

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

AU SUJET DE PHÉNOMÈNES
RADIOACTIFS DE SECOND
ORDRE ET D'ORIGINE ARTIFI-
CIELLE SIGNALÉS PAR REBOUL

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE NEUCHÂTEL POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

W. EICHENBERGER

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
ASSISTANT AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE

BALE

IMPRIMERIE E. BIRKHÄUSER & Cie., S.A.

1936

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs A. JAQUEROD et A. BERTHOUD, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 21 juillet 1936.

Le Doyen:

Dr. MARCEL DE MONTMOLLIN, Professeur.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de physique de l'Université de Neuchâtel, d'octobre 1934 à mai 1936.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur A. JAQUERON pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et pour les conseils précieux qu'il a bien voulu me donner.

Neuchâtel, 21 juillet 1936.

W. EICHENBERGER.

Au sujet de phénomènes radioactifs de second ordre et d'origine artificielle signalés par Rebol

par W. Eichenberger.

Résumé. REBOUL a signalé en 1933 [1] *) que certaines substances (papiers, ébonite, paraffine, diverses fibres animales ou végétales), soumises à l'action du rayonnement des cellules semi-conductrices, acquièrent la propriété d'impressionner la plaque photographique et celle d'ioniser l'atmosphère environnante. L'auteur a conclu qu'il s'agissait d'une sorte de radioactivité artificielle, les actions photographique et ionisante étant attribuées à l'émission par les corps expérimentés des radiations *K* et *L* du carbone, de l'oxygène et de l'azote.

Il nous a paru intéressant de compléter l'étude de ces phénomènes. Nous avons écarté immédiatement l'idée de l'existence d'une radioactivité artificielle. Nous avons pensé qu'il s'agissait peut-être d'une nouvelle sorte de phosphorescence, intéressante à un double point de vue: parce qu'elle se présenterait avec des substances organiques, et parce que le rayonnement émis serait compris dans le domaine intermédiaire.

Nous exposerons comment nous avons été contraints d'abandonner cette hypothèse et comment nous sommes progressivement arrivés à la conclusion suivante: De l'ozone se forme au voisinage de la grille des cellules pendant leur fonctionnement. Cet ozone provoque la formation d'ozonides à la surface des corps expérimentés. Ces ozonides se décomposent ensuite en présence d'humidité en donnant naissance à de l'eau oxygénée, qui impressionne la plaque photographique (Effet RUSSEL). Les actions électrométriques constatées par REBOUL ne sont pas dues à une ionisation, mais à des résidus de polarisation.

I. Introduction.

Les cellules semi-conductrices.

Par une série de publications [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], REBOUL et ses élèves attirent l'attention sur « un nouveau mode de production de rayons X ». Il s'agit de l'utilisation de cellules semi-conductrices. Ces cellules sont formées d'une substance semi-conductrice (plâtre, ciment, sels agglomérés), placée entre deux électrodes métalliques dont l'une est une grille (fig. 1). Les travaux de REBOUL ont montré que si une différence de potentiel de l'ordre de 2000 à 3000 V. est appliquée entre ces électrodes, on observe l'émission, à travers la grille:

- 1), d'un rayonnement corpusculaire,

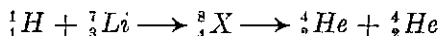
*) Les Nos. entre [...] renvoient à la liste bibliographique publiée à la fin du travail.

2) d'un rayonnement de nature électromagnétique se situant dans le domaine intermédiaire, entre quelques dizaines et quelques centaines d'Å. BALINKIN a confirmé ces résultats par une étude sommaire^[10]. Diverses interprétations ont été proposées pour expliquer l'émission de ce rayonnement. Nous ne citerons que celle donnée par DÉCHÈNE dans son étude des cellules semi-conductrices^[6, 9]: Pendant le fonctionnement des cellules, il se produit une effluve entre la grille et la substance semi-conductrice. Cette effluve est le siège de l'émission des « Entladungsstrahlen » découverts par WIEDEMANN, étudiés ensuite par HOFFMANN, LAIRD, J. J. THOMSON, HOLWECK, DAUVILLIER^[11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

Etude des résultats expérimentaux de Reboul.

REBOUL a constaté que certaines substances (papiers, paraffine, ébonite, fibres végétales), soumises à l'action du rayonnement émis par les cellules semi-conductrices, acquéraient la propriété d'impressionner la plaque photographique et celle d'ioniser l'air environnant. Il a attribué ces propriétés à l'émission par les corps activés des radiations K et L du carbone, de l'oxygène et de l'azote. Il pense qu'il s'agit d'une sorte de radioactivité artificielle, dont il signale plusieurs particularités et dans laquelle il ne serait pas exclu que soit émis un rayonnement corpusculaire indiscernable. Ces phénomènes nous ont semblé intéressants et nous nous sommes proposés d'en compléter l'étude. Certaines objections nous sont immédiatement venues à l'esprit.

Il nous a paru qu'il ne pouvait s'agir de radioactivité artificielle, les énergies mises en jeu dans ces phénomènes étant énormes (minimum 70 000 Ve. pour que la transmutation



soit perceptible) comparées à celles que nécessite l'apparition des actions signalées par REBOUL (1000—2000 Ve.). On pouvait admettre éventuellement l'existence d'une nouvelle sorte de phosphorescence.

En admettant les conclusions de REBOUL (émission des raies K et L du carbone, de l'oxygène et de l'azote), on ne pouvait expliquer pourquoi ces corps phosphorescents agissent sur des plaques commerciales usuelles. HOLWECK signale^[19] que de 10 à 2265 Å, l'absorption de la gélatine rend impossible en spectrographie l'emploi de plaques ordinaires. Il nous a donc paru que s'il y avait phosphorescence, une partie au moins des radiations

émises devait se situer dans l'ultra-violet de grande longueur d'onde.

Il semble que les mesures d'ionisation n'ont pas été effectuées dans des conditions éliminant les actions électrostatiques que peut provoquer un corps activé. Ce corps est en effet électrisé après son séjour sous la cellule. Remarquons d'ailleurs que REBOUL observe la disparition des phénomènes d'ionisation au bout de quelques heures, alors que l'activité photographique est encore grande.

Un corps activé se désactive moins vite s'il est placé dans un vide cathodique que s'il est laissé à l'air libre. On ne peut interpréter ce fait en admettant l'existence d'une phosphorescence. Si, pendant l'activation, des obstacles métalliques sont placés au contact du papier, entre la cellule et le papier, la région ainsi protégée s'active moins que la surface environnante. REBOUL cite ce fait comme une preuve de l'existence d'un phénomène de phosphorescence provoqué par le rayonnement de la cellule. Il pense en effet que le papier se trouvant dans l'ombre portée par l'obstacle ne s'active pas. Il nous paraît donc se contredire quand il admet que le gaz entourant la grille de la cellule peut jouer un rôle dans l'activation. Il est à remarquer que les ombres portées en question, sur la plupart des photographies présentées par REBOUL, sont loin d'avoir des contours nets. Signalons encore que les substances utilisées par REBOUL pour ses expériences ne présentent aucun des caractères des corps phosphorescents [voir²²].

