

Sur un spectre du radium

Peter Reinhardt

Résumé	Deux spectres identiques du radium, réalisés par Eugène Demarçay et annotés à la main, ont été retrouvés récemment dans les collections du Musée Curie ; un document original dont les origines et l'usage restent indéterminées. Cet article en présente quelques détails et retrace l'histoire puis l'impact des mesures de Demarçay, spectroscopiste aujourd'hui peu connu.
Mots-clés	Éléments, radium, Eugène Demarçay, Pierre et Marie Curie, spectroscopie, histoire des sciences.
Abstract	On a historical radium spectrum Two identical spectra of radium, made and annotated by Eugène Demarçay, were found in the Curie Museum's collections; an original document whose origins and use remain undetermined. This article gives few details and retraces the history and impact of Demarçay measures, a spectroscopist little known today.
Keywords	Elements, radium, Eugène Demarçay, Pierre and Marie Curie, spectroscopy, history of sciences.

En 2011, deux clichés d'un spectre du radium ont été retrouvés dans les archives du Musée Curie, avec des inscriptions de la main d'Eugène Demarçay. Ces documents, dont un dédié à Pierre et Marie Curie, sans numéro d'inventaire ni référence, n'ont encore jamais fait l'objet d'une publication.

Eugène Demarçay (voir encadré) était alors un spécialiste de renommée en spectroscopie [1-2], parallèlement à une carrière en chimie organique, et il fut le premier à publier sur le spectre du radium qu'il a réalisé à la demande de Pierre et Marie Curie [3]. C'était le seul moyen d'identifier un nouvel élément, sans pour autant l'avoir isolé comme substance chimique pure. La méthode et le sujet étaient à la pointe des techniques de l'époque pour confirmer l'existence du radium ; Pierre Curie mentionne même dans une lettre les réticences du public d'admettre l'existence et les propriétés de cet élément [4]. Indépendamment des mesures quantitatives des radiations réalisées par les Curie, cette analyse spectroscopique a permis d'affirmer qu'il s'agissait en effet d'un élément nouveau.

L'article de Demarçay sur l'analyse des premiers spectres [3] suit, en 1898, en toute logique la présentation de Pierre et

Marie Curie (avec Gustave Bémont) sur la découverte de la radioactivité et de ce nouvel élément dans les *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* [5]. Demarçay précise ses données de 1898 dans deux autres publications : en 1899 [6] et 1900 [7]. Ces trois articles sont lus et commentés, et les expériences refaites par Giesel [8] et Runge [9-12] en Allemagne peu après. Eugène Demarçay n'a pu cependant répondre, ou échanger avec ces auteurs, par première raison de son décès au printemps 1903 : il ne connaîtra pas le succès de la découverte du radium et de la radioactivité, couronné par le prix Nobel de physique de 1903. Ses articles sur le radium ont été peu cités par la suite.

Nous décrivons ici d'abord les spectres, puis donnons un résumé historique des données spectroscopiques disponibles du radium.

Histoire de la découverte

Lors de la rénovation du Musée Curie au printemps 2011, deux archives inédites ont été retrouvées dans les collections. Deux photographies, ou tirages de spectres, collées sur du carton solide de dimension 250 sur 350 mm et annotées à la

Eugène Demarçay (1852-1903)

Eugène Anatole Demarçay est une figure mystérieuse dans la découverte de la radioactivité, pas par ses travaux et ses publications, mais par son parcours peu habituel, lui laissant la liberté d'une recherche indépendante.

Formé et ayant travaillé dans le laboratoire de Cahours, ayant contribué au dictionnaire de Wurtz, après de nombreux voyages, il s'installe avec un laboratoire privé dans le nord de Paris (2 boulevard Berthier) pour étudier des gaz à très basse température et la chimie du soufre et de l'azote (il perd un œil lors d'une explosion), puis devient l'expert incontesté de la spectroscopie atomique. Etard en dit : « *Le laboratoire privé de Demarçay avait une grande renommée. Là, et là seulement, un spectre compliqué se lisait comme une partition d'opéra* » [2]. Nous lui devons la découverte de l'euporium, et sans lui, le radium et le polonium n'auraient pas pu être identifiés.

