Zeitschrift: Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Mathématique et physique = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Mathematik und Physik

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 3 (1915)

Artikel: Contribution à l'étude des terres rares et à quelques-unes de leurs propriétés optiques

Autor: Garnier, Charles

Kapitel: I: Contribution à l'étude des terres rares

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-306820

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Ire PARTIE

Contribution à l'étude des terres rares.

CHAPITRE I.

A. Introduction sur les terres rares.

Sous le nom de *terres rares,* on désigne un groupe d'oxydes, dont les éléments actuellement connus prennent place entre les métaux alcalino-terreux et l'aluminium.

Bien qu'elles ne soient pas aussi répandues que ces derniers, les terres rares se trouvent cependant en quantité assez considérable en Norvège, dans l'Oural et surtout le long des côtes de l'Amérique du Sud. Leur réputation de rareté leur vient principalement des difficultés qu'on rencontre à les isoler. En effet, sauf quelques-unes d'entre elles qui, comme le thorium et le zircon, se groupent plutôt en une famille spéciale, ou comme le cerium qui forme un oxyde supérieur et peut ainsi être isolé facilement, les autres ont des propriétés chimiques si voisines qu'on ne leur connaît aucun réactif spécifique. Toutes ont, par contre, une propriété chimique commune : leurs oxalates sont insolubles dans l'eau.

Elles forment avec le sulfate de potasse des sels doubles, dont la solubilité dans une solution concentrée de ce

sel est assez différente non pas d'une terre à l'autre, mais d'un groupe à l'autre. Ce fut Berzelius qui, le premier, se servit de cette particularité pour opérer une séparation des terres rares en groupes : les *terres cériques*, dont les sulfates doubles sont difficilement solubles, et les *terres yttriques* dont les sulfates doubles sont facilement solubles dans le sulfate de potasse concentré. Pour cette raison et aussi pour des raisons d'ordre historique, cette division a été maintenue dans ses grandes lignes. Les terres cériques comprennent : le cerium, le lanthane, le praseodyme, le néodyme et le samarium. Les terres yttriques ont été divisées à leur tour comme suit : groupe du terbium ou des *terbines :* europium, gadolinium, terbium ; groupe de l'erbium ou des *erbines :* dysprosium, holmium, erbium ; groupe *yttrique :* thulium, yttrium, néoytterbium, lutécium, scandium. Cette division n'a d'ailleurs rien d'absolu, car, par exemple, si l'on faisait se succéder les terres-rares dans leur ordre de basicité, l'yttrium prendrait place entre le néodyme et le samarium. La séparation en groupes par le sulfate de potasse n'est pas non plus rigoureuse, les terbines possédant une solubilité moyenne et selon les proportions relatives des terres cériques ou des terres yttriques les terbines sont entraînées avec les premières, ou restent avec les secondes en solution[1]. Un aperçu sur l'histoire des terres rares nous fera mieux comprendre comment cette classification s'est opérée.

Geyer, directeur des mines à Stockolm attira, vers 1788, l'attention de deux savants : Arrhenius et Klaproth sur un minerai noir qu'il trouva dans les carrières d'Ytterby (Suède). *Gadolin*[2] en fit l'analyse et y trouva, accompagnée d'alumine de silice et de chaux, une terre dont l'oxyde

---

[1] *Urbain* (1900) conseille une séparation des groupes par les éthylsulfates. (Voir An. chim. et phys. *19* p. 184.)

[2] *Gadolin* (1794) K. Vet. Ak. Hdl. *2*, p. 137.

brun manifestait des propriétés intermédiaires entre celles de l'alumine et de la chaux. Ce minerai nommé d'abord ytterbite fut, sur la proposition de Klaproth, dénommé gadolinite. *Ekeberg* (1797) confirma la découverte de Gadolin et donna à l'oxyde brun le nom d'yttria[1]. Presque en même temps (1804), mais indépendamment, *Klaproth*[2] d'une part et les chimistes *Hisinger* et *Berzélius*[3] d'autre part, trouvèrent aussi dans un minerai suédois une nouvelle terre à oxyde brun qui devenait plus pâle lorsqu'on la chauffait au rouge. Le minerai fut dénommé cérite et la terre cérium. Il fallut 35 ans, durant lesquelles un grand nombre de travaux firent progresser la chimie des terres rares, pour isoler de la cérite les éléments dont Berzélius (1815) et d'autres avaient prévu l'existence. *Mosander* en isola le lanthane[4] en 1839 et le didyme[5] en 1842. Ce fut également ce savant qui s'engagea le premier dans le domaine des terres yttriques, en isolant de l'yttria[6] trois terres, par fractionnements à l'ammoniaque : l'une à sels roses qu'il dénomma sans doute par erreur terbium, l'autre à oxyde jaune qu'il avait appelé erbium et la troisième l'yttrium, dont l'oxyde blanc fournissait des sels incolores. *Berlin*[7] confirma par un autre procédé l'existence de l'yttrium, de même que celle de

---

[1] *A. G. Ekeberg* (1797) K. Vet. Ak. Hdl. p. 156.

[2] *Klaproth,* Neues allgem. Journ. der Chem. *2,* p. 303-316.

[3] *W. Hisinger et J. Berzelius* » » » *2,* p. 303 et 397-418.

[4] *C. G. Mosander* (1839) lettre de Berzelius à Pelouze publiée dans les C. R. 1839, p. 356-7; Pog. An. 1839 (1) *46,* 648-9; J. pr. Ch. 1839, *16,* 513-514; Pog. An. *47,* p. 207.

[5] *C. G. Mosander* (1842) Förh. vid. de Skand. naturf. Stockholm, Juli 1842, p. 387; Pog. An. 1842 (2) *56,* 503-5; Lieb. An. *44,* 125 et *48,* p. 210.

[6] *C. G. Mosander* (1843) Pog. An. (3) *60,* 297-315; J. pr. Ch. *30,* p. 283-292; Lieb. An. *48,* p. 210-223.

[7] *Berlin* [1860]. Förhdl. Skand. naturf. et Möde, Kopenhagen 1860, p. 448 voir aussi note des J. 1864, *17,* p. 199.

l'erbium par quoi il entendait l'oxyde à sels roses ; il contestait par contre l'homogénéité du terbium, par quoi l'on entendait l'oxyde jaune de Mosander.

Popp [1], *Bahr* et *Bunsen* [2], *Cleve* et *Höglund* [3] étaient du même avis, tandis que *Delafontaine* [4], *Marignac* [5] et *Lecoq de Boisbaudran* [6] se prononçaient en faveur de Mosander en admettant l'existence d'une terre à oxyde jaune en compagnie de l'erbium. Jusqu'en 1878, date à laquelle Delafontaine crut avoir isolé le philippium [7] on considérait l'erbium comme un élément. Peu après, *Marignac* [8], cherchant à isoler le philippium, tira de l'erbium une nouvelle terre à oxyde blanc, l'ytterbium. Une année plus tard, *Nilson* [9] dédoublait à son tour l'ytterbium et en obtenait un élément de poids atomique 44, le scandium, dont les propriétés correspondaient en tous points à l'ekabor annoncé par Mendeleyeff.

Cette découverte stimula le zèle des chercheurs : *Cle-*

---

[1] *O. Popp* (1864) Lieb. An. *131,* p. 179 ; Bull. S. Ch. (2) III, p. 121.

[2] *Bahr et Bunsen* (1866) Lieb. Ann. *137,* 1 ; J. p. Ch. *99,* p. 275.

[3] *P. T. Cleve et Höglund* (1873) Bib. K. Vet. Hdl. Stockholm, *1,* III, N° 8 et *2,* N° 12 ; Ber. *6,* 1467.

[4] *M. Delafontaine* (1865) Arch. sc. phys. et nat. (II) octobre 1864, *21,* p. 97 ; id. (II) janv. 1865, *22,* p. 30 ; id. *25,* p. 105 et 112 ; Z. anorg. Ch. 1866, *5,* p. 108.

[5] *Marignac* (1878) An. ch. et phys. (5) *14,* p. 247 ; CBl. *9,* (3) p. 595. *Marignac* (1880) C. R. *90,* I, 899-903 ; An. ch. et phys. (5) *20,* p. 535.

[6] *Lecoq de Boisbaudran* (1886) C. R. *102,* p. 153 ; Chem. N. *53* p. 63 ; C. R. *102,* p. 395.

[7] *Delafontaine* (1878) Arch. sc. phys. et nat. *16,* p. 273 ; Ber. *12,* p. 363, Roscö, Sir W. Crookes et Urbain identifient dans la suite le philippium avec un mélange des terbines et des terres yttriques.

[8] *C. Marignac* (1878) Arch. sc. phys. et nat. *63,* p. 172 ; J. ber. *31,* p. 260 ; CBl. *9,* (3). p. 595.

[9] *L. F. Nilson* (1879) C. R. *88,* p. 645 ; CBl. 10 (3) p. 355 ; Ber. *12,* 1, p. 554.

ve [1] en 1879 décomposa l'ancien erbium en trois terres à spectre d'absorption : le thulium, l'holmium et le néo-erbium. De son côté *Soret* [2] avait déjà avant Cleve et à l'insu de ce dernier, découvert les bandes caractéristiques de l'holmium et du thulium. En 1886, *Lecoq de Boisbaudran* [3] isola de l'holmium de Cleve une nouvelle terre : le dysprosium, de sorte qu'à cette époque les terres yttriques comprenaient : l'yttrium, l'ytterbium, le dysprosium, l'holmium, le néo-erbium, le thulium et le scandium.

Les travaux de *Crookes* [4] sur la matière radiante, c'est-à-dire l'étude des spectres de cathodoluminescence des oxydes, permirent d'observer les terres rares à un point de vue nouveau. *Crookes* [5] ayant obtenu par fractionnement de l'holmium une terre ne donnant qu'une seule bande, $\lambda = 451$, tandis que le spectre du dysprosium en présentait 4, il nia la nature élémentaire de ce dernier. Le savant professeur anglais édifia sa théorie des méta-éléments [6], d'après laquelle, à chaque élément ne correspondait qu'une seule bande. Ces éléments ne seraient pas nécessairement d'une autre nature chimique, une bande de telle ou telle région spectrale pouvant être due soit à un groupement des mêmes atomes en nombre différent, soit à un groupement dont la position dans l'espace serait modifiée. Krüss

[1] *P. T. Cleve* (1879) Chem. N. *40*, p. 125; C. R. *89*, p. 478; Ber. *32* p. 244.

[2] *J. L. Soret* (1879) C. R. *88*, p. 521; C. R. *89*, p. 521; Chem. N. *40*, p. 147; J.-ber. *32*, p. 246.

[3] *Lecoq de Boisbaudran* (1886) C. R. *102*, 1, 1003; Ber. *19*, p. 388.

[4] Toute une série de mémoires ont été à ce sujet publiés par Crookes, particulièrement entre les années 1881 et 1889; ils ont paru en travail original soit dans les Proceedings of the Royal Society of London soit dans les Chemical News; on en tronvera chaque fois un résumé dans les Jahresberichte des années correspondantes.

[5] *Crookes* (1886) Proc. R. S. L. *40*, 502; Chem. N. *54*, 13. J.-ber. 1886, 308.

[6] *Crookes* (1887) Chem. N. *55*, 83, 95; J.-ber. 1887, 5.

et Nilson entre autres se rattachèrent à cette manière de voir ; le dysprosium, le thulium, l'holmium, l'erbium et d'autres terres seraient, d'après ces savants, décomposables en plusieurs éléments [1]. La théorie des méta-éléments fut aussitôt combattue par *Bailey* [2] et surtout par *Lecoq de Boisbaudran* [3], qui montra que la phosphorescence de l'yttrium — corps que Crookes avait cru séparer en 7 constituants — était due à la présence en quantité très faible, d'éléments provisoirement dénommés $Z\alpha$ et $Z\beta$. *Marignac* [4], puis plus tard *Muthmann* et *Baur* [5], se prononcèrent également contre les hypothèses de Crookes. *Baur* et *Marc* [6] ont établi expérimentalement que les terres à oxyde blanc donnaient à l'état pur un spectre de phosphorescence continu ; que la production d'une bande dans ces terres dépendait de la présence d'oxydes colorés. Ces dernières expériences, ainsi que celles de Lecoq de Boisbaudran sur la phosphorescence cathodique de l'yttria, infirmèrent en grande partie la théorie des méta-éléments.

Entre temps *Lecoq de Boisbaudran* réussissait à préparer dans un état de pureté relativement grande l'$Y\alpha$ de Marignac, appelé désormais gadolinium [7]. Il reprit également l'étude des terbines [8] ; on avait alors sur ces terres des connaissances très vagues ; il montra que, même

---

[1] *G. Krüss et L. F. Nilson* (1887) Ber. *20*, (2) 2134; Chem. N. *56*, 74, 85, 135, 145, 154, 165, 172.

[2] *G. H. Bailey* (1887) Ber. *20*, (2) 2769, 3325; Ber. *21*, (1) 1520.

[3] *Lecoq de Boisbaudran* (1890) CBl. *2*, 1, (4) 419; Bull. S. ch. *3*, (3) 53-67.

[4] *Marignac* (1887) Arch. sc. phys. et nat. p. 373.

[5] *Muthmann et Baur* (1900) Ber. *33*, 1748; CBl. 1900, II, 233.

[6] *Baur et Marc* (1901) Ber.; *34*, 2460; CBl. 1901, II, 878.

[7] Le gadolinium ou plutôt $Y\alpha$ de Marignac contenait comme impuretés principales du samarium et des terbines.

[8] *Lecoq de Boisbaudran* (1886) C. R. *102*, 153, 395, 899; C. R. *103*, 627.

après avoir éliminé le gadolinium et le dysprosium, terres qui accompagnent toujours les terbines, le terbium devait être encore de nature complexe.

Parmi les terres cériques, l'homogénéité du samarium de Cleve paraissait douteuse ; *Demarcay*[1] en isola en 1886, une terre S_1, dont les caractères spectraux la faisaient reconnaître pour un constituant du samarium. Jusque là, le dydime avait toujours été considéré comme élément. Les premiers doutes au sujet de cette terre furent émis par *Cleve*[2], que la coloration brune acquise au cours de la calcination à l'air avait frappé.

Cependant, pour faire des recherches fructueuses dans ce domaine, il eût fallu disposer d'une plus grande quantité de matériel. Les belles découvertes d'Auer de Welsbach, sur les oxydes incandescents firent prendre, à partir de 1885, un nouvel essor à la chimie des terres rares ; pour obtenir des quantités suffisantes de thorium et de cerium on dut recourir à de nouveaux gîtes de ces métaux. Les sables monazités du Brésil devinrent, et sont encore actuellement la principale source de production des terres rares. Les terres cériques, déchets des industries d'Auer et des industries similaires, furent mises sur le marché à des prix plus modiques et surtout en quantité plus grande. Leur étude put donc être reprise sur une plus grande échelle. Ce fut également le mérite d'*Auer de Welsbach*[3], d'éclaircir, au sujet du didyme les anciens doutes. Par une méthode ingénieuse, la cristallisation fractionnée des nitrates doubles magnésiens, il réussit à séparer ce corps en néodyme et praseodyme, le premier à sels roses, le second

---

[1] *Eug. Demarçay* (1886) C. R. *102,* 1551; Ber. *19,* 650.

[2] *P. T. Cleve* (1878) Ocfr. K. Vet. Fhdl.; voir Scheele 1898, Z. anorg. Ch. *17,* p. 310.

[3] *Auer de Welsbach* (1885) Sb. W. *92,* 318; Mhft. Ch. *6,* 477; Chem. N. *52,* 49.