Il nous a paru qu'avant d'émettre des conclusions au sujet de la nature des phénomènes signalés il était nécessaire: 1) de confirmer les résultats de REBOUL, 2) de compléter leur étude.

Autres publications de Reboul concernant des phénomènes analogues.

« Sur l'émission probable d'un rayonnement par certains métaux »^[24]: REBOUL, reprenant les expériences de COLSON relatives à l'impression photographique produite par des lames de zinc ou de magnésium fraîchement nettoyées, arrive à la conclusion que certains métaux émettent un rayonnement.

« Emission d'un rayonnement peu pénétrant par les isolants électrisés »^[25]: REBOUL cherche à interpréter certaines anomalies diélectriques en admettant l'existence d'un rayonnement ionisant émis par les diélectriques électrisés. Il a mesuré les coefficients d'absorption de ces radiations, coefficients qui correspondent à des longueurs d'onde de 7 à 8 Å. L'auteur signale qu'il est difficile

d'obtenir des impressions photographiques à l'aide des isolants étudiés (soufre, ambre). Il est, à première vue, étonnant que REBOUL parvienne à une telle conclusion, car il observe des actions photographiques dues aux radiations émises par les corps activés à l'aide de cellules semi-conductrices, radiations qu'il situe entre 20 et 358 Å et qui, d'après la loi de BRAGG et PIERCE, sont plus absorbables que celles de 7 à 8 Å. D'ailleurs il ne paraît pas que l'énergie mise en jeu dans l'électrisation soit suffisante pour exciter un rayonnement de 7 à 8 Å (1770 à 1540 Ve.).

2. Étude expérimentale des phénomènes signalés par Reboul.

*Confirmation des principaux résultats expérimentaux de Reboul.
Actions photographiques.*

Les cellules que nous avons utilisées étaient formées d'un bloc de plâtre à peu près cubique, de 8 à 9 cm. de côté. La grille, constituée par une toile de laiton à maille carrée (fils de 0,2 mm. \varnothing ; rapport vide/plein = 1/1), reposait sur un cadre d'ébonite (fig. 1).

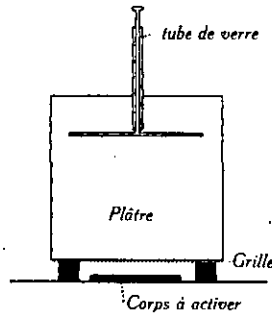


Fig. 1.

Le courant était fourni par un redresseur à haute tension pouvant donner jusqu'à 5000 V. (lampe Philips D.C.G. 4/400). Les corps à activer étaient placés sous la cellule, à environ 4 mm. de la grille, pendant 30 à 60 minutes, la tension appliquée étant de 2000 à 3000 V. et le courant correspondant de quelques dixièmes de mA.; ils étaient ensuite mis en contact avec la couche sensible d'une plaque photographique pendant 24 à 48 heures.

Nous avons effectué nos premiers essais avec du papier filtre à gravimétrie (cellulose presque pure). Nous avons ensuite utilisé diverses sortes de papier: papier à dessin, papier de journal, papier couché. Nous avons constaté que si l'activité dépend de la nature de la surface, elle dépend également de la composition

du papier. Un papier à dessin presque lisse produit une action photographique plus forte que du papier filtre à gravimétrie.

Nous avons constaté que les ombres portées qu'on observe lorsque un obstacle métallique a été interposé, pendant l'activation, entre la cellule et le papier, au contact du papier, sont très floues et même absentes dans certains cas (lorsque l'obstacle n'est pas en contact étroit avec le papier ou lorsque l'exposition sous la cellule est longue, 2 heures par exemple). L'action du vide sur le papier est celle qu'a constatée REBOUL. La photographie N° 1 montre la différence des actions produites par deux parties d'un papier activé dont l'une, marquée ZV, a séjourné pendant une heure dans un vide cathodique, tandis que l'autre, marquée OA, était laissée à l'air libre pendant ce même temps. Nous avons également constaté qu'un papier activé produit une action photographique à travers une pellicule de cellophane.

Les actions produites par de la paraffine rayée avec du papier de verre grossier ou avec une pointe de couteau, sont beaucoup plus faibles que celles que produit le papier. L'action de l'encre (pour stylo) et de diverses solutions salines est celle qu'a signalée REBOUL. Les endroits où des caractères ont été tracés ne s'activent pas (voir photo N° 1). L'encre de Chine, au contraire, renforce légèrement l'activité du papier. Si un papier A activé est placé en contact avec un papier B qui n'a subi aucun traitement, il active B. Les caractères tracés sur A se reproduisent sur B.

Premiers compléments à cette étude. Activation de diverses substances.

Activité en fonction de diverses variables.

Nous avons cherché, pour des raisons que nous avons déjà exposées, à compléter les résultats dont nous venons de rendre compte. Nous avons, en particulier, cherché à déterminer les lois régissant les variations de l'activité en fonction de diverses variables, pensant ainsi obtenir des indications nouvelles sur la nature des phénomènes étudiés.

Les actions signalées par REBOUL se présentent dans des conditions voisines de celles dans lesquelles HOFFMANN observait des phénomènes de thermoluminescence^[12]. Aussi, avons-nous cherché à mettre en évidence, par une élévation de température une éventuelle luminescence visible de papiers activés. Un tel papier était transporté par un aide dans une chambre noire où nous séjournions depuis environ 35 minutes. Il était placé sur une plaque de laiton chauffée préalablement à 100 degrés; des

observations effectuées par deux observateurs permettent d'affirmer qu'aucune luminescence n'apparut.

Certaines substances (bois, huiles, résines, albumines, amidon) présentent dans l'ultra-violet des caractères de fluorescence semblables à ceux du papier [voir²³]. Il était donc intéressant de rechercher si ces substances s'activent également sous l'action des cellules semi-conductrices. Nous avons observé que des résines, des bois (sapin, hêtre, buis) que nous avons soumis à l'action d'une cellule ont produit ensuite de remarquables impressions photographiques. Des huiles, placées dans de petits récipients, activées par cellules, puis mises en regard d'une plaque photographique, à une distance d'environ 1 mm., causent une impression: très faible pour l'huile de paraffine, très intense pour l'huile de lin, l'huile de pied de bœuf, l'huile d'olive et l'huile d'arachide. Un échantillon de caoutchouc lisse n'a pu être activé tandis qu'un échantillon de caoutchouc brut (crêpe) produit une impression d'intensité peu uniforme. La peau de daim produit une impression semblable (action du tannin?). D'autres substances: la gélatine, l'albumine, le soufre, le verre, la porcelaine poreuse ne s'activent pas.

