

Le thorium et ses produits de désagrégation

Par May Sybil LESLIE

[Faculté des Sciences de Paris. — Laboratoire de M^{me} Curie.]

Après la découverte des propriétés radioactives des composés d'uranium, Mme Curie¹ et M. Schmidt² ont constaté indépendamment que les composés de thorium sont aussi caractérisés par les mêmes phénomènes. Plus tard les travaux de divers expérimentateurs, en particulier ceux de M. Rutherford³ et de M. Hahn⁴ ont démontré que cette activité est due, au moins en grande partie, à une série de produits de désagrégation du thorium. L'existence d'une activité propre au thorium lui-même, quoique très probable⁵, n'a pas été encore prouvée d'une façon directe.

Dans le but d'étudier la possibilité de l'existence d'autres corps inconnus liés à la famille du thorium, la manière dont se distribuent dans un traitement chimique, les différents produits, en particulier le mésothorium, et la proportion de l'activité totale qu'il faut attribuer à chaque membre de la famille donnant des particules α , j'ai entrepris les recherches suivantes.

Analyse radioactive de la thorite.

La première partie du travail consiste en une analyse radioactive qualitative de la thorite, silicate de thorium qui ne contient que très peu de radium et d'uranium.

50 grammes de minéral furent traités d'abord pour donner une idée approximative de la façon dont l'activité se distribue et pour indiquer sur quoi il faudrait porter l'attention dans le traitement d'une quantité plus considérable de matière. Le minéral s'attaqua complètement par l'acide chlorhydrique. Après élimination de la silice, la solution fut d'abord précipitée par l'hydrogène sulfuré pour en séparer la faible quantité de plomb et de cuivre que contient le minéral. La solution restante fut divisée en deux parties

dont l'une fut précipitée tout de suite par l'ammoniaque et l'autre, d'abord par l'acide oxalique et, après calcination du résidu et dissolution de nouveau dans de l'acide chlorhydrique, par l'ammoniaque. Ensuite les deux solutions ammoniacales furent séparément traitées par l'hydrogène sulfuré, puis par le carbonate d'ammonium. Enfin on obtint les alcalins en détruisant les sels ammoniacaux par l'eau régale. Tous les produits ainsi obtenus furent soumis à une nouvelle purification et les variations d'activité des différentes substances suivies pendant quelque temps après leur séparation.

On mesura les activités au moyen d'un électroscope Laborde se composant d'une cage fermée dans laquelle entre l'électrode isolée d'un condensateur. Cette électrode supporte une feuille d'aluminium. L'autre électrode, reliée au sol, est un plateau sur lequel on place la substance dont l'activité est à déterminer. On charge la feuille par une tige isolée qui glisse au travers de la cage de l'électroscope. La vitesse de décharge de la feuille, indiquée par la vitesse de sa chute, est observée dans un microscope muni d'un micromètre. Il faut toujours appliquer une correction pour la chute due à la faible activité de l'air ou à la perte de charge par les isolants. A titre de comparaison on emploie l'oxyde noir d'uranium.

Il serait trop long de donner ici tous les détails analytiques, mais on peut dire qu'en général les activités trouvées s'expliquent très bien par la présence de substances déjà connues. Cependant, à la fin des analyses, en purifiant les alcalins, on constata l'existence de très faibles quantités de substances insolubles dans les acides possédant une activité assez grande qui augmentait avec le temps. C'était pour se rendre mieux compte de ces activités que le traitement en grand fut entrepris.

Dans cette deuxième analyse la solution du minéral fut précipitée directement par l'ammoniaque, puis les hydrates furent redissous et reprécipités. Les deux solutions filtrées furent réunies et évaporées et les sels ammoniacaux détruits par l'eau régale. En dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu une partie resta

1. MME CURIE. *C. R.*, **126** (1898) 1101.

2. SCHMIDT. *Wied. Ann.*, **65** (1898) 141.

3. RUTHERFORD. *Phil. Mag.*, **49** (1900) 4 et 161; RUTHERFORD et SODDY. *Phil. Mag.*, **49** (1902) 370 et 569; *Journ. Chem. Soc.*, **84** (1902) 321 et 857.

4. HAHN. *Jahrb. der Rad. u. Elektr.*, **2** (1905) 255; *Berichte der Deut. Chem. Gesell.*, (1907) 1462; *Phys. Zeitschr.*, (1908) 246.

5. HAHN. *Berichte der Deut. Chem. Gesell.*, (1907) 5504.

insoluble. Elle consistait en 0,55 gr. d'une substance grisâtre d'une activité égale à vingt-six fois environ celle de l'oxyde noir d'uranium, le 20 juin 1910. Au bout de quinze jours elle tomba d'un peu plus de la moitié. Puis elle monta lentement, et le 25 mars 1911 elle atteignit plus du double de la valeur initiale. En outre, la substance produisit une émanation donnant une quantité considérable d'un dépôt actif ayant la période de celui de l'émanation du thorium. Le minimum de production de l'émanation correspondait au minimum d'activité de la substance.

