

qui correspond exactement à la plus intense des raies de la deuxième série secondaire de Na, et qui est d'ailleurs assez voisin de λ_b pour qu'on puisse attribuer l'écart aux erreurs de mesures.

Les autres sels alcalins donnent des résultats du même ordre. Avec KCl et K^2SO^4 , on obtient pour le coefficient b des valeurs très sensiblement égales (12900, 12810) qui donnent pour λ la valeur moyenne

$$0^{\mu},566,$$

très voisine de celle qui correspond au doublet particulièrement intense

$$0^{\mu},578-0^{\mu},580.$$

Avec LiCl, b présente, à températures constantes, deux valeurs nettement distinctes. Au-dessous de 320° ,

$$b = 10070, \quad \lambda = 0^{\mu},717,$$

et au-dessus de 380° ,

$$b = 14690, \quad \lambda = 0^{\mu},491.$$

Les deux λ ainsi calculés pourraient, à l'ordre de précision des mesures, être confondus avec ceux qui correspondent aux deux raies les plus intenses du spectre d'arc de Li

$$0^{\mu},671 \quad \text{et} \quad 0^{\mu},460.$$

Ces coïncidences, qui peuvent d'ailleurs être fortuites, m'ont paru assez curieuses pour être signalées. Il resterait au surplus à expliquer comment l'absorption d'une radiation déterminée peut libérer complètement un électron alors que l'émission de cette radiation correspond seulement au passage de l'électron d'une trajectoire sur une autre de rayon plus petit.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de radium dans les minéraux d'urane qui contiennent du tantale, du niobium et du titane.* Note (1) de M^{me} PIERRE CURIE.

Quelques méthodes de dosage de radium dans les minéraux ayant été décrites récemment par divers auteurs, je pense qu'il est utile d'indiquer la méthode que je fais appliquer depuis plusieurs années à l'Institut du Radium avec des résultats très satisfaisants.

(1) Séance du 12 janvier 1925.

Pour doser le radium par l'émanation dégagée, il est nécessaire d'opérer sur un liquide, obtenu soit par fusion, soit par dissolution, et dans ce dernier cas, il faut dissoudre soit la totalité de l'échantillon, soit la partie qui contient le radium.

Voici comment on peut obtenir la dissolution de la partie utile pour des minéraux comme ceux de Madagascar (betafite, euxénite) contenant les acides tantalique, niobique et titanique.

Le minéral finement pulvérisé (1^{e}) est additionné de sulfate de baryum ($0^{\text{e}}, 2$), destiné à entraîner le radium. On réalise un mélange intime et on traite la matière par fusion avec 6 à 8 $^{\text{e}}$ de bisulfate de potassium dans une capsule de platine. Quand la matière fondue paraît limpide, on laisse refroidir, on reprend par l'eau chaude et on filtre. La solution contient l'urane et le fer, les acides rares forment un précipité blanc hydraté qui contient le sulfate de baryum radifère. Le précipité lavé humide détaché du filtre est traité dans une capsule de platine par l'acide fluorhydrique dilué; les acides rares se dissolvent très facilement, laissant le sulfate de baryum; cependant un peu de radium passe quelquefois en solution.

C'est pourquoi, après avoir séparé le liquide, il est nécessaire d'y ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique ainsi que la solution de $0^{\text{e}}, 2$ de chlorure de baryum; on détermine ainsi la formation d'un précipité de sulfate qui entraîne le radium passé en dissolution. Ce deuxième sulfate, beaucoup moins riche en radium que le premier, contient, en général, tout le radium qui reste à recueillir. Le précipité de sulfate de baryum radifère est transformé en carbonate par ébullition avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Le carbonate lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu; la dissolution réduite à 1 cm^3 de volume est introduite dans un barboteur et le dosage par dégagement de radon est fait suivant la méthode que j'ai décrite en détail dans des publications antérieures (1) et qui consiste à laisser accumuler le radon pendant un temps déterminé et à le transporter dans une chambre d'ionisation à l'aide d'un courant d'air qui traverse la solution froide; on fait ensuite la mesure du courant de saturation produit par le radon en équilibre avec son dépôt actif.

Le résidu de l'attaque au bisulfate est, en général, inactif; s'il n'en était pas ainsi, il conviendrait de le traiter à nouveau. Le résidu de l'évaporation de la solution fluorhydrique doit être inactif également. La substance radioactive, dont la présence dans ces résidus est la plus probable, est le

(1) M^{me} CURIE, *Le Radium*, t. 7, 1910, p. 65; *Traité de radioactivité*, Paris, 1910.

protactinium, mais on peut prévoir que son activité ne dépasse pas 1 pour 100 de celle du minerai, et d'autre part la précision de la méthode peut être évaluée à cette même valeur. Enfin, le carbonate de baryum radifère doit être complètement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, et s'il n'en était pas ainsi, le résidu insoluble doit être inactif.