Un an avant sa mort, il écrivait par ailleurs à Pierre Curie (10 avril 1902) : « *Le passage de votre radium a rendu l'air de mon laboratoire si actif [...] que j'ai dû ôter l'électroscope [...]. C'est un véritable empoisonnement* » [4]. Demarçay n'apparaît sur aucune liste de personnel universitaire ; il publie cependant régulièrement dans des journaux scientifiques. Pierre Curie apprit sa mort avec trois semaines de retard [4].



Portrait publié dans la nécrologie d'Etard [2].

Tableau I - Tableau des longueurs d'onde, notées sur la photo du premier spectre, en ångströms. Entre parenthèses, les chiffres différents du second spectre. Pour le radium, sept lignes sont identifiées, qui diffèrent de 0,1 Å.

Calcium	Baryum	Radium
		3649,5 (6)
3706,0		
3737,2		
		3814,7
	3892,8	
3933,9		
3968,7		
	3993,7 (absente en 2)	
	4130,8	
	4166,1	
4227,1		
		4340,9 (8)
	4431,8 (9)	
		4436,1
	4525,1	
		4533,5
	4554,4	
	4574,0	
	4579,9 (absente en 2)	
		4683,3 (2)
		4826,3 (2)
	4900,1	
	4934,2	

main avec de l'encre noire, se trouvaient depuis de nombreuses années entre des plaques de verre dans le bureau de Marie Curie ; aucune indication sur le dos du carton ne permettait une datation ou identification.

Les spectres retrouvés

Premier spectre

Description du document (*figure 1 en haut*) :

- Première légende manuscrite, en haut, trois lignes : « à Monsieur et Madame Curie // hommage de l'auteur // E Demarçay ».
- Deuxième légende manuscrite, sur la largeur de la photo : « Spectre du baryum radifère de M^r et M^{me} Curie obtenu par M^r Demarçay (agrandi six fois). »
- Troisième légende, au-dessus du spectre : « Étincelle de la bobine à gros fils induit. On a indiqué les principales raies seulement. Les autres raies sont dues en partie au radium, en partie au baryum, platine, calcium... »

Suit alors la série de trois identifications sur les spectres enregistrés : calcium, baryum et radium (voir *tableau I*).

Second spectre

Ce document a une seule légende : « Spectre du baryum radifère de M^r et M^{me} Curie obtenu par M^r Demarçay // Étincelle de la bobine à gros fils induit. Les raies sans indication

d'origine sont dues soit au platine ou calcium ou au baryum soit au radium. Les chiffres donnent des longueurs d'onde des raies correspondantes » (figure 1 en bas).

Suit la même série d'identifications : calcium, baryum et radium (voir *tableau I*).

Nous avons établi que les deux photos ont été tirées du même film car des marques de poussières identiques sont présentes sur les clichés. Les spectres ont été pris en émission, c'est-à-dire avec directement deux impressions du même négatif sur papier photo. Les différences très légères des lignes identifiées laissent penser qu'Eugène Demarçay aurait analysé plusieurs fois l'original, imprimé peut-être avec d'autres spectres de référence sur une plaque plus grande, puis découpé pour la présentation de la partie contenant le radium. Vu qu'il n'y a qu'une seule différence dans les lignes des spectres connues de calcium et de baryum, mais trois différences dans le spectre jusqu'alors inconnu de radium, les deux éléments ont pu servir directement pour l'évaluation des longueurs d'onde par interpolation.