à sels verts. Ces deux terres, ainsi que le lanthane et le samarium, sont préparées actuellement à l'état presque pur sans trop de difficultés, c'est-à-dire que ces terres ne contiennent plus que des traces des éléments qui les accompagnaient au début. On a de même réussi, par l'électrolyse des chlorures fondus [1], à préparer leurs métaux en quantité considérable ; quelques-uns d'entre eux, et spécialement certains de leurs alliages, jouissent déjà d'applications industrielles importantes.

D'autre part, *Lecoq de Boisbaudran* [2] trouve par des considérations spectrales, que le samarium doit contenir deux éléments $Z\varepsilon$ et $Z\zeta$ dont le premier est isolé par Demarcay en 1896, en fractionnant de grandes quantités de terres riches en samarium ; cet élément que Demarcay avait dénommé Σ fut appelé dans la suite europium. Grâce à l'isomorphisme des nitrates de bismuth et des nitrates des terres rares, il fut possible à *Urbain* et *Lacombe* [3], de préparer du gadolinium et de l'europium très purs, par le fractionnement des sels doubles bismuthiques. *Urbain* élucida également, ces dernières années, le domaine encore très confus des terbines [4] ; il détermina avec soin leurs poids atomiques et par la cristallisation fractionnée des éthylsulfates, réussit à préparer une cinquantaine de grammes de dysprosium [5]. Urbain apporta aussi quelque clarté dans le groupe de l'yttrium : il dédoubla l'ancien ytterbium de Marignac en néo-ytterbium et luté-

---

[1] *Muthmann, Hofer u. Weiss* (1902) Lieb. An. *320*, 231. CBl. 1902, I, 703. *Muthmann et Weiss* (1904) Lieb. An. *331*, 1. CBl. 1904, I, 1393. *Muthmann et Beck* (1904) Lieb. An. *331*, 46, 58; CBl. 1904, I, 1395.

[2] *Lecoq de Boisbaudran* (1892) C. R. *114*, 575; CBl. I, 662. (1893) C. R. *116*, 611 et 674; CBl. 1893, I, 771 et 817.

[3] *Urbain et Lacombe* (1903) C. R. *137*, 792; C. R. *138*, 84.

[4] *Urbain* (1905) C. R. *141*, 521; (1909) C. R. *149*, 37.

[5] *Urbain* (1906) C. R. *142*, 785.

cium[1]. *Auer de Welschbach*[2] aboutissait presque en même temps à un résultat semblable, nommant les deux composants de l'ytterbium : aldébaranium et cassiopeium.

Ces résultats, obtenus par des méthodes de séparation plus perfectionnées, permettent de prévoir de nouvelles découvertes importantes dans le domaine des terres rares. En ce qui concerne le groupe de l'erbium, plusieurs terres sont encore mal définies : *Muthmann et Weiss*[3], ainsi que *Postius*[4], prétendent que l'erbium est composé d'au moins deux éléments ; par contre *G.* et *E. Urbain*[5] se sont assurés de l'homogénéité de cette terre par l'examen de son spectre d'absorption, invariable d'une fraction à l'autre. Plus récemment *K. A. Hofmann*[6] pour l'erbium et *C. James*[7] pour le thulium, ont indiqué des méthodes de purification de ces corps.

B. Les méthodes de séparation des terres cériques.

Pour opérer la séparation des terres cériques, plusieurs méthodes ont été préconisées. Les unes reposent sur la *différence de basicité* de ces terres, les autres sur la *différence* de *solubilité* de certains de leurs sels.

Parmi les *méthodes de basicité,* l'une des plus an-

---

[1] *Urbain* (1908) C. R. *145,* 759; C. R. *146,* 406; (1909) C. R. *149,* 127; Ch. Ztg. *32,* 730.

[2] *Auer de Welsbach* (1906) Mhft. Ch. *27,* 935; 1908, *29,* 28; (1910) *30,* 695.

[3] *Muthmann et Weiss* (1903) Lieb. An. *331,* 17.

[4] *Postius* (Dis. Polytech. München, 1902, p. 17.)

[5] *G. et E. Urbain* (1901) C. R. *132,* 138; CBl. I, 437.

[6] *K. A. Hofmann* (1908) Ber. *41,* 308 et 3783; (1910) Z. phys. Ch. 71, 312.

[7] *C. James* (1910) J. Am. Ch. S. *32,* 517.

ciennes consiste à ordonner les terres rares dans l'ordre de leur basicité croissante, par l'action des hydrates de potasse, de soude, de magnésie, ou encore mieux d'ammoniaque. Le fractionnement à *l'ammoniaque* précipite les terres rares à l'état d'hydrates en commençant par l'élément le moins électropositif ; le didyme est donc précipité avant le lanthane. *Marignac*[1], *Hermann*[2], *Cleve*[3], *Brauner*[4], *Frierichs et Smith*[5] ont séparé ces terres entre elles par addition d'ammoniaque ou de soude caustique à la dissolution étendue de leurs sels. Cette méthode qui a l'inconvénient d'exiger des dissolutions très étendues et de donner des précipités difficiles à laver, ne peut en outre s'appliquer qu'aux terres présentant entre elles une assez grande différence de basicité. Elle donne de bons résultats dans la purification du lanthane ; on l'emploie également avec avantage, pour achever la purification de certains termes de fractionnement ; mais elle convient surtout aux terres yttriques, pour lesquelles les différences de basicité sont beaucoup plus accentuées. Elle ne peut être recommandée si l'on a en vue la séparation du didyme.

Les deux méthodes suivantes reposent également sur des différences de basicité et ne conviennent pas mieux à une séparation rigoureuse : la méthode des *oxydes*[6] ne diffère pas en principe de la précédente ; au lieu de fournir des hydrates, elle donne des sels plus ou moins basiques par réaction des oxydes entre eux. Le procédé qui consiste

---

[1] *Marignac* (1853) Ann. Chim. (3) *38*, p. 148.

[2] *Hermann* (1861) J. pr. Chem. *82*, p. 385.

[3] *Cleve* (1874) Bull. soc. chim. (2) *21*, p. 344; 1882. CR. *94*, p. 1528; 1882. CR. *95*, p, 33; 1883, Bull. soc. chim. (2) *39*, p. 151; 1883, Bull. soc. chim. (2) *39*, p. 287.

[4] *Brauner* (1882). J. chem. soc. *41*, p. 68 et *43*. p. 278.

[5] *Frierichs et Smith* (1878) Lieb. Ann. *191*, p. 331.

[6] *Hermann* (1861) J. pr. Chem. *82*. p. 385.

à faire *digérer les oxydes* des terres *avec une solution de sels ammoniacaux* et à déplacer ainsi l'ammoniaque par les terres les plus basiques (celles-ci se transformant en sels solubles), ne permet pas, d'après *Brauner*[1], d'obtenir une bonne séparation des terres. *Drossbach*[2], par contre, a obtenu par cette méthode des résultats très satisfaisants dans le fractionnement des terres yttriques ; il s'en est de même servi avec succès dans le fractionnement du didyme.

Les procédés par *voie sèche :* décomposition des chlorures par sublimation fractionnée[3], des nitrates par fusion ignée[4] ne servent guère qu'à établir une séparation de groupes.

La précipitation fractionnée des *chromates,* appliquée pour la première fois par *Krüss et Loose*[5], puis élaborée par *Böhm*[6], n'opère une bonne séparation des terres cériques que dans le cas où elle est combinée avec une méthode de cristallisation fractionnée ; elle donne par contre d'excellents résultats avec les terres yttriques.

---

[1] *Brauner* (1882) Ber. Akad. Wien (II.) *84,* 1165; Monath. *3,* 1; Ber. 1882, 109, 115; J. chem. Soc. *41,* 68.

Brauner (1882) Ber. Akad. Wien (II.) *86,* 168; Monatsch. *3,* 486; J. Chem. Soc. *43,* 278.

[2] *Drossbach* (1902) Ber. *35,* 2826; CBl. 1902, II, 1242.

[3] *Petterson* (1833) Z. anorg. Chem. *4,* 27; CBl. 1893, II, 14. *Urbain* avec *Bourion et Maillard* (1909) CR. *149,* 127.

[4] *Damour et Ste-Claire Deville* (1864) CR. *59,* 270; Bull soc. chim. (2) *2,* 339.

Bettendorf (1890) Lieb. An. *256,* 159. — *Schützenberger* (1895) CR. *120,* 1153; CBl. 1895, II, 152. — *Urbain* (1900) Ann. chim phys. (7) *19,* 184; CBl. 1900, I, 516.

[5] *Krüss et Loose* (1893) Z. anorg. Chem. *3,* 92; CBl. 1893, I, 462.

[6] *Böhm* (1900) „Die Zerlegbarkeit des Praséodyms u. Darst. selt. Erd. mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode". Halle a. S. Friedrich Starke, 1900. *Muthmann et Böhm* (1900) Ber. *33,* 42; CBl. 1900, I, 397. *Böhm* (1902) Z. angew. Chem. 372 et 1282.

La précipitation fractionnée des *oxalates* en solution nitrique employée d'abord par *Mosander* [1], fut reprise par *Marignac* [2], *Zschiesche* [3], *Behrens* [4], *R. J. Meyer* [5] et d'autres. C'est l'une des plus anciennes méthodes usitées dans la chimie des terres rares et ce fut, avant l'emploi des méthodes de cristallisation, l'une des plus fécondes ; elle repose sur la différence de solubilité des oxalates dans les acides dilués. Les travaux de *W. Gibbs* [6], *Brauner* [7] et *V. Schele* [8] ont mis en évidence, que la solubilité des oxalates croissait pour les terres cériques dans le même sens que leur basicité.

D'autres méthodes rentrant dans la même catégorie ont également rendu des services ; cependant, sauf quelques-unes d'entre elles, encore actuellement en usage, elles ont été, pour la plupart reléguées au second plan par la méthode d'*Auer de Welsbach* [9]. Cette dernière, ainsi que d'autres plus récentes, ont pour principe commun la *cristallisation* de certains sels de terres rares, le plus souvent de sels doubles. Mieux appropriées que les premières, qui reposent sur les différences de basicité souvent très minimes entre les terres cériques, les méthodes de cristallisation fractionnée permettent généralement d'ob-

---

[1] *Mosander* (1843) Phil. Mag. *28*, 251; J. pr. Chem. *30*, 276; Pogg. An. *56*, 503; Lieb. Ann. *48*, 220.

[2] *Marignac* (1849) Arch. de Genève, *11*, 21; Lieb. An. *71*, 306; Ann. chim. (3) *27*, 209; J. pr. Chem. *48*, 406.

[3] *Zschiesche* (1868) J. pr. Chem. *104*, 174.

[4] *Behrens* (1901) Arch. ner. (2) *6*, 73-4, 82-3, 88-9; CBl. 1902, I, 297.

[5] *R. J. Meyer* (1904) Z. anorg. Chem. *41*, 94.

[6] *W. Gibbs* (1893) J. Am. Chem. Soc. *15*, 546; CBl. 1894, I, 180.

[7] *Brauner* (1898) J. Ch. Soc. of London, *73*, 951-83; CBl. 1899, I, 822.

[8] *V. Scheele* (1899) Ber. *32*, 409; CBl. 1899, I, 771.

[9] *A. de Welsbach* (1885) Monatsh. f. Chem. *6*, 477; Wien Akad. Ber. (II.) 317.

tenir, d'une manière plus simple et par une suite répétée de mêmes opérations, une séparation satisfaisante.

Pour isoler une terre rare par la cristallisation fractionnée, un nombre d'opérations très grand est souvent nécessaire ; dans la plupart des cas, plusieurs centaines de cristallisations auront pour résultat, par le fait même des fractionnements, de répartir l'élément entre quelques termes dans lesquels il sera prédominant ; un certain nombre de termes proches, le contiendront en moindre quantité et seront souillés par des terres de solubilité voisine. Ces derniers termes, que l'on nomme fractions intermédiaires, doivent être réduits au minimum dans un fractionnement d'un groupe de terres rares ; on le fera par un choix judicieux du sel cristallisable et par les soins qu'on apportera aux manipulations. Il faut de plus constater que le rendement est hors de proportion avec le matériel de départ.

Si l'on fractionne un groupe de plusieurs terres, il arrive un moment où la séparation ne progresse plus ; il y a une sorte d'arrêt, causé par la formation d'un mélange en proportion convenable de divers sels isomorphes. La cristallisation fractionnée des terres rares conduit donc à des limites, comparables à celles que l'on obtient par la distillation fractionnée de certains mélanges organiques, dont le point d'ébullition prend, à un moment donné, une valeur constante. Il est alors nécessaire, si l'on veut continuer la séparation, de changer les proportions du mélange, ce qui peut se faire par l'emploi d'une autre méthode — quitte à reprendre plus loin la première — ou par l'adjonction de certains sels isomorphes[1] qui,

---

[1] Voir *Urbain et Lacombe* (1904) CR. 138, 1166; CBl. 1904, II, 85, à propos de l'emploi des nitrates doubles de bismuth dans la purification de l'europium.

s'intercalant entre deux éléments voisins, diminuent les fractions intermédiaires.

Entre les diverses terres rares, ce sont les terres yttriques qui présentent les plus grandes différences de basicité ; mais, ce sont généralement aussi ces mêmes terres qui forment les sels doubles les plus solubles. On aura donc avantage, dans la plupart des cas, à combiner les deux méthodes en commençant par la cristallisation fractionnée des sels doubles, puis, lorsque le fractionnement aura été poussé assez loin, c'est-à-dire, lorsque les eaux-mères refuseront de cristalliser, on pourra traiter ces dernières par une méthode basique ; la répartition des terres dans les fractionnements sera de cette sorte modifiée et la première méthode pourra de nouveau être reprise avec profit, après l'élimination de certains groupes de fractions.

Les méthodes de séparation qui reposent sur la différence de solubilité de certains sels, sont actuellement les plus usitées ; ce sont, semble-t-il, celles qui donnent les résultats les meilleurs lorsqu'il s'agit de séparer, d'un même groupe, des éléments assez semblables entre eux. Une méthode de ce genre sera d'autant plus efficace que les sels employés présenteront d'un élément à l'autre, une plus grande différence de solubilité pour une même température, qu'ils cristalliseront facilement et il faut pour cela que leurs coefficients de solubilité soient, à chaud et à froid, aussi différents que possible. Ces conditions n'ont malheureusement été étudiées d'une manière systématique que dans un très petit nombre de cas ; les difficultés de se procurer des sels purs et l'ennui d'étudier leur solubilité à diverses températures, ainsi que dans les conditions les plus diverses de mélange sont peut-être les causes de cette lacune. De sorte que, pour le moment, le succès d'une bonne séparation par une méthode de ce genre repose,

en grande partie, sur l'empirisme et surtout sur l'habileté expérimentale du chercheur.

Marignac, Brauner, Muthmann, Roozeboom, Wyrouboff et d'autres ont effectué des déterminations de solubilité pour les sulfates, les sulfates doubles et les oxalates de plusieurs terres rares. Plus récemment *Holmberg*[1] en déterminant les solubilités de plusieurs séries de sels organiques de diverses terres rares, a réussi à trouver, dans la cristallisation fractionnée des *nitro-benzène-sulfonates,* un procédé de séparation rapide de ces terres.

Parmi ces méthodes, l'une des plus anciennes, appliquée par *Mendeleyeff*[2] pour la première fois est celle qui a permis à *Auer de Welschbach*[3] de scinder le didyme en ses deux constituants, le néodyme et le praséodyme : c'est la cristallisation fractionnée des *nitrates doubles d'ammonium et de terres rares.* Actuellement encore elle possède une grande importance et comme je l'ai utilisée, du moins dans ses grandes lignes, on me permettra d'en donner une description plus complète.

