ainsi partagé en deux portions : une portion de tête et une portion de queue.

Le progrès du fractionnement était contrôlé par des photographies du spectre d'émission obtenues avec le spectrographe qui avait jadis appartenu à Demarçay et qui a été légué par lui à P. Curie. Il est commode en particulier de comparer la valeur relative des raies 4554,2 du baryum et 4553,5 du radium. Ces raies très voisines et très nettes se prêtent bien à une comparaison. La raie 4554,2 est la plus forte du spectre du baryum; la raie 4553,5 constitue, dans le spectre du radium, une raie d'intensité moyenne.

Après un certain nombre d'opérations, la limite de l'efficacité de la méthode semblait atteinte et la raie 4554,2 du baryum, devenue faible, ne diminuait plus d'intensité relative. J'ai alors employé à nouveau la méthode de précipitation par l'alcool, dont je m'étais déjà servie antérieurement. L'alcool est ajouté par gouttes à la solution aqueuse très concentrée et constamment remuée, et cela jusqu'à ce que le sel soit presque entièrement précipité. Le liquide est alors décanté et ajouté à la portion de queue.

Je suis arrivée à obtenir, par un certain nombre de ces opérations, une amélioration notable. La raie 4554,2 est devenue extrêmement faible, mais n'a cependant pas disparu complètement. Au contraire, dans le spectre de la portion de queue cette raie était manifestement plus forte que la raie voisine 4553,5 du radium.

Quand la purification a été arrêtée, la raie la plus

1. J'ai déjà eu l'occasion de remercier ceux qui nous ont apporté dans les premières années de nos recherches sur les substances radioactives nouvelles l'aide indispensable au succès de ces travaux si coûteux (M^{me} Curie, thèse de doctorat 1903). Qu'il me soit permis d'exprimer de même ma reconnaissance à ceux auxquels je dois actuellement en grande partie d'avoir pu réunir une quantité relativement importante de sel de radium. Le meilleur minerai de radium (résidu de la pechblende de Joachimsthal après extraction de l'urane) étant extrêmement demandé, le gouvernement autrichien a consenti, sur la proposition de l'Académie de Vienne, à nous réserver le droit d'acquiescer 10 tonnes de ce minerai. M. le baron E. de Rothschild a bien voulu fournir les fonds nécessaires pour cette acquisition. Enfin les traitements relatifs à ce minerai ont été faits et continuent à se faire dans l'usine de M. Armet de Lisle qui nous rend le grand service de prendre à sa charge la totalité des frais de traitement, et qui de plus, avec la plus grande complaisance, nous autorise à faire effectuer dans son usine, à titre gracieux, les essais d'étude relatifs aux substances radioactives.

2. M. CURIE. *C. R. de l'Ac.*, juillet 1902.

forte du baryum était encore très faiblement visible à côté de sa voisine. Son élimination complète semblait difficile avec la quantité de matière dont je disposais. On verra plus loin que la pureté du sel était néanmoins très grande.

* * *

Au cours de ces diverses opérations j'ai rencontré des difficultés qui s'étaient déjà présentées antérieurement. Quand on évapore dans une capsule de porcelaine ou dans un verre une solution limpide de sel de radium, le sel sec n'est généralement pas complètement soluble dans l'eau distillée, mais laisse un résidu. Je me suis assurée que ce résidu est principalement du sulfate. Le sulfate de radium est extrêmement peu soluble; l'eau distillée et les acides purs du commerce contiennent des traces d'acide sulfurique suffisantes pour précipiter le radium. La présence de ces traces d'acide sulfurique ne peut-être constatée directement au moyen du chlorure de baryum, mais le résidu d'évaporation d'un assez grand volume d'eau distillée ou des acides purs du commerce précipite par le chlorure de baryum.

Tous ces réactifs ont alors été préparés spécialement. L'eau a été redistillée d'abord dans des vases de verre; cette opération s'étant montrée insuffisante (peut-être à cause de la présence de sulfates dans le verre), la distillation a été faite dans un appareil en platine qui a été obligeamment prêté par M. Haller. Le résultat a été bon. On s'est servi de cette eau pour préparer l'acide chlorhydrique qui a été conservé dans une bouteille en platine. L'alcool a été également redistillé.

Ces précautions ont eu pour effet de réduire dans une grande proportion la formation des résidus insolubles, mais non de la supprimer complètement. Les résidus insolubles très faibles qui se produisaient encore ne pouvaient plus être attribués qu'à l'attaque des capsules et des verres par le chlorure de radium. J'ai alors essayé d'évaporer une solution acide de chlorure de radium dans une capsule de platine, mais celle-ci a été franchement attaquée avec dissolution d'une quantité notable de platine. Il ne restait donc que la ressource d'opérer rapidement. En effet l'attaque des vases semble avoir lieu surtout quand les cristaux encore humides sont en contact avec la paroi. Une solution de chlorure de radium peut en effet se maintenir limpide pendant longtemps; et si on l'évapore, le résidu insoluble est toujours relativement faible. De même un sel sec enfermé dans une ampoule ou placé dans une capsule ne devient jamais en majeure partie insoluble même après une année ou davantage. Le composé insoluble se forme peu à peu quand on soumet la solution du sel à des évaporations nombreuses. Ce composé est probablement un silicate, mais je ne m'en suis pas assurée.