La solution chlorhydrique fut reprécipitée par l'ammoniaque et, en chassant l'ammoniaque de la solution filtrée par ébullition, un petit dépôt insoluble, actif et émanant, fut de nouveau formé.

Les sulfures insolubles dans l'acide furent ensuite précipités, ainsi que les sulfures insolubles dans une solution alcaline. Les premiers étaient un peu actifs, mais il n'y en avait qu'une très petite quantité, les derniers étaient inactifs. Après élimination de l'hydrogène sulfuré la solution donna 58 grammes de précipité par le carbonate d'ammonium. L'activité était petite, mais après un an elle va encore en augmentant.

Une fraction seulement de la solution restante fut évaporée et les sels ammoniacaux chassés en partie par l'eau régale et en partie par calcination. Le résidu alcalin, étant hygroscopique, fut transformé en sulfate en calcinant avec de l'acide sulfurique. L'activité était petite au commencement, mais elle augmenta et huit mois après atteignit une valeur sept ou huit fois plus grande. L'autre partie de la solution fut reprécipitée plus tard par le carbonate d'ammonium, le précipité étant aussi actif. La solution filtrée fut traitée de la même manière que l'autre pour obtenir les sulfates des métaux alcalins. Les sulfates furent redissous dans l'eau. Une petite quantité de matières un peu actives resta insoluble. En évaporant la solution les alcalins restèrent tout à fait inactifs.

Il est probable que les petites quantités de matière très active et insoluble, trouvées au cours des deux analyses, sont de même nature. On a bien vu que la partie la plus grande, celle trouvée à la suite de la précipitation par l'ammoniaque, contenait une substance possédant les propriétés radioactives du thorium mais à un plus haut degré. Il faut donc que cette activité soit due à la présence de radiothorium, et puisque le radiothorium ne se sépare pas facilement du thorium et que l'activité trouvée monte graduellement, on peut en conclure que c'est le mésothorium que l'on a séparé et qu'il produit continuellement du radiothorium. Toutes les études que l'on a déjà faites sur les propriétés du mésothorium semblent indiquer qu'il se place parmi les alcalino-terreux. Hahn¹ a séparé son radiothorium en

1. HAHN. *Jahrb. der Rad. u. Elektr.*, (1905) 255.

premier lieu, des sulfates bruts obtenus dans un grand traitement de la thorianite où il avait été sans doute formé par le mésothorium dans les sulfates. Boltwood¹ trouva que les résidus de thorium X obtenus en précipitant le thorium par l'ammoniaque, évaporant la solution filtrée et calcinant le résidu, contenait du mésothorium et que ce dernier était aussi entraîné en précipitant le sulfate de baryum dans une solution de thorium. Le fait qu'il suit les sulfates des alcalino-terreux est aussi prouvé par quelques expériences décrites plus loin.

On peut donc supposer que la séparation dans les analyses de la thorite se soit faite de la manière suivante. En précipitant par l'ammoniaque, le mésothorium reste en solution, en partie seulement, à cause de la propriété entraînant du fer. Une grande quantité d'acide chlorhydrique avait été employée dans le traitement et l'acide sulfurique pourrait en être une impureté très probable. En concentrant la solution il y aurait une séparation des sulfates alcalino-terreux et avec eux le mésothorium. Sans doute il y aurait aussi du radium, mais dans le cas de la thorite, celui-ci n'existe qu'en très petite quantité. Comme on verra plus tard il n'y a pas 1 pour 100 d'uranium et il y a plus de 40 pour 100 de thorium dans le minéral traité. Ce précipité serait la substance grisâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique, obtenue en évaporant la solution ammoniacale, ainsi que les autres petites quantités de substances actives séparées plus tard. La chute initiale est due sans doute à la destruction du thorium X en excès. Le mésothorium qui a pu rester en solution s'est manifesté par la suite par les activités croissantes des carbonates et des alcalins.

Sur le mésothorium.

Comme on a déjà dit, les propriétés chimiques du mésothorium sont assez bien connues. M. Hahn² et M. Boltwood³ ont donné les premières indications sur la nature et les propriétés de ce corps et, dans une communication récente, M. Soddy⁴ émet l'opinion qu'il y a une véritable analogie chimique entre le mésothorium et le baryum. Il faut donc admettre que ce travail n'apporte rien de nouveau à cette question, mais qu'il constitue au moins une vérification des recherches déjà faites.

Différents produits des traitements de la thorite faits l'année précédente furent examinés pour avoir quelques renseignements sur la distribution du mésothorium parmi eux.