Les terres à fractionner sont d'abord transformées en nitrates ; leur dissolution est additionnée d'une certaine quantité de nitrate d'ammonium, de manière à former le sel double $R(NO_3)_3 . 2NH_4NO_3 . 4H_2O$. On ajoute de l'acide nitrique (1p. : 10 p. de sel) et concentre la solution jusqu'à ce qu'il se forme à la surface une pellicule cristalline que l'on dissout avec un peu d'eau ; au bout de 24 heures, il s'est formé une masse abondante de beaux cristaux monosymétriques, facile de débarrasser de leurs eaux-mères. — Ces cristaux sont placés sur un

---

[1] *O. Holmberg* (1903) Arch. Kem. Mineral. geol. *1,* 1.
Z. anorg. chem. *53,* 1907, 83.

[2] *Mendeleyeff* (1873) J. Rus. Chem. Ges. Lieb. Ann. *168,* 45; Ber. 1873, 558.

[3] loc. cit. (p. 12).

filtre à rondelle, essorés, lavés avec de l'acide nitrique étendu et les eaux de lavage ajoutées aux eaux-mères. Celles-ci sont mises à évaporer de manière à obtenir au bout de 6 à 12 heures, par refroidissement lent, un nouveau dépôt de cristaux. On répète la même opération 6 à 8 fois et l'on obtient ainsi une série de 6 à 8 fractions (série I). Chacune des fractions est ensuite dissoute dans la quantité d'eau chaude nécessaire pour qu'après refroidissement elle abandonne une quantité de sel à peu près équivalente à celle qui demeure en solution. On réunit alors les eaux-mères de la première avec les cristaux de la seconde fraction, les eaux-mères de celle-ci avec les cristaux de la troisième, et ainsi de suite ; on obtient de la sorte la seconde série contenant une fraction de plus que la première. On opère avec cette série comme avec la précédente et de même avec les séries qui suivent. Lorsque par suite de la répartition, les fractions de tête et de queue arrivent à un minimum de matière pratiquement inutilisable, elles sont mises de côté jusqu'à ce que par leur réunion elles puissent former un groupe assez important ; elles sont alors réintroduites dans la série où elles occupent évidemment les extrémités. Afin d'activer la séparation, Auer de Welsbach modifiait un peu la marche normale des opérations, et fractionnait toutes les deux ou trois séries à partir du centre, intercalant à leurs places respectives, dans la série suivante, les fractions ainsi obtenues.

Au bout de quelques séries on peut constater qu'il s'établit une séparation : les fractions de tête perdent peu à peu la coloration rose du didyme et s'enrichissent en lanthane qui donne des sels incolores, tandis que les fractions de queue prennent une teinte de plus en plus violette, dûe à l'accumulation du néodyme. En continuant le fractionnement, on voit ensuite. du côté des cristaux, la

coloration rose du didyme faire place à la couleur verte du praséodyme, tandis que dans les toutes premières fractions, riches en lanthane, il n'est plus possible d'apercevoir aucune coloration. Les fractions moyennes ont à ce moment la belle nuance rose-violette des sels du néodyme, les fractions de queue, par suite de leur enrichissement en samarium et en terbines, prennent une nuance plus orangée.

A partir du moment où les premiers termes du fractionnement sont obtenus incolores, on les met de côté ; ils constituent un matériel riche en lanthane. A mesure que cette élimination du lanthane progresse, la coloration jaune-verdâtre des fractions moins solubles se transforme en un vert plus franc, décelant ainsi l'accumulation de praséodyme. En suivant alors les progrès de la séparation avec un petit spectroscope à main, on voit par les variations que subissent les diverses bandes d'absorption, si tel ou tel groupe de fractions contient encore, en proportions notables, les éléments qui l'accompagnaient au début.

Il arrive un moment où les derniers termes refusent de cristalliser et où les cristaux des fractions moyennes, contenant le néodyme, ne peuvent plus être lavés à l'acide nitrique étendu sans qu'ils soient dissous. Auer de Welsbach utilise alors le procédé basique des oxydes, afin d'éliminer les terres yttriques trop solubles. Les fractions riches en néodyme sont ensuite transformées en nitrates doubles de sodium, ces sels cristallisant de nouveau bien dans l'acide nitrique étendu. Enfin, lorsque par l'observation des spectres d'absorption, Auer s'était assuré que son néodyme ne contenait plus que des traces de praséodyme, il ajoutait du lanthane tout en continuant le fractionnement et cette dernière terre entraînait avec elle le praséodyme si difficile à éloigner.

Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode

d'Auer de Welsbach. Après avoir éliminé presque complètement le lanthane, *v. Scheele*[1] ajoutait aux fractions riches en néodyme, du nitrate double d'ammonium et de cérium. Ce dernier jouait un peu le même rôle que le lanthane, dans la séparation du néodyme et du praséodyme ; car par la solubilité de son sel double d'ammonium — entre celle du lanthane et celle du praséodyme — le cerium entraînait à sa suite les restes du praséodyme. *Dennis et Chamot*[2], sauf quelques modifications dans la manière de cristalliser, appliquent en principe la méthode d'Auer de Welsbach ; ils effectuent les cristallisations en solution nitrique par lente évaporation à l'air et réunissent ensemble les fractions ayant un même caractère spectral. *Demarcay*[3] préfère employer les nitrates doubles magnésiens $2R(NO_3)_3 . 3Mg(No_3)_2 . 24H_2O$ qu'il fait cristalliser dans l'acide nitrique concentré.

Drossbach[4] en opérant sur de grandes quantités de terres cériques, a par des modifications assez importantes de la méthode d'Auer de Welsbach, obtenu une séparation encore plus rapide et plus rigoureuse. Avant de commencer la cristallisation des sels doubles magnésiens, Drossbach transformait son matériel en *carbonate double soluble* et précipitait ensuite à l'état de *carbonate amorphe insoluble,* la plus grande partie du lanthane et du praséodyme par une addition de potasse étendue ; le reste des terres cériques, Nd, Sm, ainsi que les terres yttriques restant en solution. Les deux fractions ainsi obtenues, le précipité et la solution, sont chacunes pour leur compte transformées en nitrates doubles magnésiens et fraction-

---

[1] *V. Scheele* (1899) Ber. *32,* 409 ; CBl. 1899, I, 771.

[2] *Dennis et Chamot* (1897) J. am. chem. Soc. *19,* 799; CBl. 1897, II, 1133.

[3] *Demarcay* (1900) CR. *130,* 1019 et 1185; CBl, 1900, I, 1011 et 1199.

[4] *Drossbach* (1902) Ber. *35,* 2826; CBl. 1902, II, 1242.

nées d'après le schéma ordinaire en solution légèrement alcaline[1].

De même que v. Scheele, *Feit et Przibylla*[2] ont obtenu des résultats satisfaisants en ce qui concerne l'élimination du praséodyme en ajoutant soit au lanthane, soit au néodyme qu'ils voulaient purifier, une certaine quantité de nitrate double de magnesium et de cerium. *Lacombe*[3] effectue le fractionnement des terres cériques. en particulier du praséodyme, du néodyme et du samarium par la cristallisation des *nitrates doubles* du *manganèse*, en solution fortement acide. Cette méthode présente l'avantage de réduire les fractions moyennes à un minimum et de débarrasser complètement le néodyme du samarium.

La *cristallisation fractionnée* des *sulfates* est également une méthode classique. C'est par elle que Mosander (1843) découvrit que l'oxyde de cérium, isolé par Berzelius (1814) dans la cérite, était accompagné de plus d'une terre, entre autres du lanthane et du didyme. L'emploi du sulfate parmi les méthodes de cristallisation, tient à certaines particularités : Les sulfates de lanthane et de didyme ne sont pas isomorphes ; les premiers cristallisent avec 9, les seconds avec 8 molécules d'eau. De plus, comme le calcium, les terres rares possèdent des sulfates plus solubles à froid qu'à chaud. Si l'on chauffe doucement (entre 20 et 30°) un mélange de sulfate de lanthane et de didyme, préalablement dissout dans l'eau glacée, le lan-

---

[1] *Muthmann et Weiss* (Lieb. Ann. *331*, 1904, 1) ont également appliqué cette méthode pour la purification du lanthane, du praséodyme, du néodyme et du samarium, mais sans faire la séparation préalable par le carbonate de potasse. Quelques remarques sur cette méthode sont consignées plus loin, à propos d'un essai de séparation d'un matériel de didyme.

[2] *Feit et Przibylla* (1905) Z. anorg. Chem. *43*, 202 ; CBl. 1905, I, 584.

[3] *Lacombe* (1904) Bull. soc. chim. (3) *31*, p. 570; CBl. 1904, II, 83.

thane cristallise tandis que le didyme reste en solution. *Muthmann et Rölig*[1] ont déterminé la solubilité des sulfates de néodyme et de praséodyme à diverses températures : ce dernier est à 30° environ deux fois plus soluble que le premier. Ces auteurs ont fondé sur ce principe, une séparation du didyme et ont obtenu du néodyme presque pur après 60 tours de cristallisation.

Plus récemment, *Hiller*[2] a utilisé la solubilité des *carbonates doubles* de terres rares, pour obtenir un matériel riche en lanthane. Les terres rares forment, avec les carbonates alcalins en solution concentrée, des sels doubles présentant des solubilités assez différentes.

Si l'on dilue par exemple une solution de *carbonate double* des terres *cériques* et de *potasse*, en ajoutant avec précaution de petites quantités d'eau, le lanthane, dont le sel double est le moins soluble, se prend sous forme de petites aiguilles, tandis que les autres terres restent pour la plus grande partie en solution. Une nouvelle quantité d'eau provoque une seconde formation de cristaux contenant principalement du didyme. Hiller est arrivé, après avoir recristallisé 3 fois la première fraction de cristaux, à un matériel de lanthane assez homogène. Cependant, comme le fait remarquer l'auteur, on ne peut espérer par cette méthode obtenir une séparation rigoureuse du didyme en ses constituants.

On sait que les terres rares forment des sels dont la solubilité, pour la plupart d'entre eux, décroît avec la basicité de leurs oxydes ; mais les *éthylsulfates* échappent à cette règle. Ces sels, d'abord obtenus par *Alén*[3] en

---

[1] *Muthmann et Rölig* (1898) Ber. *31,* 1718; CBl. 1898, II, 408.

[2] *Hiller* (1904) „Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden“ In. Dissert. G. Schade, Berliu.

[3] *Alén* (1876) Oefs. Sv. Vet. Akad. Förh. *33,* N° 8, 9; Bull. soc. chim. (2) *27,* 365; *Alén* (1880) Oefs. Sv. Vet. Akad. Förh. *37,* N° 8, 21.

décomposant l'éthylsulfate de baryum par les sulfates de terres rares, donnent de beaux cristaux moins solubles en général que les nitrates doubles magnésiens, et à cause de leur solubilité [1], dont l'ordre est, en quelque sorte inverse, ces sels sont tout indiqués pour continuer une purification : ils modifieront la répartition des terres dans le fractionnement et permettront, après quelques cristallisations, de reprendre avec plus de profit la méthode adoptée au début. *Urbain* [2], s'est servi des éthylsulfates surtout dans la préparation des terres yttriques ; les excellents résultats obtenus avec ces dernières lui suggérèrent l'idée de les appliquer également à la séparation des terres cériques.

Il traita par cette méthode un matériel de praséodyme riche en lanthane ; après environ vingt tours de cristallisations, le lanthane avait pu être éliminé presque complètement des têtes de fractionnement ; le praséodyme occupait les fractions moyennes et le néodyme s'était accumulé avec les terres yttriques dans les eaux-mères.

La méthode est d'application délicate si l'on a pour but de débarrasser le praséodyme des dernières traces de lanthane. Il se produit assez facilement, d'après *v. Scheele* [3], une saponification du sel sous l'influence de la chaleur, surtout si la solution n'est pas parfaitement neutre ; il en est de même pour le néodyme [4].

---

[1] Les terres cériques cristallisent dans l'ordre : Nd, Pr, La ; cependant la présence de l'une ou de l'autre terre en plus grande quantité peut modifier cet ordre.

[2] *Urbain* (1898) C. R. *126*, 835 ; CBl. 1898, I, 879.
„ (1898) Bull. soc. chim. (3) *19*, p. 376, 1381 ; CBl. 1898, 1, 1265.
„ (1900) Ann. chim. phys. (7) *19*, p. 184 ; CBl. 1900, 1, 1260.

[3] *v. Scheele* (1899) Ber. *32*, 412 ; CBl. 1899, I, 771.

[4] *Urbain* loc. cit. (37).

C. La méthode de séparation des terres yttriques.

Dans les terres yttriques, la basicité d'un élément par rapport au suivant est plus accentuée que dans les terres du groupe précédent. Par conséquent, toutes les méthodes reposant sur cette propriété, si elles sont applicables aux terres cériques, devraient l'être à fortiori aux terres yttriques[1]. L'usage de ces méthodes s'est de plus imposé par le fait que la plupart des méthodes de séparation par cristallisation fractionnée des sels doubles échouent ; en effet, pour ces terres, leurs sels doubles très solubles s'accumulent dans les eaux-mères sans que la cristallisation puisse se faire normalement. Cependant quelques sels simples, et en particulier les sels de certains acides organiques, conviennent beaucoup mieux, de sorte que les opérations compliquées et dispendieuses de temps des méthodes de basicité tendent à être remplacées par les fractionnements plus rapides, parce que plus mécaniques des sels cristallisés. Il en est cependant, pour les terres yttriques comme pour les terres cériques ; ce n'est pas en appliquant une seule méthode que l'on arrive à préparer une terre à l'état de pureté, et lorsque la séparation par telle ou telle méthode sera arrivée à sa limite, on aura forcément recours à des procédés de différenciation plus sensibles, tels que fractionnements à l'ammoniaque, à l'aniline, dissolution partielle des oxalates, etc.

---

[1] Les terbines font une exception ; l'expérience a démontré que ce groupe de terres, qui se rapproche du didyme par ses propriétés ne se laissait pas aisément séparer par les méthodes de basicité ; on a donc pour ces termes avantage à utiliser les méthodes de cristallisation.

Les méthodes que l'on emploie plus spécialement pour la préparation des terbines sont :

1. La cristallisation fractionnée des *sulfates doubles* de *potasse* ou de soude. Celle-ci est longue et difficile ; les terbines peuvent difficilement être séparées entre elles par ce procédé, car leurs sulfates doubles sont assez solubles. Marignac découvrit cependant le gadolinium par cette méthode dont il donne une description très détaillée dans son travail sur « les terres de la samarskite[1] ». Afin de diminuer la solubilité du sulfate double, *Lecoq de Boisbaudran*[2] effectue les fractionnements par adjonction d'alcool. La cristallisation fractionnée des sulfates doubles est avantageuse surtout pour effectuer, comme nous l'avons déjà dit à propos des terres cériques, une séparation de groupes. Par cette méthode on arrivera aussi à séparer les terbines des terres du groupe cérique, ces dernières formant des sulfates doubles très peu solubles.

2. La méthode des *oxalates doubles,* qui consiste à précipiter progressivement les terres au moyen de l'oxalate acide de potassium ; les terbines sont ainsi séparées facilement des erbines et du groupe yttrique, dont les éléments précipitent en dernier lieu.

3. La cristallisation fractionnée des *formiates,* appliquée d'abord par *Delafontaine*[3], fut souvent reprise pour préparer les terbines. Elle convient, d'après *Urbain*[4], à l'élimination des terbines dans les eaux-mères des nitrates doubles. L'ordre de séparation par la méthode des formiates est le même que celui par les sulfates doubles ; c'est-

---

[1] *Marignac* (1880) Arch. de Genève (3) 413; CR. *90,* 899; An. ch. et phys. (5) *20,* 535.