Quand après filtration une solution limpide de

chlorure de radium contenant de l'acide chlorhydrique est rapidement évaporée à sec au bain-marie, les cristaux déposés, recueillis et séchés dans une étuve à 150°, se dissolvent dans l'eau pure sans résidu et peuvent par conséquent servir pour une détermination de poids atomique.

* * *

La méthode employée pour la détermination du poids atomique du radium est la même que celle qui a servi pour le baryum et que j'avais utilisée pour le radium en 1902. Cette méthode consiste à doser à l'état de chlorure d'argent le chlore contenu dans un poids connu de chlorure de radium anhydre.

Voici la marche d'une détermination de poids atomique.

Le chlorure de radium qui vient de cristalliser d'une solution limpide est séché au bain-marie et transporté dans un creuset de platine préalablement pesé. Le creuset est porté à l'étuve et maintenu pendant une demi-heure à 150°. Le sel perd alors complètement son eau de cristallisation et atteint un poids constant que l'on détermine en laissant refroidir le creuset dans un dessiccateur à anhydride phosphorique et en le pesant aussi rapidement que possible pour éviter l'absorption de la vapeur d'eau pendant la pesée. J'ai vérifié que le poids du sel ne varie pas par une nouvelle chauffe à 150°, et en réalité même à 120 ou 130° l'eau de cristallisation est chassée en un temps de l'ordre d'une demi-heure pour le poids employé. On peut ensuite porter le sel à la température de 200° sans que son poids change; le sel est donc à un état parfaitement déterminé, et l'on admet qu'il répond à la formule $RaCl^2$.

Le sel étant pesé, on le dissout dans l'eau dans un verre à précipité et on l'additionne à chaud d'une solution chaude d'azotate d'argent (purifié par cristallisation) contenant très peu d'acide azotique purifié. Le chlorure d'argent se rassemble par l'agitation et par une chauffe modérée. Quand la solution est limpide, on recueille le chlorure d'argent par filtration et on le lave à l'eau chaude très légèrement nitrique. On sèche le précipité et on le détache du filtre. Celui-ci est brûlé dans le creuset; les cendres sont d'abord évaporées avec une goutte d'acide azotique, puis avec une goutte d'acide chlorhydrique. Le résidu dans le creuset doit être très peu important par rapport à la totalité du précipité. Celui-ci est alors ajouté dans le creuset et chauffé jusqu'à la fusion, mais pas plus qu'il ne faut pour obtenir la fusion. On laisse refroidir le creuset dans le dessiccateur et on le pèse.

Les pesées étaient faites avec une balance apériodique Curie à lecture directe au microscope des poids inférieurs au décigramme. Cette balance à pesées très

rapides est exacte au 1/10 de milligramme, et on peut même obtenir le 20^{me}. Les poids employés étaient des poids de précision. Une pesée durait très peu de temps, la balance se fixant à sa position d'équilibre 10 secondes environ après avoir été rendue libre. La pesée du chlorure de radium est plus difficile que celle du chlorure d'argent, car le premier de ces sels absorbe de l'eau même quand la balance contient des corps desséchants, tandis que le second n'en absorbe pas sensiblement. On peut donc recommencer plusieurs fois la pesée du chlorure d'argent, tandis que celle du chlorure de radium doit être réussie de suite et ne peut être recommencée qu'après un nouveau séjour du sel à l'étuve.

Après chaque dosage on ajoutait de l'acide chlorhydrique à la solution des azotates de radium et d'argent ; on éliminait le chlorure d'argent par filtration et l'acide azotique par cristallisation répétée en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Tant qu'il y a encore de l'acide azotique en présence, les cristaux se colorent en rouge ; le composé de radium qui se colore ainsi est probablement un composé complexe, peut-être un nitroschlorure.

* * *

Voici les nombres obtenus dans trois expériences consécutives et les poids atomiques P qui s'en déduisent en admettant que le radium est un métal bivalent et que les poids atomiques de l'argent et du chlore sont respectivement

$$\text{Ag} = 107,8 \qquad \text{Cl} = 55,4$$

(Ces nombres sont les mêmes que ceux qui ont servi pour le calcul du poids atomique dans les expériences de 1902 et ont été conservés pour faciliter la comparaison.)

CHLORURE DE RADIUM	CHLORURE D'ARGENT	P
0,4052	0,5906 — 0,00006	226,55
0,4020	0,5879 — 0,00006	226,04
0,59355	0,5795 — 0,00003	223,15

Poids des cendres du filtre : 0.00006

Les pesées des deux chlorures sont considérées comme exactes à 1/10 de milligramme près.

