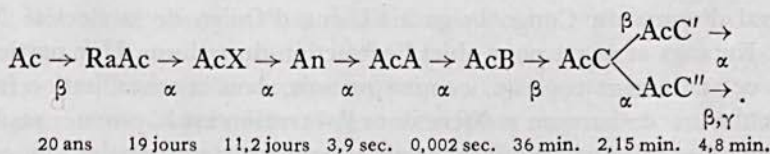


SUR L'ACTINIUM*

Je me propose de décrire ici les résultats obtenus dans des travaux portant sur plusieurs années et ayant pour objet la préparation des produits actinifères aussi concentrés que possible. Ces travaux ont été effectués en partie dans mon Laboratoire, en partie dans un local appartenant à une Usine de Radium et généreusement mis à ma disposition par le regretté Armet-de-Lisle, propriétaire de l'Usine. Ils ont nécessité le concours de plusieurs collaborateurs parmi lesquels je remercie particulièrement M. Kerromès pour les services qu'il a rendus en s'occupant du traitement à l'usine et d'essais au Laboratoire, Mlle Chamié pour les essais qu'elle a faits avec M. Kerromès sur le comportement de Mth 2 utilisé comme indicateur par rapport à Ac, et M. Reymond pour le soin avec lequel il a effectué la précipitation fractionnée du lanthane et de l'actinium par l'acide oxalique. Je remercie également Mme Irène Curie pour son concours dans l'organisation des mesures.

Nature du problème. — L'actinium se trouve dans les minéraux d'urane et appartient au groupe des terres rares, sa préparation est donc rendue difficile du fait de ses propriétés chimiques. A cette difficulté d'ordre général, vient s'en ajouter une autre tenant à l'évolution radioactive de cette substance. En effet, l'actinium ne donne pas lui-même de rayonnement ionisant appréciable et manifeste sa présence par le rayonnement dû à ses dérivés, dont voici la succession avec l'indication de la nature de la transformation et de la période.



Conformément à cette évolution, le rayonnement α et le rayonnement $\beta + \gamma$ des produits contenant l'actinium varient d'une manière complexe pendant un

* [Mme Pierre Curie, *J. Chim. Phys.*, 27, 1 (1930) — ed.].

temps assez long. C'est seulement après trois mois environ qu'est atteint, avec une grande approximation, un état de régime entre l'actinium et ses deux premiers dérivés, le radioactinium et l'actinium X, dont chacun se trouve alors présent en quantité proportionnelle à celle de l'actinium. Le dérivé suivant l'actinon ou émanation d'actinium, étant gazeux et pouvant s'échapper de la matière, ne participe pas, en général, à l'état de régime, et il en est de même des dérivés consécutifs qui forment, dans leur ensemble, le *dépôt actif* de l'actinon. Si cependant, la substance contenant l'actinium en équilibre de régime avec RaAc et AcX est enfermée en vase clos, 3 heures environ suffisent pour que le régime s'étende à l'ensemble est que les quantités d'actinon et des dérivés deviennent proportionnelles à la quantité d'actinium. Dans cet état, le rayonnement de chaque dérivé peut servir à mesurer la quantité d'actinium présente.

Dans des produits qui n'ont pas atteint l'état de régime, chacun des dérivés peut se trouver, soit en excès, soit en défaut, par rapport à la proportion normale, d'où possibilité d'erreurs graves dans les mesures qui ont pour objet de suivre la concentration de l'actinium. C'est cependant celle-ci qui a une importance primordiale, car cette substance mère à vie longue est une source de production pour les dérivés dont l'existence est relativement fugitive.

Dans le travail présent, j'ai été guidée par les connaissances antérieures sur la chimie de l'actinium, en premier lieu, les travaux fondamentaux de A. Debierne à qui on doit la découverte de l'actinium et une série de recherches étendues sur les propriétés chimiques et physiques de cette substance et de ses dérivés¹. D'autres indications utiles ont été fournies par la relation d'isotopie admise entre Ac et Mth 2 et le travail récent de D.-K. Yovanovitch sur les propriétés chimiques de Mth 2². Cependant, le comportement de l'actinium restant encore incertain sur bien des points, malgré les travaux cités et ceux d'autres auteurs, il a paru utile d'admettre comme règle générale, que toute opération serait contrôlée par des mesures faites à l'état de régime et qu'aucun produit ne serait éliminé avant ce contrôle. L'obligation ainsi imposée à la marche des opérations a eu pour effet d'y apporter des retards; par contre, il en est résulté un grand avantage au point de vue de la précision des résultats.