[2] *Lecoq de Boisbaudran* (1883) CR. *97,* 1463.

[3] *Delafontaine* (1878) CR. *87,* 560; CBl. *9,* 738; An. ch. et phys. (5) *14,* 238. Arch. de Genève (5) 3 mars 1880.

[4] *Urbain* (1900) An. ch. et phys. (7) *19,* 184; CBl. I, 516.

à-dire que le didyme et le samarium cristallisent les premiers, puis les terbines, europium, gadolinium et terbium, tandis que les groupes yttriques restent en solution. Les premiers dépôts de cristaux se font bien, mais après un certain nombre de fractionnements, la solution devient visqueuse, colle aux fioles et cristallise de plus en plus mal.

4. La cristallisation fractionnée des *éthylsulfates,* déjà citée à propos des terres cériques, est surtout avantageuse pour effectuer une séparation de groupes. Les terbines s'accumulent dans les premières fractions, lorsqu'on traite un matériel riche en terres yttriques ; elles sont suivies de l'yttrium, puis des erbines, holmium, dysprosium et erbium et en dernier lieu de l'ytterbium ; la précipitation se fait dans un ordre renversé lorsque le matériel de départ est riche en terbines.

5. La cristallisation fractionnée des *nitrates doubles magnésiens* dans l'*acide nitrique concentré,* permet d'obtenir sans trop de difficultés du néodyme passablement pur, ainsi que du samarium exempt de néodyme ; il est par contre beaucoup plus difficile de préparer par cette méthode du samarium ou du gadolinium sans europium. Par la cristallisation fractionnée des *nitrates simples,* la difficulté n'est pas moins grande, bien que Demarcay, par cette dernière méthode, ait réussi à découvrir l'europium [1]. La solubilité des nitrates doubles magnésiens décroit du lanthane jusqu'au gadolinium où elle présente un minimum, puis elle croit de nouveau jusqu'à l'ytterbium. Si l'on ajoute comme l'ont fait *Urbain et Lacombe* [2] un sel isomorphe, le nitrate double de bis-

---

[1] *Demarcay* (1900) CR. 130, 1469; CBl. *2,* 19.

[2] *Urbain et Lacombe* (1903) CR. *137,* 792; CBl. 1904, I. 52.
» » » (1904) CR. *138,* 84, 627; CBl. 1904, I, 541; CBl. I,
» (1904) CR. *139,* 736; CBl. 1905, I, 67. 1106.

muth, ce dernier, vu sa solubilité, s'intercale entre le samarium et l'europium. Cette méthode économise beaucoup les fractions intermédiaires qui sont, grâce au bismuth réduites à un minimum. De plus si l'on traite ensuite les nitrates simples par la cristallisation fractionnée, en ajoutant aux eaux-mères du nitrate de bismuth on arrive encore, grâce à ce dernier, à séparer le gadolinium du dysprosium ; car le nitrate de terbium dont la solubilité est égale à celle du nitrate de bismuth, s'accumule avec ce dernier entre ces deux terres.

Les méthodes utilisées spécialement en vue de préparer les *erbines:* dysprosium, holmium, erbium et thulium, sont encore, de même que les précédentes, principalement des méthodes basiques ; cependant les méthodes de cristallisations fractionnées, à cause de leur simplicité tendent à les remplacer.

1. Le fractionnement par *décomposition des nitrates en fusion ignée* conduit Marignac à la découverte de l'ytterbium et Nilson à celle du scandium.

Les erbines s'accumulent dans les premières fractions, mais il s'en trouve encore dans les dernières. Pour donner de bons résultats, cette méthode doit être poussée jusqu'à l'épuisement, ce qui est rendu très difficile par la formation de composés hyperbasiques sous l'influence d'une calcination trop forte, composés qui ralentissent beaucoup le fractionnement. On arrive assez rapidement, par la fusion des nitrates, à séparer les erbines du groupe yttrique, mais on n'arrive pas, en appliquant uniquement cette méthode, à préparer ces terres à l'état de pureté. Enfin, si le matériel de départ est trop riche en terres à oxyde orangé, par conséquent en terbines, la méthode n'est pas applicable.

2. Le fractionnement par les *oxydes basiques,* cité à propos des terres cériques, consiste à traiter les oxydes

à chaud par une quantité insuffisante d'acide nitrique concentré, de manière à former des oxydes basiques ; les terres yttriques et les erbines précipitent d'abord, sont lavées à l'alcool et au bout de 5 ou 6 opérations de ce genre, on a effectué une séparation complète entre ces terres et celles du groupe cérique[1]. Cette méthode est donc plus rapide et moins délicate que la précédente ; elle convient particulièrement à débarrasser l'erbium de l'ytterbium et du scandium, terres qui sont difficilement éliminées par la méthode précédente.

3. La précipitation fractionnée par l'*ammoniaque*, combinée avec la méthode des sulfates doubles de potasse, permit à *Lecoq de Boisbaudran*[2] d'isoler l'holmium et le dysprosium. Les terres cériques sont naturellement plus faciles à éliminer d'un matériel d'erbium, que ne le sont par exemple le dysprosium ou l'holmium ; car les différences de basicité sont entre les terres cériques et l'erbium mieux accentuées. Cependant plusieurs auteurs se sont servis de fractionnements à l'ammoniaque pour effectuer une séparation rigoureuse[3]. Le succès d'une bonne séparation dépend beaucoup de la dilution ; celle-ci doit être assez grande pour que la précipitation ne se fasse qu'après un certain temps.

Krüss[4] recommande la précipitation fractionnée des chlorures neutres en solution alcoolique par l'*aniline* à 90°. Cette méthode convient mieux que la fusion ignée des nitrates, lorsqu'il s'agit de séparer entre eux les éléments du groupe de l'erbine.

---

[1] *Drossbach* (1900) Z. angew. Ch. 658.

[2] *Lecoq de Boisbaudran* (1886) CR. *102*, 1004.

[3] Entre autres *Krüss* (Lieb. An. 265, 1). *Urbain* (An. chim, et phys. (7) *19*, 184). *Muthmann et Baur* (Ber. *33*, 1748). *Marc* (Ber. *35*, 2382). *Postius* (Inaug. Diss. Munchen, Techn. Hochschule, 1902).

[4] *G. Krüss* (1893) Z. anorg. Ch. *3*, 108.

4. Le fractionnement par les *oxalates* provoque rapidement la séparation de l'erbium (qui précipite en premier) et de l'ytterbium [1]. Cette méthode est plus agréable à employer que la méthode à l'ammoniaque. Que l'on fractionne directement les terres par adjonction progressive d'acide oxalique en solution nitrique, ou qu'on les fasse cristalliser sous forme d'oxalates doubles, la séparation se fait facilement, car dans l'un comme dans l'autre cas, les produits s'obtiennent aisément et sont bien filtrables.

5. En versant goutte à goutte, dans une solution bouillante et très diluée des erbines une solution de *chromate* de potasse, on obtient une précipitation de chromates basiques, dont les premières fractions contiennent la majeure partie de l'erbium, l'yttrium précipitant dans les dernières fractions. Cette méthode, d'abord employée par *Krüss et Loose* [2], fut élaboré par *Muthmann et Böhm* [3] qui, ainsi que d'autres, l'appliquèrent avec succès à la séparation des erbines.

6. La cristallisation fractionnée des *acétates* en solution acétique fut appliquée par *Postius* [4] pour débarrasser les terres yttriques du groupe cérique. Il réussit par cette méthode à préparer en 15 jours 750 grammes d'un matériel d'erbium exempt de didyme, ce qui, par les fractionnements à l'ammoniaque, aurait exigé un temps beaucoup plus long.

---

[1] *Urbain* (1900) An. ch. et phys. *19*, 184.
Marc (1901) Dis. Univ. Munchen. Ber. 55, 2382.
Muthmann et Weiss (1903) Lieb. An. *331*, 16.

[2] *Krüss et Loose* (1893) Z. anorg. Ch. *3*, 103.

[3] *Muthmann et Böhm* (1900) Ber. *33*, 42; CBl. 1900, I, 397; voir aussi Marc (1902) loc. cit. (11) et Postius (1902) loc. cit. (9).

[4] *Postius* (1902) loc. cit. (9).

7. *Urbain*[1] préconise les *acétylacétonates* ainsi que les *ethylsulfates*, comme mieux adaptés que les acétates, pour séparer les terres yttriques. Il cristallise les premiers dans l'alcool ou dans le benzène, les seconds dans l'alcool ou dans l'eau. Par les acétylacétonates on arrive assez rapidement à une limite de fractionnement, avec le poids atomique 95 : Par les ethylsulfates, les terres yttriques cristallisent en dernier lieu, après les terbines ; si ces dernières sont en forte proportion, l'yttrium s'accumule dans les parties les moins solubles de ces dernières ; dans le cas contraire, il se trouve dans les eaux-mères. C'est par les ethylsulfates qu'*Urbain*[2] réussit à préparer le dysprosium exempt de terbium.

8. Enfin une méthode récente imaginée par *L. M. Dennis* et *C. W. Bennet*[3] consiste à effectuer la cristallisation fractionnée des *picrates*. Les hydrates sont transformés en picrates par l'acide picrique et ceux-ci, après plus de 250 cristallisations réparties en 25 fractions donnent de l'erbium et de l'holmium ne contenant plus de didyme. D'après les auteurs, la méthode des picrates permet, en partant d'un matériel très hétérogène, d'accumuler l'erbium et l'holmium en un petit nombre de fractions par adjonction de petites quantités de didyme.

Les modes de préparation des terres du *groupe de l'yttrium* sont en partie les mêmes que ceux qui furent cités, soit à propos des terres cériques, soit à propos des terbines ou des erbines. Parmi les anciennes méthodes, la *pyrogénation* fractionnée des *nitrates* est toujours en faveur. On obtient de même une concentration de l'yttrium,

---

[1] *Urbain* (1900) An. chim. et phys. (7) *19*, 184.

[2] *Urbain* (1906) CR. *142*, 785.

[3] *L. M. Dennis et C. W. Bennett* (1912) J. Am. Ch. S. 34, 7-10, Janv. 1912 CBl. 1912, I, 779.

la terre la plus répandue de ce groupe, par la méthode des *oxydes*, des *chromates*, des *oxalates* ou par les fractionnements partiels à *l'ammoniaque*. Ces méthodes présentent l'avantage d'éliminer les terbines, ce qu'il faut faire dès le début, si l'on veut aboutir à des produits purs dans le groupe de l'yttrium. Cette dernière terre est certainemnt celle qui offre le moins de difficultés à isoler d'entre les terres yttriques ; comme son oxyde est le plus électropositif de la série, l'yttrium s'accumulera dans les dernières fractions, si l'on se sert des méthodes basiques. Il est facile de le débarrasser du groupe didymique par quelques fractionnements préalables au sulfate de potasse ou par la méthode des chromates. *C. James*[1] se sert des *bromates* pour effectuer, par cristallisation fractionnée, la séparation des terres yttriques. *Erdmann et Wirth*[2] effectuent la même séparation par les *malonates*. Les malonates des terres yttriques s'obtiennent en traitant les hydrates par l'acide malonique ; ces sels cristallisent en longues aiguilles et leur solubilité dans l'eau à 18° est faible. La solubilité des malonates à cette température va croissant dans l'ordre suivant : Ce, Pr, Nd, Sm, La, Gd, Er. Les malonates peuvent être complètement précipités de leur solution aqueuse par l'alcool dans lequel ils sont insolubles. D'après *C. W. Stoddart*[3], on obtient de l'yttrium pur par des précipitations fractionnées, au moyen du *stéarate de potasse*. On additionne dans ce but, goutte à goutte et à froid, une solution alcoolique (50 %) de stéarate de potasse à la solution neutre des nitrates de terres rares. Les avantages de cette méthode résident, d'après l'auteur, dans le petit nombre des opérations, la rigueur avec laquelle se

---

[1] *C. James* (1908) J. Am. Ch. S. *30*, 182, 979; *31*, (1909) 913.
[2] *Erdmann et Wirth* (1908) Lieb. An. *361*, 190; CBl. 1908, II, 383.
[3] *C. W. Stoddart* (1911) J. Am. Ch. S. *33*, 1076; CBl. 1911, II, 1676.

fait la séparation et l'économie du réactif. *C. James* [1] utilise la solubilité des *oxalates* dans le *carbonate d'ammoniaque* pour fractionner les terres yttriques. Après avoir éliminé les terres donnant des sulfates doubles insolubles, on transforme les parties solubles en oxalates et ceux-ci sont dissous sur le bain-marie au moyen d'une solution d'ammoniaque à 25 $^0/_0$, saturée de carbonate d'ammonium. Le bain-marie étant en ébullition détermine la précipitation d'une première fraction ; on décante et procède de même un certain nombre de fois. La précipitation se fait dans l'ordre : groupe du cerium, yttrium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium.

Parmi les terres du groupe yttrique, le *scandium* est certainement celui qui possède les caractères les plus divergents. C'est l'élément qui, parmi les terres rares, possède le poids atomique le plus faible : 44 ; il est aussi le moins électropositif, car son oxyde est la plus faible base de toute la série. Son oxalate se comporte cependant d'une façon anormale : tandis qu'en général les oxalates des terres rares sont d'autant moins solubles qu'ils appartiennent à des éléments plus faiblement électropositifs, l'oxalate de scandium est au contraire beaucoup plus soluble que l'oxalate d'ytterbium. Son sulfate double aussi fait exception à la règle, d'après laquelle la solubilité croit des terres cériques aux terres yttriques en sens inverse de leur basicité. Enfin par son sulfate, cristallisant avec 6 mol. d'eau — fait unique parmi les terres rares — il achève de s'en distinguer, si bien que plusieurs savants, entre autres *Urbain et Lacombe* [2] se prononcent contre son admission dans la série des terres rares. Malgré toutes ces divergences le scandium n'est pas des plus faciles

---

[1] *C. James* (1907) Am. Ch. S. *29*, 495.

[2] *Urbain et Lacombe* (1905) Chem. N. *90*, 319.

à préparer à l'état pur, car il ne se trouve qu'en très faible quantité dans les minéraux.

L'ytterbium qu'indépendamment l'un de l'autre, *Urbain* [1] et *Auer de Welschbach* [2] ont dédoublé presque en même temps, n'est pas non plus très répandu. *Auer de Welsbach* [3] émit en 1905 les premiers doutes au sujet de l'homogénéité de cette terre. Il nomme aldebaranium (172,9) et cassiopéium (174) les produits de son fractionnement ; Urbain nomme les siens néo-ytterbium (172) et lutecium (174) ; ce dernier ne paraissant pas identique avec le cassiopéium.

---

[1] *Urbain* (1908) CR. *145,* 759; CR. *146,* 406; Ch. Ztg. *32,* 730.

[2] *Auer v. Welsbach* (1905) Mhft. Ch. *27,* 935; *29,* 281, 1908; *30,* 1910, 695, voir aussi *F. Wenzel* (1909) Z. anorg. Ch. *64,* 119.

[3] *Auer de Welsbach* (1905) Anz. d. Wien. Akad. N° 10, 122.

CHAPITRE II.

A. Essais préliminaires de fractionnement.

Afin de m'initier aux divers procédés de séparation et de me familiariser avec les méthodes de cristallisation fractionnée, j'ai entrepris le fractionnement d'un matériel de didyme provenant de la maison Drossbach à Freiberg (Saxe) et préalablement débarrassé du cérium.

J'ai appliqué à cet essai principalement deux méthodes : la cristallisation fractionnée des *nitrates doubles magnésiens*, soit la méthode d'Auer de Welsbach, avec les modifications apportées par Drossbach, et la cristallisation fractionnée des *nitrobenzènes-sulfonates* ou méthode de Holmberg.