Nous avons pu conclure de ces essais: 1) Qu'être isolant n'est pas une condition suffisante pour qu'un corps s'active, elle ne paraît pas nécessaire. 2) Qu'il n'existe pas de relation entre la fluorescence de certains corps dans l'ultra-violet et l'activation provoquée par les cellules semi-conductrices. Les substances qui s'activent le mieux sont d'origine végétale ou animale, pouvant présenter un caractère non saturé. (Les photos Nos. 2 et 3 montrent la différence des actions de l'huile de paraffine [No. 2] et de l'huile d'olive [No. 3].)

Activité du papier en fonction de diverses variables.

Nous avons considéré comme mesure de l'activité, le noircissement photographique produit par un papier activé, après une pose de 48 heures, temps au bout duquel l'activité est devenue pratiquement nulle. Ce noircissement a été mesuré à l'aide d'une cellule photoélectrique. Il est toujours exprimé en unités arbitraires.

Activité en fonction de la durée de l'action de la cellule semi-conductrice. Un échantillon de papier a été divisé en 6 parties qui ont été placées sous une même cellule en fonctionnement, au même instant, puis retirées à des époques différentes et posées aussitôt sur une même plaque photographique. La pose a été

de 48 heures. La mesure des noircissements produits a permis de tracer la courbe des activités en fonction du temps d'exposition à l'action de la cellule (fig. 2). On voit que l'activité tend rapidement vers une valeur maximum (saturation).

Décroissance de l'activité en fonction du temps. Nous avons divisé un papier activé en plusieurs parties que nous avons placées l'une après l'autre, à des époques différentes, sur une même plaque photographique. La mesure du noircissement correspondant à chacun des fragments permet de tracer les courbes : log. activité en fonction

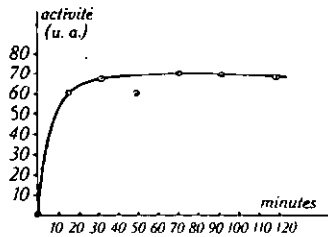


Fig. 2.

du temps (fig. 3). L'activité ainsi mesurée est l'activité totale qui peut se manifester depuis le moment où le papier est posé sur la plaque jusqu'au moment où il est devenu inactif (analogie avec ce qu'on appelle « quantité de lumière », $\int_t^{\infty} I dt$, d'un corps phosphorescent). La fig. 3 montre que la loi de décroissance de l'activité en fonction du temps est en gros exponentielle.

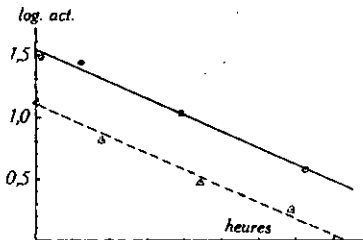


Fig. 3.

Action de la température sur la vitesse de désactivation. Nous avons coupé un papier activé en 6 parties que nous avons exposées pendant 30 minutes à des températures différentes et déterminées. Nous les avons ensuite placées côte à côte sur une même plaque photographique. Puis nous avons mesuré les noircissements correspondants. Le graphique fig. 4 reproduit les résultats et

montre que l'activité diminue rapidement lorsque la température s'élève.

Activité d'un papier en fonction de sa distance à la grille de la cellule pendant l'activation. Dans une boîte parallélépipédique dont la grille d'une cellule forme la face supérieure, nous avons placé des papiers à différentes distances de la grille. Il n'a pas été possible de mettre en évidence une variation de l'activité des papiers en fonction de leur distance à la grille. Un papier, protégé du rayonnement de la cellule par un écran, s'est activé. Il semble donc que l'activation n'est pas imputable à l'action d'un rayonnement très absorbable. Il nous a paru que ces résultats mettaient en évidence une *action de l'air* entourant la grille de la cellule et les papiers, action dont la nature était à déterminer.

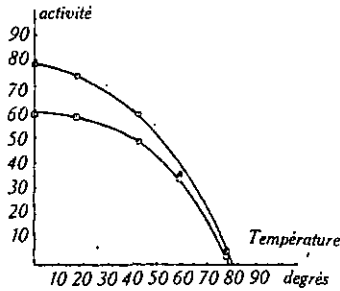


Fig. 4.

Influence des plaques photographiques utilisées. Les plaques qui nous ont permis d'obtenir les résultats les plus réguliers sont les plaques Lumière « Lumichrome ». Les plaques Lumière « Etiquette bleue » ne s'impressionnaient que sur les bords, tandis que l'action au centre de la plaque était très faible. Des plaques Agfa « Isochrom » n'ont pu être impressionnées. Nous avons déjà signalé que les plaques ordinaires ne se prêtent pas à la photographie entre 10 et 2265 Å. Par conséquent, si, dans les phénomènes que nous étudions, l'activité photographique était imputable à un rayonnement, ce rayonnement serait situé, selon toute probabilité, dans l'ultra-violet ordinaire (du moins en partie). Ces conclusions nous ont engagés à déterminer les limites de sensibilité, dans l'ultra-violet, des différentes plaques utilisées. Nous avons trouvé une limite commune se situant entre 2250 et 2270 Å.

Impression à distance de la plaque photographique. La photo N° 4 montre l'action d'une feuille de papier activé placée sur de petites cales, à 5 mm. au-dessus d'une plaque photographique. Une impression tout à fait semblable est obtenue si le papier

est placé au-dessous de la plaque photographique, au lieu de se trouver au-dessus. Des obstacles, placés entre le papier activé et la plaque, portent ombre sur la plaque. L'aspect de ces photos fait penser à l'action d'un rayonnement très absorbable. Or, d'après ce que nous avons vu concernant les limites de sensibilité des plaques utilisées, le rayonnement du papier activé ne peut être compris entre 10 et 2265 Å. C'est pourquoi il nous a paru qu'il fallait rechercher une autre interprétation. Nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'une action chimique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué les expériences suivantes.

Essais d'impression à travers une lame de quartz. Une lame de quartz de 3,4 mm. d'épaisseur, placée entre un papier activé et une plaque photographique, arrête toute action tandis que la même épaisseur d'air ne l'empêche pas de se manifester. HOLWECK indique qu'une lame de quartz de 1 cm. d'épaisseur a encore une transparence de 67%, pour $\lambda = 1860$ Å. Ceci montre, une fois de plus, qu'il ne peut s'agir de l'action de radiations ultra-violettes.