De la physique impliquée

Comment Demarçay a-t-il réalisé ces spectres ? Pour la spectroscopie atomique en émission, un petit échantillon est chauffé jusqu'à évaporation et excitation thermique importante. Cela peut se faire par le plasma d'un arc électrique, par une étincelle d'une décharge qui entraîne la matière des électrodes, ou bien par la coloration d'une flamme d'un bec Bunsen. La lumière est ensuite décomposée par un ou plusieurs prismes ou par une grille de diffraction (comme la décomposition de la lumière ambiante par réflexion sur un DVD ou CD aujourd'hui), et soit observée à l'œil nu, soit enregistrée sur un film photographique. Dans le cas du radium, la quantité de matière disponible était minime et précieuse. Eugène Demarçay était à l'origine d'une méthode particulièrement adaptée, par génération de l'étincelle par induction et modulation par une bobine (à « gros fil » pour maximiser la tension entre les électrodes branchées sur le circuit secondaire d'une bobine de Ruhmkorff) [13-14]. L'électrode est une tresse composée de plusieurs fils de platine qui aspirent alors par capillarité une solution jusqu'à l'étincelle. Les détails d'un générateur employant un condensateur et une bobine d'induction sont par exemple donnés par Hemsalech dans un ouvrage de 1901 [15].

Les spectres publiés par Demarçay

Dans sa première publication [3], Demarçay donne une seule ligne du radium, suffisante pour souligner la découverte d'un nouvel élément. Il communique une longueur d'onde de 3814,8 Å. Cette raie est présente dans la liste sur le cliché présenté ici (3814,8 Å). Dans la seconde publication [6], il donne, après avoir mentionné un « spectre très complet de baryum » et « celui des électrodes et d'impuretés banales », quinze lignes de radium, plus ou moins intenses. Les plus fortes de ces lignes publiées correspondent aux lignes du *tableau I* (avec des déviations jusqu'à 0,3 Å de la photo décrite ici), et il conclut à la fin de sa communication qu'une dizaine de raies peuvent probablement encore être attribuées au radium, cependant sans certitude. Il soupçonne qu'une ligne de 5665 Å dans le vert peut appartenir au radium.

Finalement, en 1900, dans sa troisième et dernière communication sur le spectre du radium dans les *Comptes Rendus de l'Académie des sciences* [7], Demarçay analyse un

« échantillon très pur d'une solution de chlorure de radium », et il décrit en détail qu'il voit sur le spectre : du platine des électrodes, seulement trois des raies connues de baryum (de faible intensité), et des raies fortes du radium, déjà communiquées. Il confirme les longueurs d'onde de 3814,7, 4340,8 et 4683,2 Å (bleu, violet et violet). La même année, il publie un spectre (avec reproduction de la photo) dans la *Revue des Sciences pures et appliquées* [16], en notant une ligne (erronée) de 4027,4 Å. La comparaison avec la présente photo montre qu'il n'a pas utilisé le même cliché.

Par conséquent, nous devons retenir qu'aucune des publications citées de Demarçay n'a pour support matériel le spectre découvert aux archives du Musée Curie ; il s'agirait plutôt d'un don à Pierre et Marie Curie. Nous ne pouvons qu'avancer des hypothèses : s'agit-il d'un intermédiaire, d'un spectre élaboré pour l'enseignement, d'un signe définitif de clôture de dossier... ? Cette dernière possibilité pourrait être corroborée par la correspondance de Pierre Curie avec Eugène Demarçay en 1898 et 1899 [4] : Pierre Curie remercie pour le travail effectué, et plus tard, par exemple le 19 janvier 1901, il demande le prêt d'un spectre pour une conférence à donner à Lille. Il se peut alors qu'entre-temps, Demarçay ait reconnu son attribution erronée de lignes pour donner au couple Curie un spectre de bonne qualité et agrandi pour des fins de projection.

Suite des publications de Demarçay

Carl Runge [9], à Hanovre en Allemagne, plus connu pour ses travaux mathématiques, par exemple la méthode de solution itérative d'équations différentielles de Runge-Kutta, refait l'expérience du spectre d'étincelles de Demarçay en 1900, avec plus de précision, met en doute l'identité de quelques lignes observées par Demarçay et note une déviation d'environ 0,7 Å. Il confirme les trois lignes intenses, à 4826,14, à 4682,346 et à 3814,591 Å, mais ne voit pas de lignes à 4340,6, à 4436,1 et à 4533,5 Å, probablement à cause d'intensités absolues plus faibles par rapport au spectre de Demarçay.