B. Essai de fractionnement par électrolyse.

En dehors de ces deux méthodes, j'ai essayé d'opérer un fractionnement du même matériel par électrolyse d'une solution de chlorure à 10 $^0/_0$ au moyen d'un appareil destiné à mesurer les nombres de transport. Cet appareil avait la forme d'un tube en U (hauteur 200 mm., section du tube 30 mm.), coupé horizontalement par deux plaques en verre dépoli, de manière à pouvoir joindre les deux parties du tube, ou au contraire, les isoler l'une de l'autre par simple glissement de la partie supérieure. On pouvait

ainsi recueillir séparément et en tout temps, sans troubler la solution, les produits de l'électrolyse. Les électrodes étaient en platine et le courant employé de 0,02 amp. Même avec un courant si faible la solution s'échauffait au bout de quelques heures et les parties planes en verre adhérant par de la graisse, se détachaient l'une de l'autre. Cet inconvénient aurait pu être évité par un dispositif un peu différent, en employant un réfrigérant. A la cathode se formait de l'hydrate, qui, après avoir atteint un certain poids, tombait au fond du tube. J'ai alors entouré la cathode d'un petit sac de mousseline à larges mailles, ce qui eut pour effet de retenir les hydrates ; mais malgré celà, et bien que j'aie employé des chutes de tension très variables, je n'ai jamais réussi à obtenir à la cathode autre chose que des mélanges d'hydrates. Peut-être que pour des solutions très diluées, en faisant varier la tension progressivement et en maintenant la température constante, pourrait-on établir une séparation [1]. *M. J. Roux* [2] a en effet déterminé la mobilité des ions de quelques terres rares par des mesures de conductibilité. Il a trouvé que ces mobilités sont bien plus grandes que celles des ions mono- et divalents, ainsi que des ions trivalents négatifs, sauf pour l'ion Sm, dont la mobilité est de l'ordre de grandeur de celle des ions monovalents. Comme le fait remarquer M. J. Roux, on conçoit par suite de cette grande différence de mobilité, la possibilité d'effectuer la séparation des terres rares soit par électrolyse, soit par diffusion. Mais alors, comme il faut opérer avec des dilutions très grandes, la séparation progressera évidemment très lentement, pour peu que l'on ait un matériel considérable.

---

[1] Il serait peut-être préférable de recueillir le liquide à la cathode, profitant ainsi de la disparition progressive de tel ou tel élément.

[2] *J. Roux* (1908) C. R. 174.

C. Essai de séparation par capillarité.

En constatant la facilité avec laquelle des solutions de certains sels organiques de terres rares grimpaient le long des vases, j'ai été conduit à essayer une séparation reposant sur la capillarité. On sait que le *charbon*, à cause de sa porosité, et plus particulièrement le charbon d'os, possède la propriété d'absorber certains corps soit dans l'air, soit dans diverses dissolutions. Dans la plupart des cas, cette absorption est due au fait de l'énorme développement de la surface de contact, ce qui porte au maximum l'action de la tension superficielle. Dans d'autres cas, ce n'est plus un phénomène purement physique qui entre en jeu, mais il est accompagné de véritables réactions chimiques. C'est ainsi que le charbon d'os décompose les solutions salines de certains métaux faiblement basiques, tels que le fer et l'aluminium, déposant leurs hydrates à sa surface, tandis qu'il y a dans la solution formation d'acide libre. D'une manière analogue, comme l'ont démontré les recherches d'*Hofmann et Krüss* [1], les terres rares sont précipitées par le charbon de leurs dissolutions salines, en commençant par celles dont les oxydes sont le plus faiblement basiques. La séparation par le charbon serait, d'après ces auteurs, surtout bonne dans la purification de l'yttria ; les oxydes colorés qui l'accompagnent étant les moins basiques se déposent à sa surface. De l'avis de *Petterson* [2], qui étudia quelques procédés *physiques* en vue de séparer plus rapidement les terres rares,

---

[1] *K. Hofmann et G. Krüss* (1893) Z. anorg. Ch. *3*, 89-91.
[2] *Petterson* (1893) Z. anorg. Chem. *4*, 1-9.

la distillation, l'électrolyse[1] et d'autres méthodes physiques doivent conduire à de bons résultats, en peu de temps et d'une façon plus économique que les méthodes chimiques.

D'autre part, les travaux de *H. Trey*[2] sur divers mélanges de sels métalliques, ainsi que ceux de *E. Fischer et E. Schmidmer*[3] permettent de conclure que les méthodes de *capillarité* ne doivent pas seulement rendre des services à l'industrie des colorants, mais aussi au chimiste analyste[4]. Enfin, les nombreuses et très minutieuses recherches de *Goppelsroeder*[5] sur les phénomènes capillaires m'ont engagé à tenter un essai avec les terres rares.

J'ai disposé toute une série de tubes de 20 mm. de section et 70 cm. de hauteur, verticalement dans un bassin contenant la solution de didyme dont j'ai parlé plus haut. Les tubes étaient bourrés assez fortement avec 6 rouleaux superposés et étroitement unis, en papier filtre pur, de sorte que l'ascension du liquide pouvait se faire sans interruption. Les résultats auxquels je suis arrivé ne sont que qualificatifs, étant donné que, pour obtenir une bonne différenciation entre les divers sels de la solution il faut employer des solutions très étendues. Je n'ai pas poussé ces recherches à fond, une séparation d'un matériel un peu considérable de terres rares devant certainement, par ce procédé, exiger beaucoup de temps et de très vastes installations. J'ai pu observer par contre une remarquable facilité d'ascension pour les nitrates dou-

---

[1] C'est ainsi que Muthmann, Hofer et Weiss (Lieb. An. 1902, *320*, 231-269) ont préparé plus tard les métaux de toute une série de terres rares par électrolyse des chlorures fondus.

[2] *H. Trey* (1898) Z. anal. Ch. *37*, 743-747.

[3] *E. Fischer et E Schmidmer* (Lieb. An. 272).

[4] Cf. H. Freundlich, Kapillar Chemie, Leipzig, 1909.

[5] *F. Goppelsrœder* „Kapillaranalyse" bei Bükhauser, Basel.

bles de magnésie et de terres rares et surtout pour les nitrobenzène-sulfonates du même groupe d'éléments. Au bout de quelques heures, le liquide et les sels en dissolution atteignaient, ce qui était très visible avec les dissolutions colorées de didyme, une hauteur de 30 à 40 cm. : La partie supérieure, plus riche en lanthane, permet de conclure à un plus grand coefficient de diffusion de ce corps. Les parties moyennes contiennent particulièrement du didyme, tandis que le samarium et le peu d'erbium contenues dans mon matériel occupaient surtout la partie inférieure des tubes. En sélectionnant, au bout de 24 heures les diverses bandes de papier présentant déroulées et par transparence des spectres d'absorption analogues, je les lessivai à l'eau chaude et continuai dans chaque fraction, par une nouvelle série de tubes, la séparation. Quant à opérer par capillarité une séparation rigoureuse entre les divers éléments, je ne crois pas que ce soit avantageux, car comme je l'ai fait remarquer, les différences dans les vitesses de diffusion n'entrent en jeu que pour des solutions très diluées. J'ai donc abandonné ces essais de séparation des terres rares pour me livrer à l'étude des procédés chimiques.

D. Fractionnement par les nitrates doubles magnésiens précédé d'une séparation de groupe par le procédé de Drossbach.

Parmi les nombreuses méthodes que l'on emploie dans le but de préparer les terres cériques, celle d'Auer de Welsbach est l'une de celles qui ont fait leurs preuves et qui promettent les meilleurs résultats, à condition de dis-

poser d'une grande quantité de matériel[1]. Comme je ne disposais que de quelques centaines de grammes d'oxyde, j'ai préféré, comme le faisait Drossbach, avancer la séparation en établissant un fractionnement préliminaire très grossier par les carbonates doubles.

Je ferai observer de suite que je n'ai pas achevé la séparation de mon matériel, voyant que cela aurait nécessité un trop grand nombre de cristallisations ; car, c'est l'inconvénient de toutes les méthodes de cristallisations fractionnées, le contenu de chaque fraction diminue à mesure que la purification est poussée plus loin.

J'ai commencé par dissoudre dans l'acide nitrique 250 grammes de mon matériel de didyme à l'état d'oxyde pour obtenir une solution de nitrates. Puis, au lieu de transformer les nitrates simples en nitrates doubles, j'ai précipité ces terres à l'état de carbonates et après les avoir lavées, j'ai essayé de les dissoudre dans une solution concentrée de carbonate de potasse, afin de les transformer, selon *Drossbach*[2] en carbonates doubles solubles. Cette opération qui m'a causé quelques mécomptes, a pour but de séparer, avant de commencer les cristallisations, les terres en deux groupes principaux : les carbonates insolubles ou difficilement solubles dans la potasse concentrée (20 à 30 %) et les carbonates solubles dans cette solution ou dans une solution plus diluée. Le premier groupe (le matériel avait été débarrassé du cerium) doit contenir la totalité du lanthane et la plus grande partie du praséodyme ; le second, le néodyme, le samarium et les terres yttriques à l'état de carbonates doubles.

Les essais préliminaires avec de petites quantités de

---

[1] Les quantités de terres sur lesquelles Auer de Welsbach opérait ne sont pas indiquées : mais on peut conclure d'après les rendements obtenus qu'il devait avoir traité plusieurs centaines de kilos de matériel.

[2] *Drossbach* (1902) Ber. *35*, 2826; CBl. 1902, II, 1242.

carbonates se faisaient très bien, la formation du sel double s'opérant normalement ; mais lorsque je voulus transformer en carbonate double la totalité du matériel, je fus arrêté plusieurs fois par la formation subite, dans toute la masse, d'une sorte de précipité gélatineux, contenant la plus grande partie des terres. Cette masse prenait avec le temps un aspect soyeux et par une élévation de température, une certaine quantité rentrait en dissolution. D'après *Hiller* [1], qui a observé la même chose, cette précipitation à un moment donné presque complète, serait due à une sursaturation des carbonates doubles. On conçoit qu'une sursaturation puisse se produire, lorsqu'on réalise pour certaines terres une des conditions de leur précipitation, et que celle-ci étant différée, pour une cause ou une autre, il y ait, à un moment donné, si l'on continue d'ajouter de l'eau, une précipitation en masse. Mais encore faut-il pour cela, qu'avant tout le matériel de didyme dont on se sert soit soluble dans le carbonate de potasse concentré. Or, cette solubilité dépend de la composition du matériel, de la nature des terres, de leurs quantités relatives et de la présence de certains métaux étrangers.

---

[1] *W. Hiller* (1904) Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dis. Berlin. L'auteur étudie la différence de solubilité des carbonates doubles des terres cériques dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse et trouve que la solubilité croît en raison inverse de la basicité des terres, avec un maximum pour le néodyme; ces carbonates doubles cristallisent en aiguilles au sein de la solution, lorsqu'on dilue celle-ci progressivement, ayant soin, pour éviter la sursaturation, d'amorcer la cristallisation par quelques cristaux de carbonate double de lanthane. Cette dernière terre précipite presque totalement pour une concentration de 31 % de carbonate de potasse, les autres terres se déposent pour des dilutions plus fortes, le néodyme n'étant pas encore complètement précipité lorsque la solution contient 15 % de potasse. L'auteur fonde ladessus une méthode de préparation du lanthane en l'accumulant dans les fractions les moins solubles par quelques cristallisations.

Il faut en premier lieu éliminer les métaux étrangers et en particulier le fer avant de commencer les autres opérations.

En ce qui concerne la solubilité des carbonates de terres rares dans le carbonate de potasse, les indications des auteurs sont assez divergentes. *Drossbach*[1] prétend, à l'encontre de la plupart des autres, que les terres cériques sont toutes facilement solubles dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse. La concentration[2], généralement adoptée dans ce but est 50 %; elle ne fut néanmoins pas suffisante pour dissoudre mon matériel complètement et je dus employer une solution à 75 % environ. Il me fut alors possible, non sans difficultés d'ailleurs, de dissoudre la presque totalité des terres; car tout en chauffant et remuant pour favoriser la dissolution il m'arriva plusieurs fois, comme je l'ai fait remarquer plus haut, que mon liquide se prit complètement et presque instantanément, sans que je l'aie provoqué par une addition d'eau, en une sorte de masse

---

[1] *G. P. Drossbach* (1901) Z. angew. Ch. *26*, 656.

[2] D'après *R. J. Meyer* (1901) Z. anorg. Ch. *41*, 107, les différences de solubilité des carbonates doubles des terres cériques dans la potasse concentrée sont bien plus accentuées que dans n'importe quelle autre série de sels isomorphes. Les mesures de solubilité qu'il fit, fournissent les valeurs suivantes: Une solution de carbonate double des terres cériques (La, Ce, Pr, Nd,) laisse déposer tout le carbonate double de La, lorsque la concentration est diluée à 31,2 %, celui de Pr incomplètement pour 26,8 %, celui de Ce de même incomplètement pour 25,5 % et celui de Nd commence à se déposer lorsque la solution atteint 23,4 %. La concentration initiale du carbonate de K employé était de 50 %. En raison de ces différences de solubilité, surtout bien marquées entre le La et le Nd, il serait je crois possible de débarrasser mieux le néodyme du praséodyme, (obtenu par une méthode quelconque) en le transformant en carbonate double et en opérant avec des adjonctions de La quelques cristallisations fractionnées.

gélatineuse. Ni par adjonction de potasse concentrée, ni par élévation de température, on ne peut arriver à amener une partie importante de cette masse à se dissoudre. J'ai trouvé qu'il était alors plus avantageux d'étendre d'eau très fortement afin de précipiter les terres complètement en carbonates amorphes puis recommencer les opérations plutôt que d'essayer une séparation par filtrage[1]. Un examen du carbonate de potasse employé (provenant d'une droguerie) a établi qu'il contenait une faible proportion de soude, et c'est à la présence de cette dernière, ainsi qu'à une petite quantité de fer que j'attribue ces formations gélatineuses. Avec un carbonate plus pur j'ai réussi à dissoudre presque complètement mon matériel ; après l'avoir filtré à chaud et sous pression réduite, je l'ai versé dans une marmite en cuivre étamé contenant 45 litres d'eau distillée. Environ le tiers des terres, soit 85 grammes d'oxydes, furent ainsi précipités à l'état de carbonate amorphe, parmi lesquelles le lanthane, la plupart du praséodyme et une partie du néodyme. Le spectre d'absorption[2] du filtrat indiquait la présence du didyme, du samarium et des erbines.

---

[1] J'ai essayé tous les filtrages possibles, en utilisant divers papiers filtre avec l'emploi de la pompe à eau, les rondelles en porcelaine percées de trous et recouvertes d'amiante, les vases en terre poreuse, etc. ; pour finir, le procédé qui m'a donné les meilleurs résultats fut l'emploi d'un entonnoir en fer émaillé, chauffé au moyen d'un courant électrique; une petite rondelle en porcelaine percée de trous obturait l'entonnoir par du papier filtre extra fort. Afin que le fond ne s'empâte pas sous l'effet de la pression, un agitateur à aillettes de verre, mû par un moteur, remuait constamment le précipité; néanmoins, par ce procédé il ne me fut pas possible de filtrer plus d'un litre en 2 heures.

[2] En observant le spectre du didyme dans une dissolution de carbonate double il ne faut pas se laisser induire en erreur par l'intensit. plus forte des bandes dans la région jaune du spectre, ni par le déplacement de ce dernier de λ 7,5 vers le rouge (Muthmann et Stützel, Ber *32*, 3, 2659).