Méthode de mesure. — Pour examiner les acti-

1. BOLTWOOD. *Amer. Journ. of Sc.*, 24 (1907) 95.

2. HAHN. *Berichte*, (1907) 1462.

3. BOLTWOOD. *Amer. Journ. Sc.*, 24 (1907) 95.

4. SODDY. *Proc. Chem. Soc.*, (1910) 556.

vités des substances on se servit d'une méthode qui s'est montrée aussi très utile dans des expériences décrites plus tard. C'est la méthode donnée par MM. Mc Coy et Russ¹. La substance est finement pulvérisée dans un mortier avec de l'alcool, puis elle est étalée en couche très mince sur une plaque d'aluminium à l'aide d'un petit pinceau. La plaque est pesée avant et après et de l'activité de la plaque on peut calculer l'activité qui correspond à 1 gr de substance dans les mêmes conditions. La quantité de matière fut ordinairement de l'ordre de 5 mgr sur une surface de 28 cm². Les activités furent bien comparables quand le poids variait de 4 à 6 mgr ou même un peu en dehors de ces limites. Suivant MM. Mc Coy et Russ, l'activité trouvée pour des couches de thorium même plus épaisses que celles-ci donne la vraie activité. Pour des couches épaisses une correction est nécessaire pour tenir compte de l'effet de l'émanation dégagée. Il fut naturellement impossible d'obtenir des couches parfaitement uniformes, mais les parties épaisses semblèrent compenser les parties minces.

Comme avant, un électroscope Laborde fut employé pour mesurer les activités. L'espace d'air dans le condensateur au-dessus du plateau sur lequel on mettait la substance active avait 5 cm de hauteur.

La fuite de l'instrument fut toujours prise avant et souvent aussi après chaque mesure parce que dans un laboratoire de radioactivité des variations inattendues de l'activité de l'air ont quelquefois lieu. La fuite normale était à peu près d'une division et demie par minute et la plupart des activités mesurées se trouvèrent comprises entre 20 et 50 divisions par minute. Pour contrôler la constante de l'électroscope l'activité d'un disque d'oxyde noir d'uranium fut mesurée chaque fois que l'on employait l'électroscope. On faisait une correction pour rapporter toutes les activités à la même valeur pour l'uranium.

Cette valeur fut prise comme étant égale à 1,752 divisions de chute de la feuille par seconde. Supposons que, quand le disque avait cette valeur, une certaine substance eut une activité de 50 divisions de chute par gramme de matière en couche mince. Si un autre jour, lorsque le disque avait une valeur 1,700, une autre substance avait une activité de 60 divisions par seconde par gramme, pour que les activités fussent comparables, il fallait multiplier la dernière par le quotient de 1,752 par 1,700, c'est-à-dire par 1,05. On avait donc 50 et 61,8 pour les activités relatives des deux substances.

On a fait ordinairement dix mesures environ d'activité et pris la moyenne. Les mesures furent faites dans des conditions aussi comparables que possible, c'est-à-dire que la feuille était ramenée au milieu de l'échelle, chaque mesure commencée le même

temps après que l'électroscope avait été chargé, et qu'entre chaque mesure de la série l'électroscope restait toujours déchargé pendant le même temps pour toutes les séries.

Produits d'une attaque de la thorite par l'acide sulfurique. — Au moment de l'analyse de la thorite en solution chlorhydrique une attaque du minéral par l'acide sulfurique avait été faite, mais puisque le résidu, après extraction par l'eau froide retenait encore une partie considérable de l'activité, la méthode fut abandonnée. Après un an environ, le résidu et la solution provenant de cette attaque furent examinés.

Solution. — La solution fut chauffée et précipitée par l'acide oxalique et les oxalates furent transformés en hydrates par ébullition avec de la potasse, dissous dans l'acide nitrique, précipités trois fois par l'eau oxygénée et, pendant plusieurs jours, deux ou trois fois par jour par l'ammoniaque pour enlever le thorium X et pour laisser mourir le thorium A et ses produits. Deux plaques de l'oxyde préparées et mesurées de la façon qu'on vient de décrire, donnèrent 17,4 et 17,6 comme activités relatives initiales, atteignant 44,8 et 46,5.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles d'un échantillon d'oxyde de thorium pur préparé directement avec la solution de thorite. Le plomb fut enlevé par l'hydrogène sulfuré et les oxalates précipités et transformés en hydrates. La solution des hydrates dans l'acide azotique fut précipitée deux fois par l'eau oxygénée, l'oxyde préparé et l'activité mesurée comme avant. La première plaque, mesurée une heure et demie après la dernière précipitation donna une activité de 19,7 et la deuxième deux heures après 20,6. Les valeurs maxima furent 61 et 57, ce qui montre qu'il ne faut pas attacher trop d'importance aux valeurs finales comme mesures de la quantité de radiothorium présente, puisque la quantité d'émanation s'échappant de la couche est facilement affectée par des circonstances extérieures. Néanmoins on voit une différence bien nette entre l'activité de l'oxyde de thorium dans la solution obtenue en traitant le résidu des sulfates par l'eau, et celle de l'oxyde ordinaire, ce qui indique sans doute une absence de radiothorium dans le premier.

Un autre échantillon d'oxyde de thorium séparé de la solution quatre mois plus tard avait une activité de 16,7.