Influence d'un courant d'air passant entre le papier activé et la plaque. Nous avons pensé que l'existence d'ombres portées par des obstacles placés entre un papier activé et une plaque photographique, ainsi que la netteté des impressions produites par les corps activés étaient peut-être dues au fait que les actions photographiques se produisaient dans une atmosphère calme. C'est pourquoi nous avons réalisé l'expérience suivante: Un papier activé était placé à 5 mm. d'une plaque photographique. Un jet d'air provenant d'une soufflerie passait entre le papier et la plaque. Le résultat apparaît clairement sur la photographie N° 5. Le jet d'air est marqué par une trace non impressionnée. Il entraîne l'air environnant, provoquant un déplacement de l'action photographique dans le sens du mouvement. La façon dont sont contournés des obstacles placés sur la plaque montre clairement que cette action est due à un gaz.

Une autre expérience est tout aussi concluante: Des papiers activés ont été placés dans un tube de verre traversé par un courant d'air débouchant ensuite sur une plaque photographique. Une pose de 5 à 6 heures a suffi pour que nous ayons pu constater, au point d'impact du courant d'air sur la plaque, une impression très nette.

Ces expériences nous ont paru exclure l'action d'un rayonnement. Il apparaissait dès lors fort probable que les activités photographiques observées soient de nature chimique.

3. Étude de la possibilité d'action d'un gaz adsorbé.

Les diverses considérations que nous avons énoncées au chapitre précédent mettent en évidence le rôle que semble jouer, dans l'activation, le gaz entourant la grille de la cellule. Nous avons constaté d'autre part les faits suivants:

1) Il existe une forte odeur d'ozone au voisinage d'une cellule en fonctionnement. 2) Un papier à IK + amidon légèrement humide se colore en bleu lorsqu'il est placé au voisinage de la grille d'une cellule en fonctionnement. 3) Une goutte de solution de IK + amidon, déposée sur un papier activé, se colore en bleu. 4) EDER signale [26, p. 110] que l'ozone, même en petite quantité, agit sur la plaque photographique, l'action apparaissant au développement.

Nous avons pensé, en conséquence, qu'il était probable qu'un rôle essentiel soit joué par l'ozone dans les phénomènes que nous étudions; ce gaz pouvant être adsorbé par les corps en expérience et agir ensuite sur la plaque photographique. Les observations que nous avons décrites jusqu'ici ne permettent pas de l'affirmer, c'est pourquoi nous avons effectué les expériences suivantes. Certaines d'entre elles tendent à mettre en évidence une disparition de l'activation avec l'élimination de l'oxygène.

Activation produite par de l'air ozonisé.

Un papier soumis pendant 2 heures à l'action d'un courant d'air ozonisé au moyen d'un ozoneur à effluves, présente une activité qui a les mêmes caractères que celle due aux cellules semi-conductrices. Des lettres tracées à l'encre sur le papier se reproduisent sur la photographie correspondante. L'action du vide, la décroissance de l'activité en fonction du temps, suivent les mêmes lois que celles que nous avons établies pour le premier mode d'activation. L'expérience que nous venons de décrire ne diffère pas essentiellement de celle de REBOUL qui a pu activer du papier en le soumettant à l'action du courant d'air provenant du voisinage de la grille d'une cellule en fonctionnement.

En soumettant des papiers à l'action d'air ozonisé:

1) par l'action des rayons ultra-violetts de la lampe à mercure,
2) par oxydation lente du phosphore, nous avons observé des activations semblables à celles que produisent les cellules semi-conductrices.

Activation dans l'azote et l'hydrogène.

Dans l'intention de mettre irréfutablement en évidence ou en défaut l'action spécifique de l'ozone dans ces phénomènes, nous avons tenté d'activer des papiers dans l'azote et l'hydrogène, au moyen de cellules semi-conductrices. La cellule était placée dans un tube de verre dans lequel nous introduisions de l'azote ou de l'hydrogène purifié. Le tube était purgé d'air par de nombreux « rinçages » à l'azote ou à l'hydrogène. Cela avait pour effet de dessécher la cellule, dont la résistance devenait de plusieurs centaines de $M\Omega$, rendant impossible son utilisation.

Nous avons alors procédé autrement. Le papier était soumis à l'action d'un courant d'azote ou d'hydrogène purifié par passage sur du cuivre chauffé au rouge et sur P_2O_5 , puis traversant un ozoneur à effluves. L'appareil était « rincé » 6 à 7 fois avec de l'azote ou de l'hydrogène purifiés, puis il était traversé pendant 20 à 30 minutes par un courant gazeux. L'ozoneur était ensuite mis en action pendant 2 heures, le courant d'azote ou d'hydrogène continuant de passer. Une solution de IK + amidon, traversée par le gaz sortant de l'appareil, ne montrait aucune coloration. Nous constatâmes cependant plusieurs fois que les papiers traités provoquaient ensuite une légère impression photographique. Cela semblait donner raison à REBOUL qui pensait (comme BALINKIN) qu'il pouvait exister une phosphorescence du gaz provoquant l'activation du papier. Mais en rinçant l'appareil à l'azote ou à l'hydrogène de plus en plus minutieusement, en veillant à ce que le gaz entre lentement, en remplaçant tous les joints de caoutchouc par des soudures de verre, nous n'avons plus constaté l'existence d'une activation. Des essais sur *plaques Schumann* ont donné également des résultats négatifs, montrant qu'il n'y a pas émission d'un rayonnement du domaine intermédiaire.

Conclusion: On peut affirmer que l'ozone a une action spécifique dans les phénomènes signalés par REBOUL. La présence de très petites quantités d'oxygène peut faire apparaître une activation.

4. Discussion des résultats et conclusions.

Interprétations à envisager. Nous pouvions conclure de l'ensemble de nos observations que l'action photographique des corps activés pouvait être due:

- 1) à l'action de l'ozone adsorbé, ou
- 2) à l'action d'un produit d'oxydation instable agissant:
 - a) soit directement, b) soit par un de ses produits de décomposition.

Il nous fallait en outre envisager l'hypothèse qu'a émise DAUVILLIER [29], d'après laquelle les phénomènes observés par REBOUL seraient dus à de gros ions de LANGEVIN formés par l'effluve électrique et qui, adsorbés par les corps expérimentés, reviendraient ensuite à leur état d'équilibre en émettant un rayonnement se situant aux environs de 3000 Å.

Hypothèse de Dauvillier. Qu'il nous soit permis de discuter cette hypothèse en tout premier lieu, en raison de son caractère nettement différent de celui des autres interprétations envisagées. Cette possibilité a retenu tout spécialement notre attention à cause de la notoriété de l'auteur et parce que nous savons que des gros ions se forment, non seulement dans les phénomènes d'effluve, mais également lors de l'oxydation du phosphore [voir³⁰].