La méthode de Drossbach convient donc bien pour séparer dès le début les terres en deux groupes principaux, mais elle me paraît peu adaptée aux installations ordinaires des laboratoires ; elle nécessite en effet des vases d'assez grande dimension et des moyens de chauffage appropriés. D'après Drossbach, sa méthode conviendrait bien à la préparation d'un matériel riche en néodyme ; elle paraît plutôt mieux convenir à l'accumulation du lanthane, de même que la méthode de Hiller, car cette terre possède à l'état de carbonate double une solubilité beaucoup plus faible que les autres, et une plus grande facilité à être décomposée par l'eau, même à froid, en déposant du carbonate amorphe insoluble.

Demarcay[1] avait déjà modifié la méthode d'Auer de Welsbach en employant les nitrates doubles magnésiens en place des nitrates doubles ammoniacaux ; au lieu de les faire cristalliser en solution neutre comme le faisait Auer de Welsbach il les cristallisait dans une solution d'acide nitrique concentré ; il séparait ainsi le samarium du gadolinium et facilitait par ce procédé le fractionnement futur de certaines terres du groupe yttrique ; mais cette manière de faire présente l'inconvénient de développer des vapeurs acides ; de plus, d'après *Muthmann et Weiss*[2], elle exige pour obtenir du néodyme et du praséodyme purs, un trop grand nombre de fractionnements. Ces auteurs préfèrent, avec *Drossbach*[3], opérer la cristallisation des nitrates doubles magnésiens en solution légèrement alcaline. C'est également cette manière d'opérer que j'ai adoptée dans mes

---

[1] *Demarcay* CR. (1900) *130,* 1019 et 1185; CBl. 1011 et 1199.

[2] *Muthmann et Weiss* (1904) Lieb. An. *331,* 1. Ces auteurs ont entrepris le fractionnement de 20 kgs d'un matériel de didyme en opérant sur 4 portions de 5 kgs; ils obtiennent par cette méthode 3 kgs de Nd_2O_3 gris-bleu, dont ils évaluent la pureté à 95 % de Nd_2O_3.

[3] *Drossbach* (1902) Ber. *35,* 2826; CBl. 1902, II, 1242.

essais préliminaires et comme cette méthode possède encore actuellement un intérêt très grand, je me permettrai ici de donner un rapide aperçu des manipulations.

Le matériel de didyme ayant été séparé en deux groupes par la précipitation des carbonates, j'ai soumis séparément chacun de ces groupes à la cristallisation fractionnée ; le premier, contenant la plus grande partie du lanthane et du praséodyme fut transformé en nitrates doubles magnésiens ; le second, particulièrement riche en néodyme, samarium, gadolinium et terres yttriques, fut également transformé en nitrates doubles, pour être, d'après Demarcay, fractionné en solution acide.

J'ai opéré la transformation de la première fraction en nitrates doubles-magnésiens par la dissolution des carbonates dans 143 cm^3 d'acide nitrique d=1,39 ; j'ai ajouté ensuite à la dissolution acide, par petites portions, de la « magnesia alba » du commerce jusqu'à ce qu'elle manifeste avec le rouge de Congo une réaction nettement alcaline[1]. On dilue ensuite, fait bouillir la solution et la magnésie s'étant en partie dissoute, celle-ci détermine une précipitation gélatineuse des métaux étrangers qui peuvent se trouver parmi les terres rares (fer, manganèse, aluminium, etc.), ainsi que de la silice et de l'acide phosphorique. On concentre la solution dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce qu'une goutte complètement refroidie, se prenne en cristaux au bout d'un bâton de verre. La capsule encore chaude est refroidie dans un bain d'eau à 40°, ce qui détermine la cristallisation ; lorsque environ la sixième partie des cristaux s'est déposée, on décante les eaux-mères ; elles sont encore chaudes et donnent naissance au second jet de cristaux. Les mêmes opérations

---

[1] C'est là une des modifications apportées par *Muthmann et Weiss* (loc. cit.) à la méthode de Drossbach.

sont renouvelées jusqu'à ce que le matériel ait été séparé en 5 ou 6 fractions. Il y a avantage, d'après Drossbach, à procéder de cette façon ; si l'on effectuait les cristallisations à la même température, les différences de solubilité seraient moins bien tranchées. On procède ensuite comme il a été dit à propos de la méthode d'Auer de Welsbach. Muthmann et Weiss attachent une assez grande importance à la manière de conduire les cristallisations suivantes ; ils recommandent de pousser dans chaque fiole la cristallisation, de telle façon que cristaux et eaux-mères soient répartis par moitiés. Lorsque la cristallisation est déjà assez avancée pour fournir des fractions de tête incolores, on les élimine, car elles contiennent le lanthane et le cérium. Ce dernier peut être éloigné facilement par une méthode d'oxydation : Ces fractions constitueront de la sorte un matériel riche en lanthane. Les fractions suivantes, vertes, contenant surtout du praséodyme, sont mises de côté dès que leur spectre ne révèle plus la présence du néodyme. Enfin on opère de même avec les fractions qui donnent la bande caractéristique λ 559 du samarium. On peut encore activer la séparation, en ajoutant de temps en temps aux fractions plus solubles de petites quantités de nitrate double de cérium ; cette dernière terre joue en quelque sorte le rôle d'entraîneur ; comme par la solubilité de son nitrate double, le cérium se place entre le lanthane et le praséodyme, il prend à sa suite cette dernière terre, la séparant ainsi du néodyme[1].

---

[1] Avec les faibles quantités de terre que je possédais je ne pus évidemment pas pousser la séparation très loin, mais au cours de ces fractionnements j'ai pu confirmer quelques observations de Muthmann et Weiss. Ainsi les nitrates doubles magnésiens ne cristallisent pas toujours immédiatement dans les solutions riches en néodyme et en samarium, si celles-ci sont surchauffées ; il se forme alors en premier lieu du nitrate de magnésium sous formes d'aiguilles fines et enchevêtrées et

La seconde fraction provenant de la séparation par les carbonates fut transformée en nitrates doubles magnésiens et fractionnée en solution nitrique. En suivant la marche de la séparation au moyen d'un spectroscope, j'ai été surpris du peu de changement qui s'opère d'un tour de cristallisation à l'autre et en comparant cette méthode avec celle que j'ai appliquée ensuite sur un matériel identique, je donne la préférence à celle de Holmberg.

E. Essai de séparation par la méthode de Holmberg.[1]

La même quantité du matériel de didyme ci-haut, soit 250 grammes, fut transformée en oxyde et ce dernier transformé en nitrobenzène-sulfonate $R(C_6H_4NO_2SO_3)_3$ en l'ajoutant par petites portions à une dissolution concentrée d'acide nitrobenzène-sulfonique dans l'eau. Le liquide rouge-brun est concentré et la cristallisation fractionnée opérée d'après le schéma ordinaire. Dès les premiers tours de cristallisation on voit les différences s'accentuer parmi les cristaux ; ceux-ci se forment facilement par refroidissement de la solution concentrée ; ils sont bien développés et leur séparation des eaux-mères ne présente aucune difficulté. A mesure que le fractionnement avance, on voit les fractions de tête, soit les moins solubles, prendre une nuance de plus en plus claire, tandis que les fractions de queue, c'est-à-dire celles dans lesquelles s'accumulent les eaux-mères, prennent une teinte de plus en plus foncée.

---

comme celles-ci, colorées en jaune, entraînent avec elles le samarium, cela contribue à séparer celui-ci du néodyme, lorsqu'on essore et lave ensuite avec une solution de nitrate de magnésium.

[1] *O. Holmberg* (1907) Z. anorg. Ch. *53*, 81.

Les fractions moyennes conservent la couleur primitive rouge-orange. Les cristaux présentent également des différences très marquées : après une quinzaine de tours de fractionnement, soit après environ 120 cristallisations, les cristaux des fractions de tête ont la forme d'écailles jaunes-claires, les suivantes possèdent des cristaux jaune-verdâtres ayant la forme de tablettes ; à partir des fractions du milieu on trouve des cristaux plus gros, bien formés ; il est facile de les séparer par triage. Dès qu'une fraction de tête ou de queue refuse de cristalliser, elle est mise de côté, pour être plus tard réunie aux fractions correspondantes. J'ai obtenu après une vingtaine de tours de fractionnements, soit après environ 180 cristallisations, 18 fractions, dont l'examen spectroscopique a révélé une séparation très satisfaisante. Pendant toute la durée des fractionnements, j'ai pu suivre les progrès de la séparation au moyen d'un petit spectroscope à main et à vision directe, en observant simplement le spectre à travers les fioles. Comme je n'avais pas l'intention de pousser les séparations de ces terres jusqu'à l'obtention de produits absolument purs, mais plutôt de rechercher par quelle méthode j'arriverais le plus rapidement à purifier du néodyme, je me suis arrêté à ce nombre relativement restreint de 18 fractions[1].

Une certaine quantité de chaque fraction fut prélevée et précipitée à l'état d'oxalate. Les oxalates des premières fractions se déposent facilement et prennent un aspect cristallin, ce qui caractérise les terres cériques ; ceux des fractions suivantes se déposent en masses amorphes ; à mesure qu'on approche des dernières fractions,

---

[1] Les fractions de tête (cristaux) portent les N°s 1, 2, 3, etc., les fractions de queue portent par conséquent les N°s 16, 17, 18. J'ai ensuite déterminé la répartition des terres dans les différentes fractions.

les oxalates deviennent floconneux et se déposent difficilement. L'oyxde de la première fraction était d'un blanc jaunâtre ; de même les têtes de fractionnement éliminées au cours des opérations. Les fioles 6, 7, 8, et 9 contenaient un oxyde brun-foncé ; les terres suivantes étaient plus claires jusqu'à la 17me et 18me fraction qui possédaient de nouveau une teinte plus foncée.

L'examen du spectre d'absorption fournit des indications précieuses sur le résultat du fractionnement. Afin de pouvoir comparer les progrès de la séparation, je donne un tableau contenant les longueurs d'onde ainsi que les intensités relatives des bandes observées dans différentes fractions et je le fais précéder du spectre du matériel non fractionné. Ces observations ont été faites avec un spectroscope à réseau provenant de la maison Zeiss à Iéna. L'appareil est muni d'une vis à tambour permettant de lire directement les longueurs d'onde avec la précision de l'Ångström. Les différentes fractions ont été examinées en solutions de chlorures sous une épaisseur de 100 mm., pour une concentration constante, $^1/_8$ normale. Les fractions de tête et de queue étant moins riches en terres à spectre d'absorption ont été examinées sous des épaisseurs de 200 à 500 mm. J'ai choisi la concentration $^1/_8$ normale parce que j'obtenais la meilleure définition moyenne des lignes pour l'ensemble des fractions.

I. Chlorure de didyme avant le fractionnement.

Longueurs d'onde	Intensité	Elément	Caractère de la bande
688,3 μμ	1	Nd ?	
678 »	2	Nd	
636 »	0	»	visible seulement sous 200 mm.
623 »	1	»	
597 »	3	Pr ?	
592-586 »	3	Pr, Eu ?	

578,5 μμ	6	Nd	
576 »	6	»	
573,5 »	6	»	
571,6 »	6	»	
532,2 »	1	»	
522,2 »	9	»	étroite.
520,3 »	9	»	
513-511 »	4	»	diffuse.
508,8 »	4	»	»
482,5-480,5 »	6	Pr	»
477-474,5 »	4	Nd, Sm ?	»
468,5 »	8	Nd, Pr	»
462,5 »	0	Sm	visible sous 200 mm.
446-441 »	10	Pr, Nd, Sm	très diffuse.
433 »	0	Nd	visible sous 200 mm.
426,5 »	10	»	étroite, nette.

Les tableaux suivants contiennent les bandes d'absorption de quelques fractions du didyme, après une vingtaine de tours de cristallisation. Les fractions 6, 9, 12 et 15 ont été observées dans les mêmes conditions que le spectre ci-haut, c'est-à-dire en solution $^1/_8$ normale des chlorures. La fraction 1 ne donne pas de bandes d'absorption, même sous une épaisseur de 500 mm. ; à cette concentration, la fraction 2 ne donne que la bande λ 482 du praséodyme. Les fractions 3 et 18, pauvres en terres colorées furent examinées sous une épaisseur de 200 mm.

II. *Fraction 3.* Chlorure de didyme *(200 mm).*

Longueurs d'onde	Intensité	Elément	Caractère de la bande
576 μμ	1	Nd	large (milieu) nébuleuse.
521 »	2	Nd	assez large (milieu) nébuleuse.
482 »	5	Pr	» » » »
469 »	2	Nd	plus » » »
444 »	4	Pr	du même genre.

III. *6me fraction.* **Chlorure de didyme,** $^1/_8$ *N; 100 mm.*

680 μμ	2	Nd	étroite.
624 »	1	»	»
598 »	2	Pr	plus large, diffuse.
590 »	4	Nd	assez large.
579 »	4	»	étroite.
576 »	5	»	»
573,5 »	5	»	»
571,5 »	5	»	»
532,5 »	1	»	extrêmement faible.
522,5 »	8	»	étroite, nette.
520,7 »	8	»	» »
514-511 »	2	»	paraît décomposable, diffuse.
509 »	2	»	étroite.
481,5 »	10	Pr	moy. larg. bords estompés.
476 »	1	Nd	» » » »
469-468 »	8	Nd et Pr	très diffuse.
446-442,5 »	10	Pr	» »
427 »	9	Nd	étroite, nette.

IV. *9me fraction.* **Chlorure de didyme,** $^1/_8$ *N; 100 mm.*

687,5 μμ	2	?	étroite.
678 »	4	?	un peu moins étroite.
624 »	2	Nd	très fine.
598-591,5 »	2	Pr	très faib. max. à 598.
591,5-585 »	7	Nd et Pr	se rattache à la précédente.
585 570,5 »	9	Nd	» » » » »
533-531 »	2	»	assez nette.
528-525 »	4	Sm ? Nd	faible max. à 528.
525-523,2 »	4	Nd, Eu	» » » 525.
523,2-520,3 »	10	Nd, Er	bords plus intenses, fond d'absorp.
514-511 »	5	Nd	» » » » »
509 »	5	»	assez étroite.
482,5-481,5 »	8	» et Pr	diffuse.
477-475 »	2	Nd (Sm, Dy)	»
470-468 »	8	» Pr	estomp. vers λ ↘ ; sur fond diffus.
446-442 »	8	Pr, Sm	très diffuse.
433 »	2	Nd	assez large.
427 »	10	»	étroite.

V. *12me fraction.* **Chlorure de didyme,** $^1/_8$ *N; 100 mm.*

687,5 μμ	4	?	étroite.
678 »	6	?	»
640 »	1	Ho	»
631 »	0	?	douteuse.
626,5 »	0	?	»
624 »	4	Nd	étroite.

597,5 μμ	1	Pr	étroite.
590-585 »	4	Nd, Pr	
585-570,5 »	9	Nd, Eu	diffuse vers λ ≺ ; max. à 570,5.
532,2 »	4	Nd	diffuse.
526 } 528-518	4	Eu	
523,2 } 528-518	8	Nd, Er	étroite, bords diffus.
520,3 } 528-518	10	Nd	» » »
512 } 514-509	5	»	assez large.
509 } 514-509	6	»	étroite.
481.5 »	5	Nd, Pr	assez large ; très diffuse.
475,5 »	5	Sm, Dy	» » » »
469 »	8	Nd, Pr	diff. fond nébuleux.
462 5 »	3	Sm	large, très diffuse.
446-442,5 »	7	Pr, Sm	» »
433 »	2	Nd	assez large.
426 »	10	»	étroite, nette.