Résidu de sulfates insolubles et de silice. — Une plaque du résidu lui-même fut préparée. L'activité augmenta mais très lentement. Pendant quatre mois elle a varié de 54 à 56,5; 2 gr. seulement de ce résidu furent traités par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique dans une capsule de platine pour enlever la silice. Par extraction avec de l'eau froide et filtration on obtint un résidu de 0,5 gr. Pendant deux se-

¹ MM. Mc Coy et Russ. *Amer. Journ. Sc.*, (1906) 435.

maines l'activité tomba de 48 à 52, puis elle monta et, quatre mois après, avait une valeur de 49. La solution fut chauffée et additionnée d'acide oxalique, le peu de précipité formé fut filtré, transformé en hydrate en faisant bouillir avec de la potasse, filtré de nouveau, redissous et reprécipité deux fois par l'eau oxygénée. Après avoir été débarrassé du thorium X et du dépôt actif par des précipitations répétées par l'ammoniaque, trois plaques en furent préparées à différentes époques. Ces plaques ont donné des activités 50,8, 50,4, et 50,9 atteignant 98, 97 et 95,8. Ceci s'explique si une petite quantité de thorium laissée dans le résidu l'année précédente avait été maintenant extraite et avait été plus riche en radiothorium que l'oxyde en équilibre. On en pouvait conclure que du mésothorium était resté avec les sulfates insolubles et avait produit du radiothorium extrait ici avec le thorium.

Effet des précipitations par l'ammoniaque et par l'acide oxalique sur le mésothorium dans une solution contenant du thorium. —

Le thorium dans les hydrates et les oxalates séparés il y avait un an dans le petit traitement de la thoritite par l'acide chlorhydrique fut aussi examiné. Le thorium fut séparé par la méthode déjà décrite. Deux plaques du thorium des hydrates ont donné 19,7 et 20,8 atteignant 47,2 et 49,7 et les oxalates 19,7 et 21,8 atteignant 49,7 et 51,8. Pour toutes ces plaques la quantité de matière employée était un peu plus petite qu'à l'ordinaire, entre 5 et 4 mgr, de sorte que, en comparant avec les autres oxydes les activités relatives devraient être regardées comme encore un peu plus petites. On voit ainsi que dans la précipitation des oxalates et des hydrates, une certaine quantité de mésothorium avait été laissée en solution quoique la séparation fût sans doute moins effective que par les sulfates. Dans le cas des hydrates il y avait du fer qui a exercé probablement une action entraînant sur le mésothorium.

On peut voir ici encore une analogie avec les alcalino-terreux dont les hydrates sont solubles dans l'eau et les oxalates dans une solution acide.

Activités relatives des produits de désagrégation du thorium dans la thoritite.

Ce travail fut entrepris d'une part comme vérification quantitative de la conclusion à laquelle on était arrivé après l'analyse qualitative de la thoritite, c'est-à-dire qu'il n'y existe pas d'autres produits d'une activité notable sauf ceux déjà connus, d'autre part dans le but de chercher le nombre de groupes de particules α qu'il faut attribuer au thorium et à chacun de ces produits. Le thorium et l'uranium dans le minéral furent d'abord dosés.

Dosage de thorium. Suivant Moissan il est difficile

d'obtenir des résultats même comparables dans le dosage du thorium, et en effet, les valeurs obtenues par la première méthode employée varièrent entre des limites assez larges. Cette méthode est celle donnée par Hintz et Weber¹. 1 gr de minéral fut traité par l'acide chlorhydrique, évaporé à sec, le résidu chauffé quelques heures dans l'étuve à 150°, la solution évaporée, redissoute dans l'acide chlorhydrique étendu et la solution filtrée. Quelques gouttes de chlorure de cuivre furent ajoutées pour faciliter la précipitation par l'hydrogène sulfuré effectuée ensuite. Après filtration l'hydrogène sulfuré fut chassé par ébullition et la solution diluée à 200 cm³, chauffée et additionnée d'acide oxalique. Après vingt-quatre heures elle fut filtrée. Il faut laver le précipité à l'eau contenant un peu d'acide oxalique de sorte qu'un peu de ce dernier reste naturellement. Le précipité fut mis à digérer quelques heures au bain-marie avec 60 cm³ d'une solution d'oxalate d'ammonium saturée à froid. Puis la solution fut diluée à 500 cm³, abandonnée deux jours pour laisser déposer le cérium dissous et filtrée, le précipité étant lavé par une solution d'oxalate d'ammonium. La solution filtrée fut chauffée et 5 cm³ d'acide chlorhydrique ajoutés pour reprécipiter l'oxalate de thorium. Cette extraction par l'oxalate d'ammonium fut répétée jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de précipité par l'acide chlorhydrique. Après quelque temps les précipités par l'acide chlorhydrique furent filtrés et lavés avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique. Les oxalates furent ensuite calcinés et pesés. Les oxydes obtenus ne furent jamais parfaitement blancs.

Les valeurs trouvées par cette méthode ont été 56,4 pour 100, 40,4 pour 100, 42,2 pour 100, et 59,54 pour 100 d'oxyde de thorium.