Friedrich Oskar Giesel [8] qui, après la découverte de l'élément par Pierre et Marie Curie, a mis au point une méthode d'isolation du radium par formation de chlorures (ce qui a permis par la suite au couple Curie la séparation qui amène au prix Nobel de 1903, puis à la purification pour obtenir en 1910 du radium métallique), publie en 1902 ses observations de coloration de la flamme par un sel de bromure de baryum radifère. La couleur dépend de la pureté de l'échantillon, passant du vert (baryum) au rouge (radium). Il confirme les trois lignes intenses vues par Demarçay, mais s'étonne que celui-ci n'ait pas observé de ligne rouge.

Par la suite, disposant des échantillons de Giesel suffisamment importants et purs, Runge publie trois communications avec Precht, dont la première (1903) sur le spectre de la flamme [10], identifiant ainsi environ 25 lignes propres au radium, et notamment trois dans le rouge. Suit également en 1903 [11], mais après la mort de Demarçay, une analyse détaillée d'un spectre d'étincelle, qui confirme l'observation encore incertaine de Demarçay de la ligne verte, et présente environ 50 lignes. La troisième publication, qui date de 1904 [12], utilise une pellicule sensible au rouge, ce qui permet de relever des détails jusqu'ici invisibles parmi maintenant une centaine de lignes. Le sujet était alors abondamment traité, ce qui explique l'absence de nouvelles données.

On remarque que le sujet n'est repris ni en Angleterre ni outre-Atlantique. Comme l'explique M.C. Malley récemment dans son ouvrage [17], Ramsay, Soddy et Rutherford, les

Tableau II - Comparaison des sept lignes identifiées sur la photo avec les publications de Rasmussen. Seule la dernière ligne appartient au spectre de l'atome neutre, les autres nécessitent une ionisation au préalable.

Demarçay 1900	Rasmussen 1933-1934	Termes spectroscopiques
3649,5	3649,55	$2^2P_{1/2} - 4^2D_{3/2}$
3814,7	3814,42	$1^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$
4340,9	4340,64	$2^2P_{3/2} - 4^2D_{5/2}$
4436,1	4436,27	$2^2P_{3/2} - 4^2D_{3/2}$
4533,5	4533,11	$2^2P_{1/2} - 2^2S_{1/2}$
4683,3	4682,28	$1^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$
4826,3	4825,91	$1^1S_0 - 2^1P_1$

principales personnes impliquées dans la découverte de la radioactivité, étaient plus intéressés par le phénomène nouveau et son élucidation que par une accumulation de données sur les éléments radioactifs. Soddy et Ramsay achètent alors à Londres une préparation de radium de Giesel au lieu de chercher eux-mêmes à isoler ou caractériser un nouvel élément.

Finalement, ce n'est qu'en 1933, grâce à une technologie avancée (évaporation sous vide) et le développement de la mécanique quantique (1926-1930), puis la spectroscopie atomique en termes de configurations électroniques, que Ebbe Rasmussen peut enregistrer à Berlin des spectres de très haute précision (0,02 Å de résolution) et attribuer des transitions électroniques entre différents niveaux. Les sept lignes de Demarçay données plus haut sont reprises dans le *tableau II*.

On remarque que six des sept lignes appartiennent à l'ion Ra^+ , et seule la ligne à 4826 Å est attribuée au radium neutre, décrit dans la publication de Rasmussen de 1934 [18]. Les travaux de Demarçay ne sont pas cités dans ceux de Rasmussen.

Par ailleurs, les deux articles de Rasmussen [18, 19], repris aussi par les tables de Moore sur les spectres atomiques [20], restent toujours la référence sur ce sujet [21].

Conclusions

Le spectre trouvé n'a pas été publié dans une revue scientifique. Il doit dater de 1899 ou 1900, car Demarçay a continué sur d'autres travaux après 1900, notamment la distinction du samarium et de l'euporium ; cependant, il a communiqué avec Pierre Curie jusqu'en 1902. Le spectre n'a pas pour origine l'échantillon très pur de la publication de 1900. Il s'agit très probablement d'un spectre pour démonstration publique ou enseignement de Pierre Curie, et les lignes identifiées sont correctement attribuées au radium.