Dans quelques essais, le précipité hydraté résultant de la reprise par l'eau après l'attaque au bisulfate avait été séché et mis en fusion avec de la potasse dans une capsule d'argent, afin de déterminer la formation de sels de potassium solubles dans l'eau et pouvant être séparés du sulfate de baryum radifère; celui-ci était ensuite transformé en carbonate. Dans certains cas cette suite d'opérations avait lieu d'une manière tout à fait satisfaisante; dans d'autres cas on ne pouvait réussir à obtenir ainsi la transformation en carbonate, de sorte que cette méthode a été abandonnée et le traitement par la potasse a été remplacé par celui à l'acide fluorhydrique dilué dont les résultats se sont montrés d'une régularité parfaite.

La méthode ci-dessus décrite fait partie de celles qui procèdent par extraction du radium de son minerai avant le dosage (type *a*). Pour certains minéraux cette opération est très facile. Ainsi dans le cas d'autunites très pures, on peut traiter un gramme du minerai par l'acide chlorhydrique étendu et introduire dans un barboteur la solution limpide qui contient le radium avec l'uranium; le plus souvent cependant on aura un résidu siliceux actif qu'il conviendra d'additionner de baryum et de traiter par une solution bouillante de carbonate de sodium afin d'obtenir le carbonate de baryum radifère.

Les méthodes de ce type peuvent paraître moins avantageuses que celles qui ont recours seulement à des attaques successives dans un même récipient à l'aide d'agents tels que l'acide sulfurique ou le bisulfate en fusion (type *b*); on dégage ainsi chaque fois le radon accumulé et on le transporte dans une chambre d'ionisation.

Je crois cependant qu'en règle générale la méthode d'extraction de baryum radifère est plus sûre, car elle permet le contrôle des résidus inattaqués. Elle offre aussi des facilités pour le dosage sur le même échantillon d'autres constituants du minerai tels que l'uranium ou le thorium. Comme on opère avec de petites quantités de matière (le plus souvent 1 à 2^g), les opérations chimiques sont faites rapidement; quand l'habitude de la technique est prise, l'analyse ne demande pas un temps considérable. Elle permet de déterminer facilement à la précision de 1 pour 100 les teneurs de 10^{-6} à 10^{-8} g de radium par gramme de minerai, et avec une précision

moindre les teneurs entre 10^{-8} et 10^{-9} g. Pour des teneurs plus faibles encore il devient nécessaire d'employer des quantités plus fortes de minerai, ce qui entraîne une augmentation du volume des solutions; la méthode de dégagement de radon par ébullition de celles-ci devient alors préférable à celle de barbotage à froid.

Les opérations du type *b* me paraissent pouvoir être d'une application utile pour un dosage sommaire de nombreux échantillons d'une même espèce de minerai pour lequel le mode opératoire a été étudié. Mais il semble prématuré de leur accorder pleine confiance pour des dosages de radium dans des minerais variés, dont les conditions d'attaque ne sont pas les mêmes dans chaque cas et dont certaines portions peuvent être très réfractaires.

CHIMIE MINÉRALE. — *L'évolution de l'hydrate de sesquioxyde de nickel au sein de l'eau*. Note de M^{lle} SUZANNE VEIL, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons étudié, dans une précédente recherche, l'évolution magnétique de l'hydroxyde nickелеux au sein de l'eau chaude (¹). Quand on impose à l'hydroxyde nickелеux une série de traitements à l'eau chaude, son coefficient d'aimantation ne cesse de décroître, depuis la valeur qu'il prend, alors qu'il a été simplement précipité à froid (hydroxyde ordinaire). L'oxyde calciné correspondant subit une évolution différente. L'hydroxyde ordinaire est, à poids égal de métal, plus magnétique que son oxyde, suivant une loi jusqu'ici générale pour les hydroxydes paramagnétiques. Puis, au cours des traitements à l'eau chaude, les propriétés magnétiques des oxydes ultérieurement calcinés manifestent une exaltation très marquée, suivie d'une décroissance.

On pouvait se proposer l'examen magnétique d'un autre hydroxyde, correspondant à une autre valeur de la valence du métal, afin de déterminer l'influence de la valence sur les phénomènes d'évolution.

A cette fin, de l'hydrate de sesquioxyde de nickel a été préparé en précipitant un sel de nickel par de l'hypochlorite de sodium. Selon la technique habituelle, le précipité a été lavé par décantation et desséché sur l'acide sulfurique. Les traitements à l'eau chaude ont été effectués en tubes scellés, chauffés au bain d'huile.

(¹) S. VEIL, *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 842.