Matière soumise au traitement. — Cette matière provenait d'un traitement de minerai d'urane du Congo belge à l'Usine d'Oolen de la Société Minière du Haut-Katanga et ayant pour objet l'extraction du radium. Une partie essentielle de ce traitement consiste, comme on sait, dans la cristallisation fractionnée du chlorure de baryum radifère dont l'obtention est le premier stade de la fabrication. Ce chlorure contient comme impuretés principales du calcium, du fer et des terres rares qui s'accumulent dans les portions de queue (fraction

¹ A. Debierne, *Comptes Rendus*, plusieurs notes de 1899 à 1904.

² D.-K. Yovanovitch, *Thèse de Doctorat*, Paris 1925.

la plus soluble), alors que le radium se concentre à la tête (fraction la moins soluble). Grâce à l'obligeance de la Société Minière à laquelle j'adresse ici mes remerciements, j'ai pu disposer de 22 kilogrammes de chlorure formant la queue de fractionnement et présentant une activité très supérieure à celle de l'urane (environ 300 fois). Cette matière contenait très peu de radium, et l'activité était due d'une part à l'ionium, d'autre part aux dérivés d'actinium. Les substances à extraire étaient l'ionium et l'actinium. L'ionium étant un isotope du thorium ne peut être obtenu qu'à l'état de mélange avec celui-ci.

Description générale du traitement. — Le traitement, dans son ensemble, a présenté de nombreuses complications, parce que les opérations chimiques choisies se sont fréquemment montrées incomplètes et ont dû être reprises, soit totalement, soit partiellement. J'indiquerai d'abord la marche des opérations dans leurs lignes générales, et je donnerai ensuite quelques détails sur les opérations particulières.

La matière a été dissoute dans l'eau, et la solution, rendue acide par addition de HCl, a été précipitée par H_2S . Cette opération a pour but de séparer le plomb, le cuivre, le bismuth, etc. La solution privée de H_2S par barbotage d'air et peroxydée par le brome a été traitée par AzH_3 pour séparer le baryum et le calcium. Les hydrates précipités ont été repris par l'acide fluorhydrique étendu, qui redissout le fer. Les fluorures insolubles ont été traités par une solution bouillante de NaOH et Na_2CO_3 pour être transformés en carbonates; ceux-ci ont été dissous dans HCl étendu, la solution devant contenir le thorium-ionium et les terres rares.

Pour séparer l'ionium-thorium, on a utilisé d'abord la méthode qui consiste à neutraliser la solution et à y ajouter à chaud une solution d'hyposulfite de Na. Le thorium a été précipité avec l'ionium; les terres rares restant en solution ont été ensuite précipitées par AzH_3 et les hydrates transformés en oxalates ont été traités par une solution bouillante d'oxalate d'ammonium. Les oxalates insolubles ainsi purifiés ont été transformés en oxydes par calcination; ils contenaient l'actinium dans un mélange de terres cériques: Ce, La, Nd, Pr. La séparation du Ce a eu lieu en traitant la solution nitrique de ces oxydes par une solution de $KMnO_4$ et de Na_2CO_3 ; le cérium précipite à l'état cérique en même temps que Mn, et dans la solution restante on précipite à nouveau les terres rares à l'état d'oxalates que l'on transforme en oxydes par calcination.

Parmi les éléments de terres cériques, le lanthane est le plus basique, et il était à présumer, d'après les travaux antérieurs, que l'actinium est encore plus basique que le lanthane. J'ai appliqué au mélange la méthode de fractionnement des nitrates doubles de terres et d'ammonium en solution nitrique, qui permet d'éliminer le lanthane dans la fraction la moins soluble. Conformément aux prévisions, l'actinium a accompagné le lanthane dans cette opération.