On se servit ensuite d'une autre méthode qui prend moins de temps, donne des résultats plus concordants, et produit un oxyde plus pur, si on peut prendre la blancheur comme critérium de pureté. C'est la méthode de Benz pour la monazite, décrite par Treadwell². 10 cm³ d'une solution de minéral contenant 25 gr par litre fut additionnée d'un peu d'acide nitrique, chauffée, précipitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée, et l'hydrogène sulfuré chassé par ébullition. La solution chaude fut ensuite précipitée par l'acide oxalique contenant aussi un peu d'oxalate d'ammonium pour ne pas avoir la solution trop acide. Après un ou deux jours la solution fut filtrée et les oxalates transformés en hydrates, en faisant bouillir avec de la potasse, filtrés, lavés, et redissous dans l'acide nitrique; la solution fut neutralisée par l'ammoniaque, diluée à 500 cm³ par une solution de nitrate d'ammonium à 10 pour 100 et précipitée par 100 cm³

1. HINTZ et WEBER. *Zeitschr. für Anal. Chem.*, (1897) 27.

2. TREADWELL. *Lehrbuch der Analytischen Chemie*, vol II, p. 591.

d'une solution d'eau oxygénée à 2 ou 5 pour 100. Le précipité fut filtré, redissous dans de l'acide nitrique, reprécipité, calciné et pesé.

Cette méthode a donné 41,1 pour 100 et 40,2 pour 100. Comme nombre assez exact on a pris pour les expériences suivantes la valeur 41 pour 100.

Dosage de l'uranium. — Une détermination approximative lors de l'analyse qualitative du minéral, a montré qu'il y avait à peu près 1 pour 100 d'uranium dans le minéral, mais une détermination plus précise était naturellement désirable. Dans la première analyse le minéral fut dissous dans l'acide chlorhydrique comme à l'ordinaire et on a éprouvé beaucoup de difficulté en faisant la précipitation par l'hydrogène sulfuré. Le chlorure de cuivre ajouté ne facilita pas la filtration. Enfin, au lieu de filtrer, le tout fut oxydé par l'acide nitrique et précipité directement par l'acide oxalique. Les oxalates furent mis de côté au moins 24 heures avant de filtrer. La solution oxalique fut évaporée, puis chauffée avec un peu d'acide sulfurique concentré pour détruire les oxalates. En traitant par de l'eau, la plupart des sulfates alcalino-terreux restèrent insolubles et furent enlevés par filtration. La solution fut oxydée, précipitée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium; le fer fut ainsi précipité et l'uranium resta en solution. Il est ordinairement nécessaire de redissoudre le fer et de répéter la précipitation. La solution fut évaporée à sec et une partie des sels ammoniacaux chassée. Le résidu fut dissous dans de l'eau contenant un peu d'acide nitrique et la solution fut précipitée par l'ammoniaque. Le précipité fut redissous par l'acide nitrique, la solution évaporée à sec et l'azotate d'uranium extrait par l'éther. La solution éthérique fut évaporée à sec et le nitrate redissous dans l'acide azotique étendu, l'uranium fut reprécipité par l'ammoniaque, filtré, lavé avec de l'eau contenant un peu d'azotate d'ammonium, fortement calciné et pesé comme U_3O_8 .

Cette première analyse donna 0,51 pour 100 d'uranium métallique. Dans une autre détermination on trouve 0,75 pour 100; mais on évita une cause d'erreur qui avait pu exister dans la première. On trouva que probablement un peu de silice restait dans la solution parce que tout l'uranium ne pouvait pas être extrait par l'éther avant que la solution fût évaporée à sec avec de l'acide chlorhydrique et le résidu chauffé pendant quelque temps à 130°. Les oxalates obtenus furent transformés en hydrates, dissous et la recherche de l'uranium fut faite par le ferrocyanure de potasse: il n'y en avait pas. Une analyse fut encore faite où les sulfures furent précipités après addition d'un peu d'acide nitrique. Uranium égale 0,75 pour 100.

Activité totale du thorium dans le minéral. — Puisqu'une partie de l'émanation dans le minéral

s'échappe la mesure de l'activité du minéral ne donne pas la vraie valeur pour le thorium en équilibre, avec tous ses produits. Plusieurs méthodes furent essayées pour garder l'émanation jusqu'à ce que l'équilibre fût atteint, mais le moyen le plus efficace était le suivant. Le fond d'une petite cuvette plate en verre de 6 cm de diamètre intérieur et un demi-centimètre environ de hauteur fut couvert d'une couche mince de minéral de la façon décrite pour le mésothorium. Ensuite on la ferma complètement en mettant un couvercle en feuille d'étain maintenu par de la graisse aux bords de la cuvette. Le tout fut abandonné à lui-même pendant trois ou quatre jours puis l'activité de tout l'intérieur de la cuvette et du couvercle mesurée. Cette méthode fut aussi employée pour plusieurs autres produits émanants de thorium et il arriva très rarement qu'il y eut de l'activité sur le couvercle. On peut sans doute expliquer ce fait ainsi: il y a la pression atmosphérique à l'intérieur de la cuvette, l'émanation du thorium est un gaz lourd et il n'y a pas de courants d'air; donc, pendant sa courte vie, presque toute l'émanation reste au fond de la cuvette. Dans le même but une espèce de boîte en aluminium de 6 cm de diamètre fut aussi employée.