Pour contrôler cette hypothèse, nous avons opéré l'activation de papiers par un courant d'air ozonisé dans lequel les gros ions étaient éliminés à l'aide d'un condensateur cylindrique traversé de bout en bout par le gaz. Nous n'avons pas placé de tampon d'ouate dans la tubulure, afin de ne pas agir sur la concentration de l'ozone qui peut oxyder la cellulose. Nous n'avons pas observé de diminution de l'activité des papiers. Il ne semble donc pas que les gros ions jouent un rôle dans l'activation, sans quoi on comprendrait mal également:

1) que des isolants comme le soufre, la porcelaine poreuse, des corps comme la gélatine, ne s'activent pas;

2) que l'activation ne se produise que dans l'air;

3) qu'on puisse observer des phénomènes de fatigue à l'activation ainsi qu'une action du vide sur les papiers activés (ce que fait remarquer REBOUL^[31] dans sa réponse à l'article de DAUVILLIER.

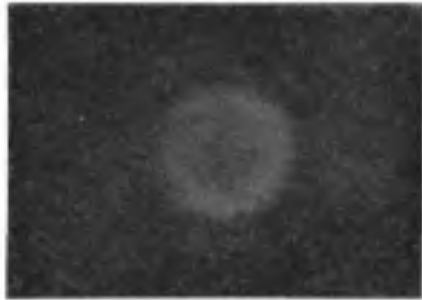
Remarquons qu'un rayonnement de 3000 Å. traverserait le quartz; nous ne connaissons pas, d'autre part, de travaux ayant mis en évidence l'émission d'un rayonnement lors de la neutralisation des gros ions. Nous pensons que les gros ions adsorbés ne jouent pas de rôle dans les actions photographiques que nous avons étudiées. Il n'est pas exclu que, dans certains cas, ils manifestent une action lors de mesures d'ionisation telles que celles qu'a effectuées REBOUL.

Action directe de l'ozone adsorbé. Il nous a paru que cette interprétation devait être abandonnée pour les raisons suivantes:

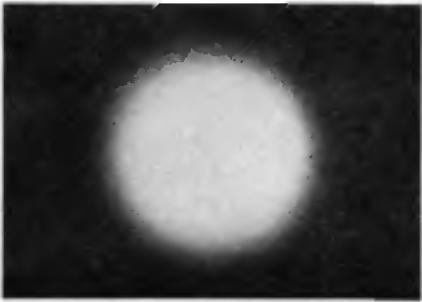
1) Un nombre limité d'adsorbants permettent d'observer des phénomènes d'activation, alors que si l'ozone adsorbé agissait directement sur la plaque photographique, tous les adsorbants s'activeraient (il est vrai que, dans certains cas, on pourrait



No. 1



No. 2.



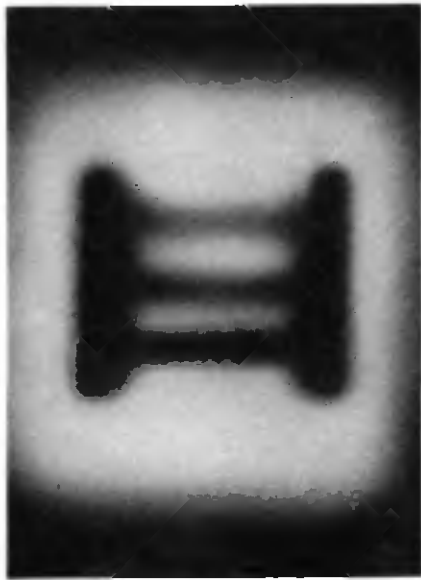
No. 3.



No. 4.



No. 5. ↑ Jet d'air.



No. 6.

envisager des phénomènes de catalyse superficielle provoquant la décomposition de l'ozone).

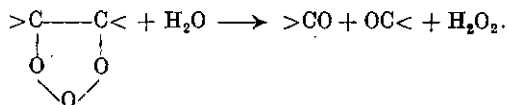
2) L'action du vide, si les phénomènes observés étaient dûs à l'ozone adsorbé, accélérerait la désactivation; or elle la ralentit.

3) Si un jet d'air ozonisé (provenant de l'ozoneur à effluves) est dirigé pendant quelques minutes directement sur une plaque photographique, l'impression produite est plus faible que celle à laquelle on pourrait s'attendre.

4) Plusieurs auteurs contestent une action directe de l'ozone sur la plaque photographique [26, p. 320].

Action d'un produit d'oxydation.

Cette hypothèse restant seule à envisager, nous avons cherché à la confirmer en effectuant l'expérience suivante: Nous avons tenté l'activation de papiers imprégnés d'huile de paraffine et de papiers graphités, protégés ainsi de l'action chimique de l'ozone. L'activité a été très faible dans le premier cas, nulle dans le second. Il semble donc que, pour que l'on observe une activation, il faut qu'il y ait réaction entre le papier et l'ozone. Rappelons que nous avons constaté que les substances qui s'activent le mieux sont des substances d'origine animale ou végétale pouvant présenter un caractère non saturé. Nous avons pu activer de l'huile d'olive, de l'huile d'arachide, de l'huile de lin ainsi que de l'amylène (C_5H_{10}), ce qui indique que le phénomène est lié à la présence de doubles liaisons. Nous en avons conclu qu'il était fort probable qu'il y ait, lors de l'action de l'ozone sur les corps à activer, *formation d'ozonides qui se décomposeraient ensuite sous l'action de l'humidité de l'air en mettant en liberté de l'eau oxygénée, suivant la réaction:*



L'eau oxygénée pourrait être la cause d'une action photographique. Dans ce cas, il faudrait admettre que des traces d'eau oxygénée suffisent pour qu'une action puisse être constatée. On observe en effet l'activation de certaines substances (p. ex. l'huile de paraffine) ne pouvant contenir que des traces d'un composé non saturé, ainsi que l'apparition de légères activations lors des expériences que nous avons effectuées dans l'azote et l'hydrogène imparfaitement purifiés. Signalons encore, à ce propos, qu'il nous a été impossible de mettre en évidence une variation systématique du

poids des papiers traités en fonction de la durée d'action des cellules, ceci en utilisant des échantillons de 0,6 gr. environ et effectuant les pesées à 0,1 gr. près, l'action de la cellule allant jusqu'à 8 heures.

Vérification de cette hypothèse.

A) Nous avons mis en évidence l'influence de l'humidité de l'air par l'expérience suivante. Nous avons partagé en deux parties A et B un papier activé au moyen d'une cellule semi-conductrice. Nous avons placé la partie A dans un dessiccateur, en présence de P_2O_5 , pendant 3 heures. Nous avons placé, pendant ce même temps, la partie B à quelque distance au-dessus d'un papier humide. Nous avons ensuite posé A et B côte à côte sur une même plaque photographique, pendant 24 heures. La photographie obtenue montre nettement que la désactivation est accélérée par la présence d'humidité. L'action du vide cathodique sur un papier activé s'explique donc fort bien; elle soustrait le papier à l'action de l'humidité de l'air.

Un papier humecté, traité par une cellule semi-conductrice, ne s'active qu'extrêmement peu. Il est probable que la présence d'eau empêche la formation d'ozonides ou provoque leur décomposition immédiate.