Il restait à concentrer l'actinium dans le lanthane par un fractionnement convenable. La continuation du fractionnement des nitrates ammoniacaux ne paraissant pas favorable, on a adopté, après divers essais, un mode de précipitation fractionnée par l'acide oxalique en solution nitrique. Ce procédé a permis de réaliser une concentration très efficace de l'actinium et le progrès de l'opération a été limité uniquement par la quantité de matière disponible.

Conditions et efficacité des opérations. — Il est utile de dire comment se présentent les diverses opérations décrites ci-dessus. Nous les examinerons successivement.

Les sulfures précipités par H^2S étaient en petite quantité; leur activité peu importante était attribuable au polonium provenant de RaD .

La précipitation des hydrates par AzH^3 n'est pas toujours absolument complète, et il convient de contrôler ce point. Dans la solution ainsi précipitée, puis rendue acide par HCl et privée de la majeure partie de $BaCl^2$ par cristallisation, le baryum restant et le calcium ont été précipités à l'état de carbonates. De la solution de chlorure de baryum éliminé par cristallisation, on a obtenu 2 grammes d'oxalates de Th et de terres rares, et de la solution des carbonates alcalino-terreux, 11 grammes de précipité d'hydrates. Ces matières étaient toutes deux très actives. Il est possible que leur présence dans la solution ammoniacale soit liée à la carbonatation de celle-ci qu'on ne peut pas toujours éviter.

La séparation du fer et du groupe $Th +$ terres rares n'est pas complète, soit qu'on la fasse, comme il a été expliqué ci-dessus, en reprenant les hydrates par l'acide fluorhydrique étendu, soit qu'on précipite par l'acide oxalique la solution des hydrates dans l'acide chlorhydrique étendu. Dans les deux cas, la solution qui contient le fer, conserve aussi des matières actives; cela s'explique facilement pour l'actinium dont l'oxalate est certainement un peu soluble, comme celui de lanthane, en solution acide; il doit en être de même du fluorure, point qui n'a pas été directement étudié. Il est bon, en tous cas, de précipiter par AzH^3 la solution de fer, et de conserver les hydrates en vue de récupérer la petite proportion de radioéléments qui s'y trouve.

La précipitation du thorium par l'hyposulfite de Na détermine parfois un dépôt de soufre qui entraîne des terres rares. Il est ensuite difficile de désactiver ce soufre, et je n'y suis parvenue qu'en le faisant distiller en vase clos; il se sépare alors à l'état inactif, abandonnant les matières entraînées. Dans les opérations ultérieures, on a renoncé à la précipitation par l'hyposulfite et on a séparé la majeure partie du thorium en traitant le précipité d'oxalates par une solution d'oxalate d'ammonium. Les oxalates restants étaient transformés en oxydes par calcination¹ et la petite quantité de thorium qui s'y

¹ La transformation des oxalates en oxydes par calcination n'offre pas d'inconvénient tant qu'elle porte sur un mélange de Th et de terres rares. Cette opération est à éviter dans le cas de l'oxalate de Th pur, car l'oxyde obtenu est alors très réfractaire à la dissolution.

trouvait encore était précipitée par le pyro-phosphate de sodium en solution chlorhydrique acide 0,3 normale. Le thorium-ionium assez pur, provenant de ces deux opérations, était ensuite encore purifié par une série d'opérations appropriées.

La séparation du cérium et des autres terres a lieu d'une manière satisfaisante en ajoutant goutte à goutte à leur solution chaude, à peine acide, une solution contenant une molécule de KMnO_4 pour 4 molécules de K_2CO_3 ou Na_2CO_3 . Pour opérer dans des conditions définies, on procède d'abord à la réduction du cérium de l'état cérique à l'état céreux, puis on amène à presque neutralité par addition de carbonate alcalin, et on commence l'opération. Le cérium séparé entraîne très peu de matière active que l'on pourrait d'ailleurs récupérer en répétant l'opération après avoir séparé le manganèse précipité à l'état de MnO_2 . La solution contient un petit excès de KMnO_4 ; on précipite les oxalates et on les transforme par calcination en oxydes de couleur brun jaune.