VI. *15me fraction.* Chlorure de didyme, 1/8 *N; 100 mm.*

688 μμ	1	?	étroite.
678 »	2	?	»
624 »	1	Nd	très étroite.
590-585 »	1	Pr	
585-580 »	6	Nd	
580-571 »	9	»	max. dans les bords.
533-531 »	2	»	
526 } 528-518	5	Eu ?	
524-523,2 } 528-518	9	Nd, Er	
520,3 } 528-518	9	Nd	
514-511 »	4	»	sur zône d'abs., faible.
509 »	4	»	» » » »
481 5 »	3	Pr	diffuse, assez étroite.
477-475 »	4	Sm	»
469 »	6	Nd, Pr ?	»
465,5-461 »	3	Sm	»
446-442,5 »	4	Pr, Sm	»
433 »	1	Nd	» assez large.
426,5 »	9	»	nette, étroite.

VII. *18me fraction.* Chlorure de didyme, 1/8 *N; 200 mm.*

Longueurs d'onde	Intensité	Elément	Caractère de la bande
679 μμ	1	Nd ?	étroite.
624 »	0	Nd	à peine visible.

579	5	Nd	diffuse.
576 } 585-571 »	5	»	»
574	5	»	»
571,5	5	»	»
522,2 } 527-519 »	8	»	sur fond nébuleux.
520,5	8	»	» » »
512,5	0	»	à peine visible.
509 »	0	»	» » »
477-475 »	0	Sm	» » » nébul.
469 »	2	Nd	
426 »	6	»	légèrement diffuse.

Ces spectres d'absorption montrent que la méthode de Holmberg, cristallisation fractionnée des nitrobenzène-sulfonates, est efficace pour scinder en un petit nombre d'opérations le didyme en ses deux composants : praséodyme et néodyme. Cette dernière terre s'est accumulée dans les fractions moyennes, à en juger particulièrement par les bandes λ 624 et λ 433 du néodyme, bandes bien visibles dans la 12me fraction, alors qu'elles n'apparaissent d'ordinaire que pour de fortes concentrations. Le praséodyme par contre s'est accumulé dans le premier tiers des fractions ; il est caractérisé par les fortes bandes λ 597 et λ 481,5 qui atteignent leur maximum dans la fraction 6. Le Sm et les terres yttriques se portent du côté des eaux-mères et peuvent être facilement séparés par sélection des cristaux. Cette séparation repose sur l'isodimorphisme des nitrobenzènes-sulfonates des terres cériques et des terres yttriques ; les premières donnant des sortes d'écailles ou de paillettes, les secondes, ainsi que le Sm et le gadolinium, formant de gros cristaux bien constitués qu'il est très aisé de séparer des autres. Les spectres ci-haut donnent les progrès de la séparation avant d'effectuer cette sélection des cristaux ; on voit ainsi mieux la marche de la séparation par le fait des seules différences de solubilité.

CHAPITRE III.

A. **Préparation de néodyme pur.**

Dans les essais préliminaires que je fis en vue d'étudier la séparation des terres cériques, j'obtins les résultats les plus satisfaisants par la méthode de Holmberg. Je me décidai donc à employer les nitrobenzène-sulfonates pour préparer un néodyme aussi pur que possible. Le néodyme que je possédais provenait de la maison Drossbach ; il était relativement pur : son spectre d'absorption indiquait de faibles quantités de praséodyme et de samarium.

Spectre d'absorption du **chlorure de néodyme initial** *en solution* $\frac{2}{1}$ *Norm. sous 50 mm d'épaisseur.*

Longueur d'onde	Intensité	Observations
689,6-680,9	5	décroit vers λ >
675,7-671,2	8-5	max. à 675,7.
638,1-634,9	3	
630,0-627,4	3	
624,9	3	
622,4	5	
591,0-567,5	8	floue vers λ <
532,4-530,7	3-5	max. à 532.4.
527,2 517,4	3	» » 517,4.
514,8-501,6	7	
482,0-478,8	3	faible estompée.
476,5-474	8	
469,5-467,7	9	nette, max. 467,7,
467,8-456,0 }		467,8 (Pr)floue.
457,7 }	9	max. de la précédente.
446,3-441,4	2	(Pr)très floue ; moins vers λ >
433,7-432,1	5	un peu floue.
427,9-426,5	8	nette.

Ce néodyme fut transformé en sulfonate par dissolution de son oxyde dans l'acide nitrobenzène sulfonique en solution aqueuse. Après avoir concentré jusqu'à apparition d'une mince couche cristalline à la surface du liquide, j'ai laissé cristalliser la solution encore chaude. La première portion de cristaux est essorée et les eaux-mères cristallisées encore cinq fois de la même manière, ce qui se fait facilement si l'on refroidit à 0° la dernière fraction. Les 6 portions ainsi obtenues furent ensuite soumises à la cristallisation fractionnée selon la méthode décrite par *Holmberg*[1]. Après environ une centaine de cristallisations, j'avais obtenu 15 fractions, dont la première, ainsi que les deux dernières, contenaient de trop faibles quantités de terre (quelques décigrammes d'oxyde) pour pouvoir faire une étude comparative des spectres d'absorption. Les 12 fractions restantes ont été transformées en chlorures et examinées sous une épaisseur de 200 mm. en solution $\frac{N}{8}$. Comme les différences ne sont pas très marquées d'une fraction à l'autre, je me contente de ne donner ici que les spectres de toutes les fractions paires.

Fraction 2 : *solution $^1/_8$ normale ; épaisseur 200 mm.*

Longueurs d'onde	Intensité	Observations
755,5-731,5	6	bords plus forts.
688,5	1	étroite.
679,0	3	moyenne.
622,7	1	étroite.
583,5-580,0-570,7	3 ; 9	diffuse vers le rouge.
531,5	1	très diffuse.
522,0	7	se détache sur fond faible et diffus.
520	7	idem.
513,2-510,7	4	très diffuse.
508,8	3	diffuse.
476-473	3	»
468,9	4	»
460,5	1	large, nébuleuse.
433	1	diffuse, moyenne.
426,5	10	étroite.

[1] *Holmberg* loc. cit.

Fraction 4; *solution* $^1/_8$ *normale*; *épaisseur 200 mm.*

755,0-730,7	6	max. dans les bords.
688,8	1	étroite.
678,7	3	assez étroite.
622,5	1	étroite.
583,5-580-570,5	2; 9	max. à 580 et 570; diffuse vers le rouge.
531,5	1	très diffuse.
522	8	fond diffus et faible.
520	8	» »
513,5-510,8	4	diffuse.
508,8	3	étroite, diffuse.
479,5	0	à peine visible; assez étroite; diffuse.
476,3-474	4	diffuse.
469	5	diffuse, assez étroite.
461	1-2	nébuleuse, large.
433	1	assez large,
426,5	10	étroite.

Fraction 6; *solution* $^1/_8$ *normale; épaisseur 200 mm.*

753-731	5	max. dans les bords.
688,3	1	étroite, diffuse.
678,5	3	assez diffuse.
637,5	0	à peine visible, étroite.
622,7	1	étroite.
583,3-580-570,5	1; 9	diffuse vers le rouge; max. vers 579 et 571,5.
531,8	1	diffuse; assez étroite.
525,7	1	étroite.
522	7	fond légèrement diffus.
520	8	» »
513,2-510,8	4	diffuse.
508,5	3	diffuse, assez étroite.
479,8	0	assez large, diffuse.
475,2	3	» »
468,8	5	assez étroite.
461	1-2	large, diffuse.
432,8	1	assez large.
426,7	10	étroite.

Fraction 8; *solution* $^1/_8$ *normale; épaisseur 200 mm.*

753,5-730,7	5	max. dans les bords.
688,8	2	étroite.
678,7	3	»
637,5	0	étroite, à peine visible.
623	1	» »
580,3-570,8	9	estompée vers le rouge; plus intense dans les bords.
531,8	1-2	diffuse, assez étroite.
525	1	accompagnée de 2 ou 3 autres encore plus faibles.
522	8	fond diffus.

520	8	fond diffus.
513,2-510,5	4	diffuse.
508,8	3	diffuse, assez étroite.
480	—	nébul., assez large, à peine visible.
475,3	3	larg. moy. diffuse.
469	4	assez étroite, diffuse.
460,8	1-2	assez large, nébuleuse,
433	1	moins large, diffuse.
426,8	9	étroite.

Fraction 10 ; *solution* $^1/_8$ *normale ; épaisseur 200 mm.*

752,2-729	4	max. vers 731,8.
688,3	2	se rattache à la première par une zone d'absorption.
678,5	3	
637,4	—	étroite, à peine visible.
623	1	étroite,
580-570,5	8	estompée vers le rouge.
531,5	1-2	moyenne largeur, floue.
525,0 } 527,2-518.3	1	fine.
523,5	2	»
521,8	6	»
520,0	6	»
531,2-510,5	3	diffuse.
508,8	2	diffuse, étroite.
481,0	1	largeur moyenne.
475,0	3	assez large, diffuse.
468,8	4	assez étroite, floue.
461,3	1	floue, assez large.
444	1	» »
432,8	1	» »
426,7	10	étroite.

Fraction 12 ; *solution* $^1/_8$ *normale ; épaisseur 200 mm.*

755,5-729,0	4	max. vers 731,8.
688,3	1	étroite.
678,3	3	un peu plus large, sur fond faible.
672,0	1	extrêmement faible.
622.7	1	étroite.
583,0-570,9	8	estompée vers le rouge, max. dans les bords.
531,5	1	assez étroite.
522 }	7	se détachant sur fond diffus.
520 }	7	faible vers λ $\succ$; accompagnée de satellites.
512,2	3	paraît composée.
508,8	2	étroite, floue.
481,2	1	extrêmement faible.
475,0	3	diffuse.
469	4	assez étroite, diffuse.
460,8	1	large, nébuleuse.
444	1	» »
433	1	» »
426,7	8	étroite.

La bande λ 755—729 est très large et paraît composée ; elle présente dans les premières fractions un maximun qui coïncide avec une bande appartenant probablement au praséodyme (731) ; l'intensité de cette bande va en diminuant dans les fractions de queue, ce qui confirme cette supposition.

La bande λ 688,5 est étroite et extrêmement faible ; elle conserve sensiblement la même intensité dans toutes les fractions ; elle appartient probablement au néodyme. Forsling l'a trouvée dans le néodyme purifié par Holmberg et lui attribue la longueur d'onde λ 689,5. Les fractions 4 et 5 contiennent une bande étroite, à peine visible λ 637 ou 637,5. Forsling cite pour le néodyme une bande extrêmement faible à λ 636 ; Muthmann et Rech lui attribuent la cote λ 636,6, Brauner λ 636,8.

La suivante, λ 622,7, également étroite, mais un peu moins faible, paraît être aussi une bande du néodyme.

Il vient ensuite une bande très forte assez large, mais d'intensité très inégale ; elle possède des maxima variant d'une fraction à l'autre, mais plus marquée dans les fractions 3, 4 et 5. Du côté du rouge elle possède une région diffuse, s'étendant approximativement dans les premières fractions de λ 583,5—λ580, mais à peine visible dans la fraction 4. La même bande possède deux maxima très intenses, plus nets dans les fractions moyennes et visibles surtout avec une fente plus large. Ces deux maxima : λ 574,5 et λ 571,5 coïncident avec les bandes λ 575,5, λ 573,5 et λ 571,6 du néodyme, bandes étroites, pouvant être confondues en une seule dans les solutions $^1/_8$ normale, mais se dédoublant d'une manière très nette si l'on étend la solution.

La suivante : λ 531,5, très faible et diffuse, appartient également au néodyme.

Puis vient un groupe de bandes étroites, dont deux

fortes du néodyme : λ 521,8 et λ 520 ; elles se détachent dans les premières fractions sur un fond assez large et diffus ; elles sont, dans les dernières fractions, accompagnées de satellites étroits, très faibles, dont l'un λ 523,5 coïncide avec une bande très forte de l'erbium et l'autre λ 525,7 avec une bande assez forte de l'europium ; cependant, il est assez peu probable que mon néodyme contienne cette terre, l'europium possédant une bande plus forte à λ 465, tandis que je n'ai pu observer aucune trace d'absorption dans cette région-là. Cette bande manque dans le néodyme de Holmberg examiné par Forsling en 1906, mais elle fut repérée par Schottländer (λ 525,7) par Rech-Muthmann (λ 525,4) et par Forsling (λ 525,4) en 1892—1893, ce dernier l'ayant trouvée dans le néodyme préparé par Cleve.

Les deux bandes suivantes λ 513,2—510,7 et λ 508,7 sont toutes deux faibles et diffuses, mais appartiennent au néodyme.

Toutes les fractions, excepté la première, donnent une bande λ 480, de grandeur moyenne, très diffuse et à peine visible. Elle ne paraît pas être due au praséodyme, car elle augmente légèrement d'intensité du côté des eaux-mères. Rech et Schottländer la mentionnent et l'attribuent au néodyme.

La bande λ 475 qui vient ensuite coïncide avec une bande du dysprosium ; cette coïncidence est sans doute fortuite, car la bande en question conserve la même intensité dans toute la série des fractions. Schottländer, ainsi que Böhm mentionnent une bande du néodyme de même longueur d'onde ; Rech-Muthmann lui assignent la cote λ 475,4 et Forsling-Holmberg λ 474,8—474,2.

La bande suivante λ 468,9, d'intensité moyenne est assez étroite mais diffuse ; ici encore il y a coïncidence avec la forte bande du praséodyme λ 468,7 ; les diffé-

rents auteurs qui ont étudié le spectre du néodyme l'attribuent à cette dernière terre. Cette bande est suivie d'une autre, assez large mais extrêmement faible et diffuse, située approximativement à λ 444 et apparaissant seulement dans la dernière fraction. On trouve également une bande λ 443—441,5 assez forte dans le spectre d'absorption du praséodyme ; mais d'une part, la coïncidence n'est pas très parfaite, et de l'autre, il paraît peu probable que le praséodyme se déplace du côté des queues de fractionnement. Holmberg a fait une étude comparative pour déterminer la solubilité des sels du praséodyme et du néodyme dans l'acide nitro-benzène-sulfonique : le néodyme est dissout dans la proportion de 46,1 $^0/_0$, tandis que le praséodyme ne l'est que dans la proportion de 33,9 $^0/_0$; le fractionnement doit donc entraîner ce dernier du côté des cristaux. Cette bande ne semble pas non plus appartenir au samarium (λ 433) car dans le spectre de ce dernier se trouve la bande λ 463 plus forte et cependant invisible dans les différentes fractions.

Il reste enfin les bandes λ 433 et λ 426,6 ; la première assez large mais très faible, la seconde très forte et étroite, conservant son intensité dans toutes les fractions de la série ; toutes deux appartiennent au néodyme.

Les poids atomiques des différentes fractions furent déterminés par la méthode titrimétrique de Krüss modifiée par *Wild*[1]. Cette méthode consiste à peser environ 0,1 gr. d'oxyde, à le dissoudre dans une solution $\frac{N}{10}$ d'acide sulfurique, puis à précipiter la terre avec une solution parfaitement neutre d'oxalate de potasse. L'acide en excès est titré avec de la soude caustique $\frac{N}{10}$ en employant la phenolphtaleïne comme indicateur. Cette méthode est beaucoup plus rapide que celle de Bunsen et ne nécessite qu'une

---

[1] *Wild*, Z. anorg. Ch. 1904, *38*, 192.

pesée ; en travaillant avec précaution, si l'on a un peu d'habitude et que la soude caustique est bien privée d'acide carbonique, on arrive en une vingtaine de minutes à faire une détermination.

La plus grande partie du néodyme s'étant accumulée dans les fractions 4,5 et 6, j'ai déterminé par une série de mesures les poids atomiques moyens de ces fractions. Je trouve, pour la quatrième fraction 144,6 ; pour la cinquième et sixième fraction le même poids atomique : 144,4. Pour les déterminations d'hydrate de néodyme dont il sera question plus loin, j'ai employé les fractions 5 et 6 comme étant particulièrement mieux débarrassées du praséodyme ; tandis que pour l'étude de la phosphorescence, je me suis servi de la fraction 4 bien exempte de samarium.