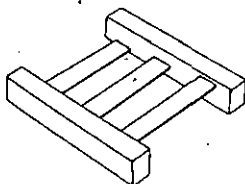


Fig. 5.

B) Action de l'eau oxygénée sur la plaque photographique. Nous avons constaté que quelques gouttes d'eau oxygénée 5%, placées à environ 5 mm. d'une plaque photographique, provoquent un noircissement très intense accompagné d'effets analogues à la solarisation.

Une feuille de papier imprégnée d'une solution diluée d'eau oxygénée (1 goutte de solution 5% dans environ 50 cc. d'eau), puis séchée pendant deux heures dans un dessiccateur à chlorure de calcium et que nous avons placée à 5 mm. d'une plaque photographique a produit une impression très intense. Un obstacle, représenté par la fig. 5; était placé entre le papier et la plaque. Il a porté une « ombre » sur la plaque (Photo N° 6). Nous pensons

que ce fait peut s'interpréter en attribuant l'action photographique à distance à une diffusion de l'eau oxygénée. Il est fort probable qu'on puisse admettre que la concentration des vapeurs d'eau oxygénée varie, de la surface du papier imprégné à la plaque photographique, d'une valeur c à zéro, (existence d'un gradient de concentration). L'obstacle définit une zone pour laquelle $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$, x désignant la distance d'un point de l'espace à la surface « active » et p représentant la pression partielle de l'eau oxygénée. Le problème est complexe, ses données sont incomplètes. On ne sait pas si la quantité d'eau oxygénée est suffisante pour qu'un régime permanent s'établisse dans la diffusion. D'autre part, il y a probablement lieu de faire intervenir, dans les équations, un terme tenant compte de la décomposition en fonction du temps des vapeurs d'eau oxygénée, réaction dont nous ne connaissons pas la cinétique. C'est pourquoi nous ne cherchons pas à donner d'interprétation mathématique du phénomène.

Effet Russel. Les constatations qui précèdent ont orienté nos recherches bibliographiques. Nous avons pu nous rendre compte que l'action de l'eau oxygénée sur la plaque photographique est connue depuis longtemps sous le nom d'effet RUSSEL [26, p. 131; 33]. D'après certains auteurs la quantité minimum d'eau oxygénée pouvant être décelée au moyen d'une plaque photographique est de 10^{-6} à 3×10^{-9} gr. RUSSEL a signalé que l'action photographique de l'eau oxygénée est semblable à celle de la lumière. Elle apparaît au développement. Elle se fait sentir à travers de minces couches de gélatine, de cellulose, mais ne traverse pas le verre, le mica [26, p. 317 à 318]. Elle donne lieu parfois à des phénomènes de solarisation.

D'après O. DONY-HÉNAULT [26, p. 320] l'ozone pur n'agit pas sur la plaque photographique (résultat confirmé par plusieurs auteurs). Il n'agit qu'en présence de certaines substances, quand il peut se former de l'eau oxygénée. Ces observations confirment, semble-t-il, l'interprétation que nous avons donnée de l'action photographique de corps « activés ».

Action de certaines substances sur la plaque photographique. COLSON, en 1896, avait constaté que des lames métalliques fraîchement nettoyées peuvent agir à distance sur la plaque photographique. RUSSEL a étudié ce phénomène. Il a remarqué que la plupart des métaux (à l'exception de l'or, du platine et du fer) présentent cette propriété. Il a observé qu'il en était de même pour certaines substances organiques: paille, bois, encres d'im-

primerie et les papiers de pâte de bois. Leur action traverse de la gutta-percha, du collodion, du celluloïde et toutes sortes de papiers, tandis qu'elle est arrêtée par le verre, le mica, des lames minérales. RUSSEL suppose qu'elle doit être attribuée à de l'eau oxygénée.

Rappelons que REBOUL^[24] a constaté que des métaux agissaient sur la plaque photographique, à une distance de 5 mm. et que des obstacles, interposés entre ces métaux et la plaque sensible, portaient une ombre nette (comme dans le cas de notre essai avec de l'eau oxygénée). Il a observé que cette action cessait dans le vide cathodique. Il conclut que ces métaux émettent un rayonnement photographiquement actif. Nous sommes persuadés qu'il s'agit d'une action d'eau oxygénée. On sait en effet que ce corps se forme dans l'oxydation, en présence d'humidité, de certaines substances, en particulier du zinc, magnésium, aluminium, étain, cuivre, plomb. La lumière solaire a une influence nettement favorable à cette production d'eau oxygénée [28, p. 385]. On comprend aisément que des métaux ne manifestent plus leur activité dans un vide cathodique, puisqu'ils sont ainsi soustraits à l'action de l'humidité.

Il nous paraît intéressant de signaler encore que J. BLAUS, P. CZERMAK et RUSSEL ont effectué des recherches concernant l'action photographique de certaines substances (papier, paille, coton, soie, plumes d'oiseau), ayant été soumises à l'action de la lumière solaire, principalement aux rayons violets et ultra-violets. Les phénomènes sont semblables à ceux que nous avons étudiés. RUSSEL pense qu'il faut attribuer l'action photographique à la formation d'eau oxygénée. Il signale que la farine, le sucre, la porcelaine et les métaux ne s'activent pas (ce qui correspond aux résultats que nous obtenons avec les cellules semi-conductrices).

Interprétation de certaines particularités des phénomènes étudiés.

Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus permettent d'interpréter certaines particularités que REBOUL ne pouvait expliquer. Nous avons déjà donné une interprétation de l'action du vide sur des papiers activés. Quant aux phénomènes de fatigue à l'activation, nous pensons qu'il faut les attribuer à la formation d'une couche protectrice superficielle constituée par les peroxydes se formant sous l'action de l'ozone (ou par les produits de décomposition de ces peroxydes). Cette couche pourrait empêcher l'action oxydante de se poursuivre. Cela peut expliquer que l'activité tende vers une limite avec le temps d'exposition sous une cellule semi-conductrice (voir fig. 2, p. 473). C'est à cela également qu'il est possible d'attribuer le fait que nous n'avons pas

constaté de variations sensibles du poids d'un papier au cours de son activation.

Nous avons vu que les endroits où des caractères ont été tracés à l'encre ou à l'aide de solutions, ne s'activent pas. C'est probablement parce que l'encre ou les sels forment une couche qui soustrait le papier à l'action de l'ozone. Il est possible également qu'il existe une action catalytique des sels sur la décomposition de l'eau oxygénée. (L'encre de Chine aurait une action anticatalytique.)

Le fait que les actions photographiques se font sentir à travers des pellicules de cellophane ne surprend pas quand on sait que ces pellicules sont facilement traversées par l'eau [37]. Nous avons d'ailleurs observé que, dans certains cas, pour des poses allant jusqu'à 8 heures, l'action à travers des pellicules de 0,03 mm. n'apparaissait pas.