La cristallisation fractionnée des nitrates doubles de terres rares et d'ammonium en solution nitrique est une opération classique utilisée par Demarçay, puis par G. Urbain dont nous avons suivi les indications. Quand il reste un peu de cérium dans le mélange, cette substance s'élimine à la tête sous forme de beaux cristaux rouges. On peut suivre les progrès des opérations en examinant le spectre d'absorption des diverses fractions où la présence du didyme se manifeste par les raies d'absorption caractéristiques. Quand ces raies n'apparaissent plus, la solution ne contenait que du lanthane à une approximation suffisante pour le but de ce travail; les cristaux obtenus étaient alors absolument incolores, et l'oxyde qui en résultait par calcination était d'un blanc pur. L'extraction de l'actinium avec le lanthane a été satisfaisante, l'activité limite des portions éliminées à la queue étant faible. Pourtant, l'opération, dans son ensemble, n'est pas avantageuse, car dans le mélange le lanthane domine, et la partie éliminée par le fractionnement est seulement un tiers de la matière soumise au fractionnement.

Les matières finalement extraites ont consisté en environ:

700 grammes d'oxyde de thorium-ionium;

150 grammes d'oxyde de lanthane La_2O_3 contenant l'actinium.

Le mélange thorium-ionium a été soumis à une série de traitements de purification qui seront décrits dans une publication ultérieure, en même temps que la mesure de la proportion d'ionium dans le mélange.

Méthodes de mesures. — Il importe de préciser maintenant les méthodes employées pour le contrôle de l'activité des diverses portions du traitement. Les mesures étaient faites sur des échantillons de matière à l'état solide dont on examinait d'abord le rayonnement α global et son évolution au cours du temps. Pour déterminer la valeur d'une matière, on se base à la fois sur son

activité a et sur sa quantité p ; on peut par exemple utiliser le produit pa ou *activité totale*. Cependant, cette interprétation comporte une part d'inconnu et d'arbitraire, provenant de l'absorption des rayons α par la matière elle-même et de la perte d'actinon. On diminue l'influence de l'absorption, sans l'éliminer complètement, en comparant l'activité de quantités égales de matière réparties en couche uniforme, à surface égale, sur les disques de support. Même dans ces conditions la mesure du rayonnement α global et de son évolution peut seulement être considérée comme une indication de grande valeur, mais non comme une méthode de dosage.

Les matières dont la concentration en actinium est suffisante, peuvent être dosées avec une assez bonne approximation par leur rayonnement β (le rayonnement γ n'ayant pas d'intensité suffisante). A cet effet la matière contenant RaAc et AcX en équilibre avec Ac est introduite dans une cuvette peu profonde sur laquelle on fixe à la paraffine une lamelle mince de verre réalisant une fermeture étanche. Après 3 heures, l'actinon et le dépôt actif sont en équilibre avec AcX, et on peut mesurer le rayonnement β en plaçant la préparation au-dessous d'une chambre d'ionisation de type courant dans laquelle les rayons pénètrent au travers d'une feuille d'aluminium mince. Si la mesure est toujours faite dans les mêmes conditions, en ce qui concerne la distance de la cuvette à la chambre, et si l'absorption des rayons β par la matière elle-même est faible, le courant d'ionisation mesuré est proportionnel à la quantité d'actinium, et donne une mesure de cette quantité en valeur relative. On peut donner à cette mesure un sens indépendant du dispositif expérimental, en établissant une relation entre le rayonnement β mesuré et le rayonnement α de la même substance. La méthode employée pour cela a été exposée dans un travail récent¹ où est donnée aussi la relation numérique entre la quantité d'actinium mesuré par son rayonnement β et la quantité de radium qui est en équilibre avec cette même quantité d'actinium dans un ancien minerai d'urane.

On peut estimer, d'après cela, que la quantité d'actinium séparée avec le lanthane représentait en 1928 environ 0,06 mg., en équilibre dans le minerai d'urane primitif avec 160 milligrammes Ra et 500 kilogrammes d'urane. Bien que la correspondance entre cette quantité d'actinium recueillie dans les portions de queue du fractionnement et la quantité de minerai traitée n'ait pu être établie dans le cas actuel, — il paraît cependant très probable que la plus grande partie de l'actinium a dû être extraite du minerai avec la solution contenant l'urane après l'attaque par SO_4H^2 . Cette solution devait aussi contenir une partie de l'ionium-thorium, mais la proportion de l'ionium entraîné avec les sulfates insolubles a été certainement plus grande que celle de l'actinium.