Ces trois expériences très concordantes donnent pour le poids atomique du radium la valeur moyenne

$$\text{Ra} = 226,18$$

Les expériences faites en 1902 avec un chlorure de radium très pur avaient donné des résultats moins concordants. Les trois nombres obtenus 225,5, 225,8

et 224,0 donnaient une moyenne de 225,0. L'écart avec la valeur actuellement trouvée ne dépasse guère une unité ainsi que je l'espérais.

Dans le spectre du chlorure dosé en 1902 le baryum semble avoir un peu plus d'importance que dans le spectre du chlorure qui vient d'être dosé. Dans les deux spectres, la raie 4554,2 du baryum est très faiblement visible à côté de la raie 4555,5 du radium, mais une petite différence de pureté en faveur du sel récemment préparé peut cependant être constatée. Je me suis assurée par une expérience directe que l'écart d'une unité entre les poids atomiques ne peut provenir de cette différence, mais doit tenir à la précision moindre des expériences effectuées en 1902.

A cet effet j'ai préparé avec quelques milligrammes du chlorure de radium parfaitement pur de 1907 une solution que j'ai additionnée d'une petite quantité d'une solution titrée de chlorure de baryum. La proportion de chlorure de baryum dans le mélange des deux sels était 0,61 pour 100. Dans le spectre de ce sel on constate un grand accroissement de l'intensité des raies du baryum. La raie 4554,2 y est presque aussi forte que la raie 4555,5 du radium, et d'autres raies du baryum, en particulier 3892,8 et 4150,8 sont très visibles. Cependant le changement du poids atomique calculé d'après l'addition connue de chlorure de baryum est inférieur à une unité (0,7 unité). Il est donc manifeste que la différence entre le nombre de 1902 et celui de 1907 ne doit être attribuée qu'à l'augmentation de la précision des expériences. Les trois expériences de 1907 sont en effet bien plus concordantes que les trois expériences de 1902, ce qui provient en premier lieu de ce que j'ai pu employer actuellement 4 décigrammes de sel de radium alors qu'antérieurement je n'opérais que sur 9 centigrammes, — et en second lieu de ce que tous les réactifs avaient été spécialement contrôlés et purifiés et les conditions de l'expérience mieux étudiées. Dans les expériences antérieures, la solution du chlorure de radium n'était généralement pas d'une limpidité absolue.

L'expérience de l'addition de baryum prouve en même temps que la réaction spectrale du baryum en présence du radium est très sensible, et que le chlorure de radium employé pour le dosage et dans le spectre duquel la raie la plus forte du baryum 4554,2 est très faible, doit être considéré comme extrêmement pur. Je pense que ce chlorure contient certainement moins de 0,06 pour 100 de chlorure de baryum et que, par conséquent, le poids atomique du radium ne pourrait être influencé par cet effet que de moins d' $\frac{1}{10}$ dixième d'une unité.

Pour faire disparaître complètement la raie la plus forte du baryum dans le spectre du radium, il faudrait opérer sur plus de matière que je n'en ai actuellement. On peut d'ailleurs remarquer que cette raie est plus faible que les raies H et K (5368,6 et 5955,8)

du calcium qui cependant ne peut être présent en quantité appréciable à la balance.

Les spectres du chlorure de radium pur et du chlorure de radium additionné de 0.61 pour 100 de chlorure de baryum sont reproduits dans la planche avec indication des raies le plus importantes. Il est à remarquer que sur cette reproduction les raies les plus faibles sont avantagées par rapport aux raies les plus fortes par comparaison avec le cliché directement obtenu par photographie. Ainsi la raie 4554,2 du baryum dans le spectre du sel pur est bien plus visible sur la reproduction que sur le cliché.

* *

J'ai aussi déterminé le spectre de la portion de queue de ma purification. Cette portion se composait de toutes les liqueurs décantées successivement après les nombreuses cristallisations effectuées, et représentant ensemble un décigramme de sel.

Ce décigramme contenait tout le baryum initialement présent dans le sel, les premières portions élimi-

nées ayant été relativement riches en baryum et les suivantes de plus en plus pauvres. Le poids atomique moyen trouvé était égal à 216, d'où l'on peut conclure que les 5.5 décigrammes soumis au traitement de purification correspondaient à un poids atomique moyen 224 environ, ce qui concorde bien avec l'apparence du spectre et prouve en même temps que le traitement a été très efficace.

* *

Je pense pouvoir conclure de ce travail que le poids atomique du radium est égal à 226.2 avec une erreur possible inférieure à une demi-unité, la base adoptée étant

$$\text{Ag} = 107.8 \text{ et } \text{Cl} = 55.4.$$

Si l'on adopte la base indiquée dans la dernière édition des tables de Landolt

$$\text{Ag} = 107.95 \quad \text{Cl} = 55.45$$

le nombre relatif au radium devient 226.45.

[Reçu le 8 octobre 1907.]