Signalons encore que l'action de la lumière solaire et l'action du rayonnement de la lampe à mercure accélèrent fortement la désactivation, ce qui s'explique fort bien par le fait que l'eau oxygénée est rapidement détruite par une lumière vive et tout particulièrement par l'ultra-violet situé entre 2500 et 3000 Å.

Remarque au sujet de l'activation du papier. C. DORÉE a montré [34, 35] que l'action de l'ozone sur des fibres végétales (bois, jute) provoquait la formation d'ozonides qui sont décomposés par l'eau avec formation d'eau oxygénée. Il suppose que ces ozonides proviennent de l'oxydation de la cellulose. Il a observé également [36] que les produits d'oxydation par l'ozone du coton et de la soie viscosée provoquent, lorsqu'ils sont placés au contact d'une plaque photographique, un noircissement que l'auteur attribue à la formation d'eau oxygénée.

Les phénomènes d'activation du papier que nous avons observés ne peuvent être imputables à un ozonide de la cellulose, corps sans double liaison [32]. Nous pensons que l'activité du papier est due à la formation d'ozonides à partir d'une impureté, probablement la lignine qui, d'après CROSS et BEVAN contiendrait un groupe à double liaison. Cette manière de voir est appuyée par les faits suivants: 1) Nous n'avons pas pu activer des corps à caractère saturé et présentant les mêmes fonctions chimiques que la cellulose, à savoir: du saccharose, du maltose, de l'amidon. 2) Nous avons observé que le papier filtre pour gravimétrie (cellulose presque pure) produit une impression plus faible qu'un quelconque papier de journal.

Conclusions.

Les actions photographiques signalées par REBOUL ne sont pas dues à un rayonnement. Elles peuvent être expliquées de la façon suivante: De l'ozone se forme pendant le fonctionnement des cellules semi-conductrices, au voisinage de la grille. Cet ozone donne lieu à la formation d'ozonides à la surface des corps qu'on « active ». Ces ozonides sont ensuite décomposés en présence d'humidité en donnant naissance à de l'eau oxygénée qui agit sur la plaque photographique (Effet RUSSEL). Un grand nombre de faits confirment cette interprétation.

5. Mesures électrométriques.

Dispositif expérimental. Il est représenté par la fig. 6. La distance des plateaux C_1 et C_2 était maintenue, en général, à 1 cm. Le plateau C_1 était relié à un électromètre à quadrants ayant une sensibilité de 400 divisions pour 1 V. (distance de l'échelle 1,20 m.) avec l'aiguille chargée à -100 V. La capacité du condensateur et de l'électromètre réunis était de 42 cm.

Rappel et discussion des résultats de Reboul.

Afin de donner plus de clarté à notre exposé, nous procéderons de la manière suivante: Les résultats de REBOUL^[25] seront rappelés brièvement, immédiatement commentés et suivis de l'exposé de nos propres expériences.

REBOUL s'est proposé d'expliquer certaines anomalies diélectriques. A cet effet, il a admis que les diélectriques électrisés émettaient un rayonnement du domaine intermédiaire.

Première anomalie. REBOUL a électrisé négativement une lame de soufre. Il l'a placée sur le plateau C_1 d'une chambre à ionisation semblable à celle que nous avons utilisée et dessinée fig. 6. C_1 et C_2 étaient initialement au sol. Puis C_1 a été relié à l'électromètre et l'auteur a observé un « courant de charge » qui peut être représenté en fonction du temps par l'une des courbes 1, 2, 3 de la fig. 6, suivant la manière dont l'électrisation a été faite. REBOUL interprète ces résultats comme suit: Il y a superposition de deux phénomènes; 1) C_1 reçoit les charges que perd progressivement l'isolant. 2) L'isolant émet un rayonnement qui ionise le gaz environnant. Le diélectrique étant chargé négativement, par exemple, des ions positifs arrivent en C_1 , de sorte qu'à un moment donné il peut se produire une inversion de charge.

Remarquons que cette inversion peut être expliquée par la théorie de la polarisation, en appliquant le principe de la superposition des polarisations induites de BOLTZMANN-HOPKINSON [38, p. 189—192]. L'hypothèse de REBOUL n'explique pas pourquoi on obtient des courbes différentes suivant la manière dont l'électrisation a été faite. La théorie de BOLTZMANN l'explique.

Nous avons constaté à plusieurs reprises que des courbes semblables à celles indiquées par REBOUL pouvaient être observées après que le diélectrique ait été placé dans des champs alternés (c'est-à-dire polarisé plusieurs fois de suite en sens inverse).

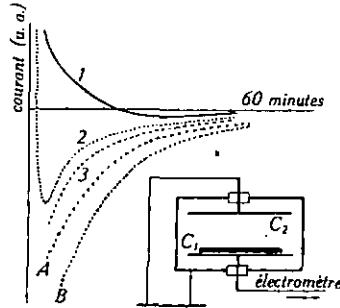


Fig. 6.

Deuxième anomalie. REBOUL a constaté que la « courbe de décharge » de la paraffine électrisée était la courbe A relevée fig. 6, lorsque C_2 était relié au sol. La courbe était B si C_2 était porté à un potentiel de -160 V. Ces deux courbes résultent d'une extrapolation assez grossière, nous semble-t-il, effectuée à partir de toute une série de mesures accomplies en établissant et supprimant plusieurs fois de suite la tension -160 V. [voir 25, p. 334]. REBOUL admet que, dans le cas représenté par la courbe B; il vient s'ajouter aux charges transmises à C_1 par le diélectrique (données par la courbe A), les charges apportées par le courant d'ionisation dû au rayonnement émis par ce diélectrique.

Nous pouvons appliquer à ce cas la théorie de BOLTZMANN: En simplifiant (nous ne tenons pas compte des variations du champ au cours des mesures), on a: Si P_0 désigne le champ auquel a été soumise la paraffine au moment de son électrisation, entre les temps 0 et T , et $P_0 + P_1$ le champ entre C_1 et C_2 , l'intensité de polarisation est

$$J = k(P_0 + P_1) + k P_0 \int_0^t \psi(\tau) d\tau + k P_1 \int_0^{t-T} \psi(\tau) d\tau$$

où τ est le temps compté vers le passé à partir de l'époque actuelle prise comme origine, T le temps à partir duquel on impose le champ $P_0 + P_1$.

Dans un cas $P_0 + P_1 = 0$ (courbe A), dans l'autre (courbe B) $P_0 + P_1 = -160$ V/cm. A un facteur constant près, le courant mesuré à l'électromètre est $i = -\frac{\partial J}{\partial t}$; i sera donc représenté en fonction du temps par deux courbes A et B distinctes. Cette interprétation explique pourquoi REBOUL ne peut mettre en évidence l'existence d'un courant de saturation qui serait atteint s'il existait une ionisation.