¹ Nahmias, *J. de Chim. phys.*, t. 26, p. 319 (1929).

Concentration de l'actinium dans le lanthane. — L'examen des diverses portions du lanthane actinifère obtenu par la cristallisation fractionnée des nitrates doubles n'avait fait ressortir aucun indice de concentration efficace. Pour avoir une certitude sur ce point, on a eu recours à un essai à l'aide de Mth 2. Pour cette expérience et pour d'autres semblables, on préparait le Mth 2 à partir d'une solution de Mth 1, suivant les méthodes décrites par D.-K. Yovanovitch. On incorporait ensuite le Mth 2 obtenu à une certaine quantité de lanthane sur laquelle on effectuait une opération chimique telle qu'une cristallisation ou une précipitation fractionnée. Le lanthane actif se trouvait ainsi partagé en deux portions qu'on transformait en oxyde. On mesurait alors le rayonnement γ de chaque portion en utilisant la même quantité de matière répartie sur la même surface d'un disque support toujours semblable, placé sur le plateau de plomb d'une chambre d'ionisation à rayons γ . Le Mth 2 étant une substance à vie assez brève (période environ 6 heures), les opérations chimiques doivent être faites assez rapidement, et dans l'interprétation des mesures il est nécessaire de tenir compte de la décroissance spontanée. On peut déduire des mesures la proportion de Mth 2 dans chacune des deux portions du traitement. Les quantités de Mth 2 utilisées étaient équivalentes en rayons γ à environ 10 millicuries de RaC. Quelques expériences ont été ainsi faites sur la cristallisation fractionnée du nitrate double de lanthane et d'ammonium, la quantité de La dans les cristaux étant approximativement dans le rapport 1 ou 2 à celle restant dans la solution. La concentration de Mth 2 par rapport à La dans les cristaux a été trouvée un peu supérieure à celle observée pour la solution, mais la différence dans les meilleures expériences était comprise entre 2% et 15%, de sorte que ce procédé de fractionnement ne pouvait être considéré comme favorable.

Deux expériences ont été faites en vue d'entraîner Mth 2 avec Ba, en précipitant celui-ci par H^2SO^4 dans la solution de La et Mth 2. On a réussi ainsi à entraîner dans une opération 10% seulement de la matière active.

Enfin, deux autres expériences ont eu pour objet la précipitation de La contenant Mth 2 par l'acide oxalique en solution nitrique. On avait déjà remarqué, en effet, que la précipitation de La et Ac à l'état d'oxalates est, dans ces conditions, incomplète et que la partie non précipitée peut contenir Ac à l'état plus concentré que la matière initiale. Les essais faits avec Mth 2 ont entièrement confirmé ce point. Dans une première expérience comportant au total la précipitation de 1,09 gr. d'oxalate de lanthane, une première fraction de 0,827 gr. a été précipitée en solution nitrique normale; dans le liquide on a précipité une deuxième fraction de 0,257 gr. par addition d'eau jusqu'à rendre la solution demi normale: enfin le liquide séparé après la deuxième précipitation, neutralisé par AzH^3 , a abandonné une troisième fraction de 0,004 gr. Les concentrations de ces trois portions successives en Mth 2 étaient entre elles comme 1 : 5 : 67. Dans un autre essai où l'on a précipité 1,4 gr.

d'oxalate en solution nitrique normale et ensuite 0,024 gr. par neutralisation de la solution, la concentration de Mth 2 dans la deuxième fraction a été 23 fois plus grande que dans la première fraction. Dans les deux essais la solution finale contenait encore un peu de matière active. Il résulte de ces expériences que, dans la précipitation par l'acide oxalique en milieu nitrique, le lanthane précipite plus facilement que Mth 2, et qu'il y a un enrichissement en Mth 2 dans les portions les plus solubles, d'autant plus que la concentration en acide nitrique est plus grande. Ce fait rend compte de la précipitation incomplète de l'actinium avec les terres rares à l'état d'oxalates, en vue de leur séparation du fer en solution nitrique. En solution chlorhydrique il en est de même, mais il n'a pas été fait à ce sujet d'essais quantitatifs.