Quand on fait la mesure, il faut naturellement ôter le couvercle, et l'émanation s'échappe dans le condensateur, mais l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes et puisque le parcours des rayons α n'est pas plus petit que la hauteur du condensateur, l'ionisation produite par un atome de l'émanation dans l'air est sensiblement la même que celle produite par un atome de l'émanation attachée à la substance.

Divers échantillons de minéral donnèrent des résultats assez variables et on pensa que peut-être une séparation mécanique avait lieu dans l'alcool. Pour éviter cet inconvénient on employa la solution du minéral dont la teneur en thorium était connue. Elle fut évaporée à sec dans une des cuvettes et le résidu, qui était très hygroscopique, fut transformé en hydrate par la vapeur d'ammoniaque. La cuvette fut couverte de la feuille d'étain comme auparavant et l'activité mesurée après quelques jours. Les activités ainsi trouvées étaient toujours plus fortes que celles obtenues par des expériences sur le minéral même. Peut-être pour le dernier y a-t-il aussi absorption des rayons par la silice. Trois mesures ont donné pour l'activité relative 54,5, 56,0 et 55,6. Comme moyenne assez précise on peut prendre 55.

Il faut se rappeler qu'une partie de cette activité est due à l'uranium et à ses produits. Pour trouver cette activité on examina des minerais qui contiennent de l'uranium, mais qui ne contiennent pas de thorium. L'activité de deux minéraux, l'autunite du Tonkin et la chalcilite, dont la teneur en uranium était connue, se prêtèrent très bien à ces mesures.

Suivant les travaux de Mlle Gleditsch¹ le rapport du radium à l'uranium dans l'autunite est $2,6 \times 10^{-7}$ et dans la chalcopite $5,5 \times 10^{-7}$. La thorite est aussi un minéral dont l'âge et les conditions de formation sont tels que le rapport est probablement $5,5 \times 10^{-7}$. En tenant compte de ces considérations on trouve, pour l'activité relative de l'uranium et ses produits dans la thorite, 550 environ, ce qui donne 2,5 comme activité dans un gramme de minéral. Le reste, 52,5, est dû au thorium ; donc, puisqu'il y a 41 pour 100 d'oxyde de thorium dans le minéral, l'activité relative de l'oxyde de thorium en équilibre avec tous ses produits est 128.

Le thorium, dans la thorianite, fut aussi examiné et il sembla donner moins d'activité, entre 110 et 120 ; mais puisque le thorium n'était pas dosé dans la même solution que l'uranium et qu'un échantillon du minéral lui-même fut pris pour chercher l'activité, les résultats ne peuvent pas être regardés comme très exacts.

Oxyde de thorium + radiothorium. — Plusieurs expériences furent faites sans succès dans le but de séparer le radiothorium du thorium pour avoir une mesure directe de l'activité du thorium privé de ses produits de transformation.

Voici les méthodes essayées :

1. Précipitation répétée de fer dans une solution de thorium dans le carbonate d'ammonium.
2. Précipitation de sulfate de baryum dans une solution de thorium.
3. Précipitation fractionnée de thorium dans une solution dans le carbonate d'ammonium.
4. Ébullition d'une solution un peu acide de nitrate de thorium avec du noir animal.
5. Précipitation fractionnée de l'hydrate de thorium par ébullition d'une solution neutre de nitrate de thorium contenant une quantité considérable de nitrate d'ammonium.

On a trouvé indirectement l'activité de l'oxyde de thorium seul de la façon suivante :

Il faut d'abord se rappeler que dans les expériences sur le mésothorium on obtint deux oxydes, un plus riche et l'autre moins riche en radiothorium qu'un oxyde en équilibre qui fut aussi préparé pour comparaison à peu près trois mois avant. Les activités maxima furent alors mesurées à la manière déjà décrite. L'accroissement, dû à la formation de thorium X et de ses produits varia naturellement suivant la quantité de radiothorium. On peut donc calculer la quantité de radiothorium et l'activité constante qui reste. Sur l'activité initiale trouvée par expérience, il faut faire une petite correction à cause du thorium X formé pendant le temps, une heure et

demie environ, entre la préparation de l'oxyde et la première mesure.

Act. du Th O ₂ + Radio Th trouvée par expérience.	Act. corr.	Act. max. après 3 mois.	Accroissement total.
17,5	17,4	61	43,9
20	19,5	74	54,5
50,5	29,5	150	100,5

Radio Th seul.	Accroissement correspondant.	Accroissement par unité d'activité de Radio Th.
2,4	10,6	4,4
10	4,6	4,6
12,4	56,6	4,57
		} 4,52

Accroissement total.	Radio Th correspondant.	Valeurs calc. pour Th O ₂ .
43,9	9,7	17,1 - 9,7 = 7,4
54,5	12,0	19,5 - 12,0 = 7,5
100,5	22,2	29,5 - 22,2 = 7,3
		} 7,4

Il y a probablement une très petite quantité d'uranium présente aussi, de sorte qu'on peut donner la valeur 7 pour l'oxyde de thorium seul.

Par différence, la valeur pour le radiothorium est égale à $19,5 - 7,4 = 12,1$.

Deux autres plaques d'oxyde de thorium et de radiothorium ont donné 20,6 et 20 et trois plaques préparées avec le thorium de l'orthite 20,2, 19,8 et 20.