« *Etude directe du rayonnement* ». REBOUL a utilisé un dispositif à peu de chose près semblable à celui que représente la figure 7. La grille G doit éliminer les perturbations électrostatiques dues au diélectrique électrisé placé en L . Dans ces conditions,

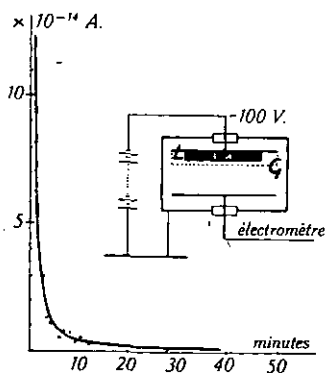


Fig. 7.

REBOUL a observé l'existence de courants d'ionisation exprimables en fonction du temps par des sommes d'exponentielles décroissantes. Il nous a paru probable que les courants observés soient dus à l'influence, à travers la grille, des variations de l'intensité de la polarisation résiduelle. On sait en effet qu'un grillage, aussi fin soit-il et aussi loin qu'on se place, ne peut être un écran électrostatique parfait [38, p. 118]. Il est à remarquer également que le diélectrique étudié est placé, sinon au contact, du moins *très près* de la grille (fraction de mm.), pour éviter une trop grande absorption du rayonnement qu'il émet. Nous avons effectué des expériences avec du papier, de l'ébonite, de la paraffine, de l'ambre, confirmant cette manière de voir et montrant qualitativement, l'inefficacité de la grille en tant qu'écran électrostatique. La grille utilisée était une toile de laiton à mailles carrées

formée de fils de 0,2 mm. de diamètre et de rapport vide/plein égal à environ 1/1.

a) Nous avons observé qu'un même diélectrique, électrisé ou polarisé toujours dans les mêmes conditions, peut donner à l'électromètre des courants tantôt positifs, tantôt négatifs. La fig. 7 montre que les courants fournis par une lame de paraffine « activée » à l'aide d'une cellule semi-conductrice sont de sens inverse de ceux qu'on observerait s'il existait une ionisation. b) Une lame de paraffine ayant été polarisée dans un champ de 100 V/cm., a été placée dans la chambre à ionisation comme l'indique la fig. 7. Les courants observés peuvent s'exprimer en fonction du temps par une somme d'exponentielles décroissantes (dépolarisation). En répétant l'expérience sans grille, on peut faire les mêmes constatations mais les courants sont environ 20 fois plus grands. Des expériences semblables ont été faites avec de l'ambre, de l'ébonite, donnant lieu aux mêmes considérations.

Conclusions:

a) L'hypothèse de REBOUL se trouve contredite par plusieurs de nos expériences.

b) Les anomalies signalées par REBOUL sont explicables en considérant que les diélectriques expérimentés présentent des résidus de polarisation.

c) L'influence de ces résidus peut se faire sentir à travers les mailles d'une grille métallique destinée à jouer le rôle d'écran électrostatique.

Institut de physique de l'Université de Neuchâtel.

Bibliographie.

- [¹] REBOUL, J. de Phys., VII, 4 (1933), p. 73.
- [²] REBOUL, J. de Phys., VI, 3 (1922), p. 342.
- [³] REBOUL, J. de Phys., VI, 7 (1926), p. 275.
- [⁴] REBOUL, DÉCHÈNE, JACQUESSON, J. de Phys., VI, 8 (1927), p. 199.
- [⁵] REBOUL, J. de Phys., VII, 2 (1931), p. 81.
- [⁶] DÉCHÈNE, J. de Phys., VII, 5 (1934), p. 553.
- [⁷] BODIN-REBOUL, C.R. 179 (1924), p. 37.
- [⁸] BODIN, Bull. Soc. française de Phys., Séance 1er mai 1925, p. 60.
- [⁹] DÉCHÈNE, « Contribution à l'étude des propriétés des substances semi-conductrices ». Thèse, Paris (1934).
- [¹⁰] BALINKIN, Phil. Mag., VII, 1 (1931), p. 315.
- [¹¹] WIEDEMANN, Zeitschr. für Elektrochem. (1895), p. 159.
- [¹²] HOFFMANN, Wied. Ann. LX (1897), p. 269.

- [¹³] E. LAIRD, Phys. Rev., **33** (1911), p. 512.
- [¹⁴] J. J. THOMSON, Proc. of Cambr. Phil. Soc., **10** (1899), p. 74.
- [¹⁵] J. J. THOMSON, Phil. Mag., **VI**, 48 (1924), p. 1.
- [¹⁶] J. J. THOMSON, Phil. Mag., **VI**, 49 (1925), p. 761.
- [¹⁷] J. J. THOMSON, Phil. Mag., **VII**, 2 (1926), p. 674.
- [¹⁸] DAUVILLIER, Phil. Mag., **VII**, 2 (1926), p. 1046.
- [¹⁹] HOLWECK, « De la lumière aux rayons X », Conf. rapports sur la Phys., Blanchard Paris (1927).
- [²⁰] E. LAIRD, Phys. Rev., **15** (1920), p. 393.
- [²¹] THIBAUD, « Les rayons X », Colin, Paris (1930).
- [²²] MAURICE CURIE, « Luminescence des corps solides », Conf. rapp. sur la Phys. Presses univ. de France, Paris (1934).
- [²³] GEIGER-SCHEELE, « Handbuch der Phys. », **XXIII** (1926), p. 549.
- [²⁴] REBOUL, C.R. **196** (1933), p. 1596.
- [²⁵] REBOUL, J. de Phys., **VII**, 5 (1934), p. 329.
- [²⁶] EDER, « Ausführliches Handb. der Photo. », I, 2e part. (3e éd.).
- [²⁷] « The adsorption of gases by solids ». General discussion of the Faraday Soc. (1932).
- [²⁸] PASCAL, « Traité de Chimie minérale », I.
- [²⁹] DAUVILLIER, J. de Phys., **VII**, 5 (1934), p. 184.
- [³⁰] MARX, « Handbuch der Radiologie », I, Leipzig (1920), p. 119.
- [³¹] REBOUL, J. de Phys., **VII**, 5 (1934), p. 287.
- [³²] CHAMPETIER, « Relations de constitution de la cellulose et des sucres », Act. scientifiques et industrielles, Paris (1933).
- [³³] CLERC, « La technique photographique », Montel, Paris (1934).
- [³⁴] DORÉE et M. CUNNINGAM, J. of Chem. Soc. **101**, 1 A (1912), p. 497.
- [³⁵] DORÉE et M. CUNNINGAM, J. of Chem. Soc. **103**, 1 (1913), p. 677.
- [³⁶] DORÉE, J. of Chem. Soc. **103**, 2 (1913), p. 1347.
- [³⁷] E. SCHWEIZER, Naturwiss. **21** (1933), p. 784.
- [³⁸] BOUASSE, « Cours de magnétisme et d'électricité », 3e part., Delagrave, Paris (1916).
-