D'après les résultats ci-dessus, il a été établi un schéma de précipitation fractionnée pour La + Ac, en milieu nitrique de titre choisi, de manière à utiliser au mieux la quantité de matière disponible. Pour plus de sécurité, la matière a été divisée en deux parties de poids peu différent et sur chacune on a effectué un fractionnement semblable. Tous les produits obtenus (oxalates et hydrates) ont été transformés en oxyde par calcination; un essai fait sur La contenant Mth 2 a montré que cette opération n'entraîne pas de perte de matière active. Après que l'équilibre entre Ac, RaAc, et AcX eut été atteint, tous les échantillons ont été soumis à la mesure par leur rayonnement β de la manière décrite ci-dessus. Pour les deux fractionnements le résultat obtenu a été très approximativement le même et tout à fait conforme aux prévisions déduites des essais faits à l'aide de Mth 2. Par une dizaine d'opérations, une quantité d'environ 80 grammes de La_2O_3 contenant une activité totale de 1 560 unités arbitraires, attribuable à AcC en équilibre avec Ac, a été partagée en 4 fractions avec les quantités respectives en grammes 62; 6; 7,5 et 1,6 et les activités totales respectives 73, 61, 310 et 1115. Par conséquent, la quatrième fraction contenait 70% de la quantité initiale d'actinium Q avec une concentration 35 fois plus grande que la concentration initiale C, et la première fraction ne contenait plus qu'un peu moins de 5% de Q avec une concentration d'environ 6% de C. Ainsi, on peut juger que l'ensemble des opérations est avantageux malgré son infériorité considérable par rapport à une série de cristallisations fractionnées en ce qui concerne la simplicité d'une opération individuelle, — puisqu'ici il faut chaque fois convertir en oxyde l'oxalate précipité avant d'entreprendre une nouvelle précipitation. De même chaque solution restant d'une précipitation incomplète doit être traitée pour en extraire le lanthane à l'état d'oxyde. Enfin les solutions ammoniacales obtenues dans les précipitations ultimes, doivent être évaporées, et le résidu calciné pour recueillir la matière active pouvant encore s'y trouver. Ces résidus contenaient dans le cas actuel environ 3% de la quantité Q avec une concentration du même ordre que la concentration initiale. Pour effectuer les opérations sur la quantité de La_2O_3 indiquée, on a employé près d'un mois.

On voit, en résumé, que la séparation de l'actinium à partir des résidus de traitement de minerais d'urane est une opération difficile, il est vrai, mais bien établie et pouvant être poussée aussi loin que le permet la teneur en actinium de la matière première disponible. Peut-être pourrait-on même abrégier le traitement en renonçant à la cristallisation des nitrates doubles ammoniacaux et en ayant recours à la précipitation fractionnée des oxalates aussitôt après la séparation du cérium. Nous sommes, en tous cas, en possession de méthodes capables de donner un oxyde de lanthane aussi riche que possible en actinium et par là favorable à l'étude de cette substance et de ses dérivés. Cependant, pour séparer l'actinium pur et en obtenir seulement un milligramme, il faudrait disposer intégralement de sous-produits qui, dans le traitement de minerais d'urane, correspondent à environ 3 grammes de radium. Or, d'après nos évaluations, il est à craindre que la plus grande partie de l'actinium n'accompagne l'uranium dans la solution sulfurique résultant de l'attaque du minerai, et ne puisse être facilement séparée de cette solution dans laquelle 10 tonnes environ d'urane correspondent à 3 grammes de Ra séparés avec les sulfates insolubles. Ainsi, la préparation de l'actinium pur est un problème dont la solution ne paraît pas prochaine, bien qu'on ne puisse considérer ce problème comme inabordable.

Si, par ailleurs, la séparation du protactinium des minerais d'urane ou de leurs résidus, faisait des progrès rapides, conformément aux résultats obtenus dans cette voie par O. H a h n et A. v. G r o s s e, l'actinium pourrait ensuite être obtenu à raison de 0,5 mgr. formé en 20 ans dans un gramme environ de protactinium qui se trouve dans le minerai en proportion de 130 milligrammes par tonne d'uranium¹.

¹ A. v. G r o s s e, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, **61** (1928), 235.