Thorium X + Emanation + Thorium (B + C). — On a essayé de mesurer l'ensemble de tous les autres produits directement dans le minéral en précipitant une certaine quantité de la solution trois fois avec de l'ammoniaque, évaporant la solution à sec et détruisant les sels ammoniacaux par l'eau régale ; mais dans les deux cas où cette méthode fut employée une quantité assez considérable d'activité constante se trouva présente aussi.

On essaya ensuite de mesurer le dépôt actif seul :

1. En évaporant une portion de la solution de minéral à sec, ajoutant de l'eau et évaporant de nouveau, et ainsi de suite pendant longtemps, pour chasser l'émanation pendant que le dépôt actif disparaissait. La plus grande diminution fut environ 25 pour 100 de l'activité totale.

2. En mettant successivement des morceaux de zinc dans la solution acide du minéral jusqu'à ce qu'ils ne fussent plus actifs. En évaporant à sec la

1. Mlle GLEDITSCH. *Le Radium*, 8 (1911) 256.

solution on eut 44,4 comme activité et le maximum, après plusieurs jours, ne fut que de 50,8, de sorte que probablement quelqu'autre substance active avait aussi été séparée.

5. En calcinant à plusieurs reprises à blanc par le chalumeau les différents produits pendant huit ou neuf heures. Le thorium A devrait être ainsi chassé et une partie peut-être du thorium B. La partie de thorium B restante devrait mourir à cause de l'absence de thorium A. Le maximum initial ne fut jamais atteint à nouveau après ce traitement, de sorte qu'il y avait probablement un peu de thorium X chassé aussi; mais la différence entre l'activité après calcination et l'activité maximum finale quelques jours plus tard fut ordinairement de 20 pour 100, ou même un peu plus.

Des expériences furent aussi faites pour mesurer le rapport entre l'activité du dépôt actif et celle de l'ensemble du thorium X et de l'émanation. Une solution des hydrates du minéral obtenus quelque temps avant fut employée pour ne pas avoir de radium avec le thorium X. La solution fut traitée trois fois avec du zinc puis précipitée par l'ammoniaque et filtrée. A cause de la propriété qu'a le zinc métallique¹ d'enlever le dépôt actif et aussi à cause du pouvoir entraînant du fer qui se trouve parmi les hydrates insolubles dans le minéral, on peut espérer avoir une solution ammoniacale de thorium X privé de dépôt actif. L'ammoniaque fut chassée, les sels ammoniacaux furent détruits par l'eau régale et la solution évaporée à sec sur un verre de montre. Les variations d'activité furent suivies à l'électroscope. La substance, sauf au moment où la mesure fut prise, fut couverte de la feuille d'étain pour retenir toute l'activité induite. L'activité monta d'abord par suite de la formation de thorium B et C, puis elle tomba suivant la période du thorium X. En extrapolant la montée de la courbe on obtint la valeur initiale pour le thorium X avec l'émanation et en extrapolant la chute on obtint la valeur initiale du thorium X et de l'émanation en équilibre avec son activité induite. Ainsi on a trouvé que 25 à 30 pour 100 de cette dernière valeur se compose de l'activité du thorium (B + C).

Ces résultats s'accordent avec les conclusions tirées par Bronson² et aussi par Geiger et Marsden⁵ que l'émanation du thorium a quatre particules α et que, par conséquent, l'activité du thorium avec l'émanation est au moins deux fois celle du dépôt actif.

Puisque la hauteur du condensateur au-dessus de la substance à mesurer est 5 cm, on peut regarder le parcours de toutes les particules α du thorium X, de l'émanation et du dépôt actif comme égal à 5 cm.

Le parcours des particules α du radiothorium est 5,9 cm. Si on prend la valeur pour l'activité du radiothorium égale à 12, et si on considère que l'émanation donne quatre particules α , l'activité de tous les produits après le radiothorium devrait être $\frac{12 \times 5 \times 7}{5,9} = 107,7$.

La valeur pour l'oxyde de thorium + le radiothorium = 19,5.

Donc l'activité totale est $19,5 + 107,7 = 127$ qui est en bon accord avec la valeur expérimentale 128.

Si on écrit les différentes valeurs pour l'activité des substances dans l'électroscope employé, on a : thorium 5,5 pour 100; radiothorium 9,4 pour 100; thorium X 12,2 pour 100; émanation 48,6 pour 100; thorium B 12,2 pour 100; thorium A 12,2 pour 100.

Il faut conclure de ces résultats que le parcours des rayons α de thorium seul est très petit, de l'ordre de 2 cm; ce qui est assez probable si on tient compte de sa longue vie.

Sur la période du radiothorium.