L'auteur remercie chaleureusement Renaud Huynh et Natalie Pigéard du Musée Curie pour leur soutien à publier ce document inédit. Les ouvrages consultés et les Comptes Rendus de l'Académie des sciences sont disponibles sur Gallica ; les articles des journaux allemands sur archive.org ou chez les éditeurs actuels.

Références

- [1] Marshall J.L., Marshall V.R., Rediscovery of the elements: Europium. Eugène Demarçay, *The Hexagon*, 2003, 94, p. 19 (<http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc111194>).

[2] Etard M.A., Notice sur la vie et les travaux d'Eugène Demarçay, *Bull. Soc. Chim. Paris*, Soc. Chim. Fr., Mémoires, **1904**, 31.

[3] Demarçay E., Sur le spectre d'une substance radioactive, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, 127, p. 1218.

[4] Blanc K., *Pierre Curie – Correspondances*, Éditions Monnelle-Hayot, Château de Saint-Rémy-en-l'Eau, **2009**, p. 113, 117, 118, 263.

[5] Curie P., Curie M., Bémont G., Sur une nouvelle substance fortement radio-active contenue dans la pechblende, *C.R. Acad. Sci.*, **1898**, 127, p. 1215.

[6] Demarçay E., Sur le spectre du radium, *C.R. Acad. Sci.*, **1899**, 129, p. 717.

[7] Demarçay E., Sur le spectre du radium, *C.R. Acad. Sci.*, **1900**, 131, p. 258.

[8] Giesel F., Über Radiumbromid und sein Flammenspektrum, *Physikalische Zeitschrift*, **1902**, 3, p. 578.

[9] Runge C., Über das Spectrum des Radium, *Annalen der Physik*, **1900**, 307, p. 742.

[10] Runge C., Precht J., Über das Bunsenflammenspektrum des Radium, *Annalen der Physik*, **1903**, 315, p. 1655.

[11] Runge C., Precht J., Über das Funkenspektrum des Radiums, *Annalen der Physik*, **1903**, 317, p. 407.

[12] Runge C., Precht J., Über das Funkenspektrum des Radiums, *Annalen der Physik*, **1904**, 319, p. 418.

[13] Demarçay E., Sur la production d'étincelles d'induction de températures élevées ; application à la spectroscopie, *C.R. Acad. Sci.*, **1885**, 100, p. 1293

[14] Salet G., *Traité élémentaire de la spectroscopie*, Éd. G. Masson, Paris, **1888**, p. 134.

[15] Hemsalech G.-A., *Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles*, Éd. A. Hermann, Paris, **1901**, p. 21.

[16] Demarçay E., Le spectre du radium, *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, **1900**, 11, p. 1044.

[17] Malley M.C., *La radioactivité, une mystérieuse science*, de Boeck, Collection Plaisir des Sciences, **2013** (version anglaise : *Radioactivity, a history of a mysterious science*, **2011**).

[18] Rasmussen E., Das Bogenspektrum des Radium, *Zeitschrift für Physik*, **1934**, 87, p. 407.

[19] Rasmussen E., Serien im Funkenspektrum des Radiums: Ra II, *Zeitschrift für Physik*, **1933**, 86, p. 24.

[20] Moore C.E., Atomic energy levels as derived from the analysis of optical spectra: molybdenum through lanthanum and hafnium through actinium, *Nat. Stand. Ref. Data*, **1971**, Ser. 35, vol. III.

[21] National Institute of Standards and Technology (<http://physics.nist.gov>).



Peter Reinhardt

est maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris*.

* Laboratoire de Chimie théorique, CNRS UMR 7616, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, 4 place Jussieu, cc 137, F-75252 Paris. Courriel : peter.reinhardt@upmc.fr

Depuis 1857, la SCF fédère et anime le réseau des chimistes français



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

De multiples actions

du régional à l'international...



- Animation et consultance scientifiques
- Réseau des jeunes chimistes



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France



- Réseaux européens
- Prix et distinctions



à son actif

- Sa revue généraliste « L'Actualité Chimique »



En 2014 : 350 auteurs sur 750 pages

www.lactualitechimique.org

- La collection de livres « Chimie et... » (co-édition)
- Son site Internet et sa lettre d'info



www.societechimiquedefrance.fr