On a dû remarquer que, dans le calcul de l'activité due au thorium seul, la valeur donnée pour l'activité maximum de l'oxyde de thorium ordinaire est 74, tandis que celle donnée pour l'oxyde dans le minéral est 128. Évidemment, il y a ici un désaccord curieux qui, pourvu que les résultats soient corrects, a une des deux explications suivantes. Ou il y a vraiment

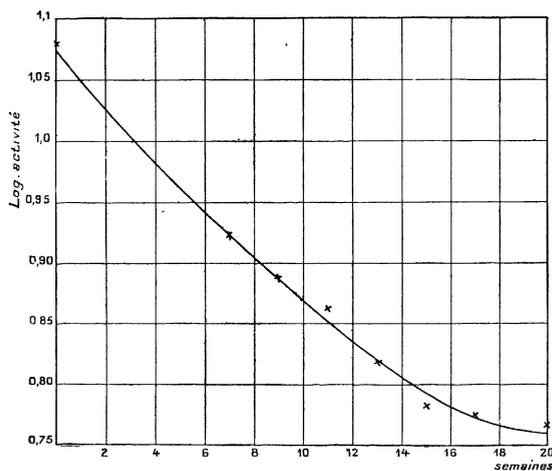


Fig. 1.

quelque corps actif inconnu dans la thorite, ou, le mésothorium ayant été complètement enlevé de l'oxyde, le radiothorium disparaît beaucoup plus rapidement que l'on n'a cru jusqu'ici. Ce dernier point de vue semble être confirmé par les valeurs maxima trouvées pour l'oxyde de thorium différentes époques après sa préparation. Si on examine le

1. VON LERCH. *Wiene Berichte*, 444 (1905) 555.

2. BRONSON. *Phil. Mag.*, 18 (1908) 291.

5. GEIGER et MARSDEN. *Phys. Zeitschr.*, (1910) 7.

tableau suivant, on verra que le radiothorium disparaît avec une vitesse qui indique, au commencement, une période de trois ou quatre mois. La courbe des logarithmes n'est pas une ligne droite; ceci est dû, sans doute, à la nouvelle formation de mésothorium. Les deux oxydes, plus ou moins riches en thorium, montrent aussi une chute semblable de leur activité. Les chiffres dans la colonne pour le radiothorium sont obtenus par soustraction de 7, activité de l'oxyde seul sans produits, de l'activité totale.

Période après préparation.	Act. totale.	Act. du Radio Th + produits	Log. d'act.
0	128	121	2,0828
7 semaines . .	91	84	1,9243
9 —	84	77	1,8865
11 —	80	75	1,8653
15 —	75	66	1,8195
16 —	67,5	60,5	1,7818
17 —	66,5	59,5	1,7745
20 —	65,5	58,5	1,7672

Il faut prendre ces valeurs comme étant seulement approximatives. Je me propose d'en faire une étude plus complète en prenant des échantillons beaucoup plus grands.

Jusqu'à maintenant on a signalé le radiothorium comme ayant une période de deux ans, mais il est possible que dans toutes les expériences faites à ce sujet il y ait eu du mésothorium présent. M. Blanc¹ fit des déterminations très soignées en utilisant un produit de radiothorium extrait des sédiments d'Échaillon, mais il l'employa à l'état d'hydrates contenant du fer et il est bien possible que le fer ait entraîné une partie du mésothorium dans le sédiment. Il est à remarquer qu'il dit que quand il commença ses mesures, après avoir gardé la substance pendant six mois, l'activité tomba plus rapidement pendant le premier mois et demi que plus tard. Pour calculer la constante il n'a pas employé ces premières mesures.

1. BLANC. *Phys. Zeitschr.*, (1907) 521.

Dans le cas de l'oxyde de thorium employé ici le mésothorium n'avait pas beaucoup de raison de rester. Les solutions précipitées par l'ammoniaque furent très diluées, environ 1 décigramme dans 150 ou 200 cm³ et les précipitations furent répétées un assez grand nombre de fois. En outre, le thorium ne contenait pas de fer et lui-même n'a pas beaucoup de pouvoir entraînant.

Conclusions.

1. La thorie contient du thorium et ses produits de transformations radioactives, et en petite quantité de l'uranium et ses produits aussi, mais pas d'autres corps actifs.

2. Le mésothorium est retenu par des sulfates insolubles, mais probablement incomplètement dans un premier traitement, autrement l'activité du thorium dans la solution obtenue par lavage du résidu de sulfates par l'eau et mesurée un an après le traitement aurait été plus petite. Par des précipitations répétées par l'ammoniaque d'un sel de thorium tout le mésothorium est probablement mis en solution.

Il est précipité en partie avec les carbonates des alcalino-terreux, et avec les oxalates en solution acide, et il est entraîné par l'hydrate de fer.

3. Les activités relatives trouvées pour les différents produits du thorium en équilibre s'accordent avec la théorie que l'émanation donne quatre particules α .

4. Le thorium a une activité propre à lui-même mais très petite, indiquant un groupe de particules α de petit parcours, peut-être un peu plus de deux cms.

5. Le radiothorium a une période de quelques mois seulement et un parcours de deux cms.

Je désire exprimer ma très vive reconnaissance à Mme Curie pour le bienveillant accueil qu'elle m'a fait dans son laboratoire. De même je remercie bien sincèrement Mme Curie et M. Debierne pour les bons conseils qu'ils ont bien voulu me donner au cours de ce travail.

[Manuscrit reçu le 1^{er} août 1911.]