B. Préparation du praséodyme.

Pour obtenir du praséodyme pur, j'ai également appliqué la méthode de Holmberg en partant de 50 grammes d'oxyde de praséodyme Drossbach ; ce produit ne contenait que des traces de terres étrangères. Il possédait le spectre d'absorption suivant :

Chlorure de praséodyme $\frac{N}{32}$ *sous une épaisseur de 200 mm.*

λ	Caractère du spectre
598,5-595,6	faible, bord rouge net.
595,4-593,5	très faible, minimum.
593,5-591,7	faible, 593,5 assez nette.
591,7-586,0	maximum,, int. moyenne.
586,0-581,6	partie estompée.
482,4-479,6	très forte, bord violet assez net.
vers 475	léger voile.
470,8-465,5	très forte ; floue vers le violet, aussi un peu vers le rouge.
448,8-437,0	bande très large, côté violet plus net que le côté rouge ; assez forte.

Je l'ai fractionné en 15 fractions, dont la 6me contenant environ 5 gr. d'oxyde PrO_2 me parut être la plus pure. Les deux dernières fractions ont fourni des oxydes bruns, les autres des oxydes noirs. Son spectre d'absorption en solution $\frac{N}{32}$ de chlorure donne un spectre très bien défini contenant dans la partie visible les bandes suivantes :

Fraction 6. **Chlorure de praséodyme** $\frac{N}{32}$ ***sous une épaisseur de 200 mm.***

λ	
598-596	bande étroite, floue, très faible.
vers 592	une bande extrêmement faible.
590,7-586,5	très floue, assez faible (bord aprox. 585).
482,6-480,5	très forte, bords diffus.
470,2-466,2	bord violet estompé, milieu fort.
447,0-439,1	large, assez forte, bord violet plus flou que le côté rouge.

La bande λ 592 appartenant sans doute au néodyme a presque complètement disparu ; les autres bandes sont devenues plus franches, en sorte que l'on peut conclure à l'homogénéité de ce praséodyme et à un état de pureté relativement grand.

C. Préparation de samarium pur.

La difficulté de préparer du samarium exempt de néodyme et de gadolinium est suffisamment connue ; mais il ne me paraît pas inutile d'insister sur le fait que le samarium n'avait jamais pu être débarrassé de l'europium, avant les importantes recherches de *M. G. Urbain*[1] sur les éléments séparateurs.

Pour obtenir le samarium à l'état de pureté on se servait autrefois de la méthode des sulfates doubles de po-

[1] *G. Urbain* (1906) Journ. Ch. et phys. IV 105.

tasse ou de celle de *Demarcay*[1] ; cet auteur opérait la cristallisation dans l'acide nitrique concentré en employant soit les nitrates simples des terres de la samarskite, soit aussi les nitrates doubles magnésiens de ces mêmes terres. Les observations de Demarcay sur la cristallisation des nitrates doubles magnésiens furent plus tard mises à profit par *Muthmann et Weiss*[2] ; ces auteurs ont traité des sels de samarium en grande quantité, afin d'en obtenir le métal.

Lorsqu'on cristallise les nitrates doubles magnésiens en solution neutre, on remarque, pour le samarium, une certaine propension à scinder son sel double, et cela entre des limites de températures relativement grandes : une solution chaude de nitrate double magnésien et de terres cériques abandonne, en se refroidissant, des cristaux de nitrate de magnésium, qui sont suivis d'un dépôt de cristaux de nitrate double de didyme, tandis que le nitrate de samarium reste dans les eaux-mêres. Mais, bien qu'il soit aisé par ce procédé d'obtenir assez rapidement une grande quantité de samarium, il n'est pas facile, par contre, de l'obtenir exempt d'europium.

M. Goste *Bodmann*[3] avait découvert en 1898, que les terres rares formaient avec le bismuth des sels isomorphes. Cette découverte avait une importance capitale au point de vue théorique d'abord, car elle portait à la théorie soutenant la divalence des terres rares, un coup sensible. Elle avait, de plus, une importance très grande au point de vue pratique, puisque M. G. Urbain et H. Lacombe utilisèrent l'isomorphisme du bismuth et des terres

---

[1] *Demarcay* (1896) CR. *122,* 728 ; CBl. 1896, I, 1052.
[2] *Muthmann et Weiss* (1904) Lieb. Ann. 331, 1 ; CBl. 1904, I, 1393.
[3] *G. Bodmann* (1898) Ber. *31,* 1237 ; CBl. II, 90.

rares pour séparer l'europium du samarium[1]. C'est la méthode que j'ai également employée pour préparer du samarium exempt d'europium et d'autres terres.

Je possédais 45 gr. d'un oxalate de samarium de la maison Drossbach. Pour le transformer en nitrate je le chauffai dans 200 cm^3 d'acdie nitrique concentré (1,4). Son spectre d'absorption, en solution de nitrate neutre, révélait la présence d'un peu de Nd par les bandes fines, mais très faibles aux environs de λ 575 et λ 522 ; il révélait aussi la présence de l'europium, par les bandes λ 318 et λ 298 enregistrées photographiquement.

J'ai préparé d'abord une certaine quantité de sel double du type $3(NO_3)_2Mg + 2(NO_3)_3Bi + 24H_2O$ en mélangeant en proportion convenable les nitrates simples de bismuth et de magnesium. Après avoir transformé le nitrate de samarium en nitrate double magnesien, j'ai mélangé ce dernier avec 5 fois son poids de nitrate double bismuthique et commencé les cristallisations. Celles-ci furent effectuées selon la méthode ordinaire ; mais au lieu de concentrer les eaux-mères, je leur ajoutai du sel double de bismuth en proportion telle que la cristallisation se fasse par simple refroidissement. Les fractions de tête étaient éliminées à mesure que la quantité de sel devenait trop faible pour continuer la cristallisation ; 3 fractions furent ainsi écartées (elles ne sont pas comptées parmi les fractions finales). Après environ 250 cristallisations, j'avais réparti mon samarium sur 12 fractions.

Pour éliminer le bismuth, j'ai dissout chaque fraction

---

[1] Le samarium obtenu par M. Urbain par la méthode des nitrates doubles magnésiens a été reconnu comme très pur par une analyse spectrale minutieuse de G. Eberhardt (Z. anorg. Ch. *45*, 374) ; cet auteur fait remarquer que la méthode Urbain et Lacombe peut être regardée comme quantitative, ce qui n'arrive pas fréquemment dans la chimie des terres rares.

dans ses eaux-mères, puis versé les solutions encore chaudes dans de grands cylindres contenant 3 litres d'eau distillée froide. La plus grande partie du bismuth fut ainsi précipitée à l'état de sous-nitrate qui, après un repos de 24 heures, put être séparé du liquide par décantation. Les différentes fractions furent ensuite traitées par l'hydrogène sulfuré, ce qui détermine encore, surtout dans les dernières, d'abondants précipités de sulfure de bismuth. Les précipités furent éloignés par filtration et le liquide clair, contenant le samarium et le magnésium, fut additionné d'ammoniaque. Les terres rares précipitent en entraînant une forte proportion de magnesium ; après avoir attendu 24 heures pour que le dépôt fut complet, je l'ai lavé par décantation, puis sur le filtre où il fut redissout avec l'acide chlorhydrique, afin de subir un nouveau traitement par l'hydrogène sulfuré. Les dernières traces de bismuth furent alors éloignées ; le samarium fut débarrassé du magnésium par précipitation à l'ammoniaque, et les hydrates bien lavés, dissous dans l'acide nitrique. Les nitrates furent enfin précipités par l'acide oxalique et les oxalates calcinés pour être transformés en oxydes.

L'examen spectroscopique des différentes fractions confirme les observations de MM. Urbain et Lacombe ; l'europium est séparé du samarium par le bismuth, qui s'accumule entre les deux terres, et joue donc le rôle d'élémnt séparateur. Même après ce petit nombre de cristallisations j'ai pu, en partant il est vrai d'un samarium assez pur, obtenir une fraction, la troisième, qui, même sous de fortes concentrations, ne permettait plus d'apercevoir les bandes de l'europium. D'autre part, à partir de la huitième fraction, où le bismuth s'était accumulé au maximum dans le cours des cristallisations, on peut apercevoir la bande fine et nette, mais extrêmement faible de l'europium, λ 525, qui apparaît un peu moins faible dans la dixième fraction.

Spectre de la 1re *fraction du* **samarium** *en solution de* **nitrate** *à 3 %; épaisseur 100 mm.*

λ 581,5-570,5	extrêmement faible avec 3 ou 4 max. impossible à définir.
548,5	milieu d'une bande de même largeur extrêmement faible.
521,5	idem.
499,5	milieu d'une bande faible diffuse.
477,5	» » » forte estompée vers le rouge depuis 492; estompée aussi vers λ <.
463,5	très forte diffuse.
vers 442	très diffuse, large, moins forte.

Spectre de la 3me *fraction du* **samarium** *mêmes conditions que ci-haut.*

λ 559	très faible moyenne.
499	assez forte, milieu.
490	à peine visible, milieu.
480	max. d'une bande large, forte, estompée.
463,5	» » » très » »

Spectre de la 10me *fraction du* **samarium**, *mêmes conditions.*

λ 576-573,5	très faible.
525	très faible, très fine.
484-474	large, assez forte, très diffuse.
466,5-462,5	» » » » »

On voit, par le spectre de la fraction 1, qu'un peu de néodyme s'est accumulé dans les têtes de fractionnement, tandis que le samarium de la fraction 3 n'est souillé que par une terre donnant une zône d'absorption extrêmement faible vers λ 490 ; cette bande se trouve, à peu près à égale intensité, dans la fraction 2, mais a totalement disparu dans la fraction 4 ; il se pourrait que ce fut encore un reste de didyme. Dans la dixième fraction, on aperçoit la bande λ 499 du samarium seulement sous 200 mm. ; les bandes λ 480 et λ 463 sont moins fortes et plus diffuses que dans la fraction 3. Le samarium de la fraction 3 étant particulièrement pur, je l'ai employé dans

la préparation d'une série de substances phosphorescentes qui seront étudiées plus loin.

D. Purification de l'erbium.

De l'ancien oxyde à sel rose de Mosander, dénommé erbium par Berlin, Cleve obtint le thulium et l'holmium. Lecoq de Boisbaudran signala dans l'holmium la présence d'un nouvel élément, le dysprosium, préparé par Urbain dans la suite à l'état de pureté. L'erbium, ainsi débarrassé de ces terres, prit le nom de néo-erbium. Cependant que divers auteurs émettent encore des doutes au sujet de l'homogénéité de cette terre, Urbain, s'appuyant sur la constance des caractères spectraux au cours d'un fractionnement par les éthylsulfates semble considérer le néo-erbium comme indivisible.

Beaucoup d'incertitude règne donc encore dans le domaine embrouillé des erbines et la préparation de l'erbium à l'état de pureté est l'un des problèmes des plus délicats à résoudre. L'erbium, de même que l'yttrium, se trouvent en proportions assez fortes dans les terres yttriques, mais la difficulté provient du fait que l'erbium se trouve accompagné de terres dont les caractères chimiques sont très voisins des siens : le dysprosium, l'holmium et le thulium. Ni les méthodes ordinaires de basicité, ni les méthodes de cristallisations ne permettent de les éloigner sans de longs et pénibles travaux. Les terres du groupe de l'erbium présentent des spectres d'absorption ; mais ceux-ci sont encore trop insuffisamment définis pour que l'on puisse s'en servir avec une complète certitude. Les spectres d'absorption du dysprosium, de l'holmium et du thulium sont pauvres en bandes, dans la partie visible du spectre et de plus, ces bandes sont difficiles à repérer tant à cause de leur

coïncidence avec les bandes de certains autres éléments, qu'à cause de leur faible intensité. Le néo-erbium possède un spectre d'absorption beaucoup plus riche ; il est même caractérisé par certaines bandes fines et fortes dans la partie visible, bandes qui rappellent le spectre du didyme. Cette richesse en bandes, dont les unes sont très faibles et les autres beaucoup plus fortes, est, ce que Demarcay considérait comme un cas d'anomalie dans la spectroscopie des terres rares ; car les bandes faibles, d'une dissolution concentrée, peuvent être dûes à la présence d'une trace d'une terre absorbante dans la masse principale du corps dissout. On admet généralement comme critérium de la pureté d'une terre rare, la constance des caractères spectraux, jointe à la constance des poids atomiques dans une série de fractions consécutives. Or, l'erbium est le plus souvent souillé d'yttrium, et cette dernière terre, ne donnant pas de sels colorés, ne peut être observée que par les spectres d'étincelle avec le dispositif décrit par *M. Lecoq de Boisbaudran*[1] ou avec les spectres d'arc, méthodes délicates étant donné la multitude des lignes.

Si, pour séparer l'yttrium de l'erbium, on se sert de la cristallisation fractionnée des nitrates simples en solution acide, les deux terres ne se séparent pas facilement l'une de l'autre, et cependant, ce mélange, par la constance des caractères spectraux, semble établir l'existence d'une substance unique. Dans le but d'opérer cette séparation, *Muthmann et Böhm*[2] adoptent la précipitation fractionnée des chromates, méthode que *Moissan et Etard*[3]

---

[1] *Lecoq de Boisbaudran* (1885) CR. *101*, 552 et 558. Observation du spectre de fluorescence au moyen de l'étincelle renversée, le pôle positif étant réuni au liquide et le pôle négatif étant constitué par une électrode en platine fixée au fond du vase.

[2] *Muthmann et Böhm* (1900) Ber. *33*, 42 ; CBl. 1900, I, 397.

[3] *Moissan et Etard* (1896) CR. *122*, 573 ; CBl. 1896, I, 887.

ont appliqué, pour préparer de l'yttrium exempt d'erbium. A cette méthode, dont le défaut est d'apporter un réactif fixe, Urbain préfère celle de la pyrogénation des nitrates.

La purification de l'erbium est donc rendue peu aisée, tant par les analogies physico-chimiques qui unissent étroitement deux termes consécutifs de la série : dysprosium, holmium, yttrium, erbium, thulium (dans l'ordre croissant de la solubilité de leurs sels) que par les observations minutieuses exigées par leurs propriétés spectroscopiques. Les travaux récents de Hofmann et de ses élèves ont déjà jeté un peu de lumière sur les erbines. Cet auteur a publié sur la purification du néo-erbium un travail d'après lequel il a obtenu de l'erbium exempt des terres qui l'accompagnent généralement. A l'occasion d'une purification que j'ai tentée avec une trop faible quantité d'erbium de Drossbach, je résumerai ici le mode de procéder de *Hofmann et Burger*[1].

Le matériel d'erbium est d'abord soumis à un traitement par le sulfate de potasse concentré ; cela permet d'éliminer les terres cériques dont les sulfates doubles sont moins solubles que celui de l'erbium, et parmi elles, surtout le samarium. La fraction soluble est ainsi débarrassée de ces terres, de même que de la plus grande partie de l'holmium[2]. Pour cela, on procède comme suit : la solution neutre de nitrate d'erbium est mélangée avec un excès de sulfate de potasse en poudre et chauffée au bain-marie ; elle est ensuite reprise avec une dissolution concentrée de sulfate de potasse et versée encore chaude

---

[1] *Hofmann et Burger* (1908) Ber. *41*, I, 308.

[2] D'après Hofmann, son erbium après cette première opération, révélait encore la présence de Ho par les bandes λ 640 et 536 ; cette terre ne put pas être éloignée.

dans une dissolution saturée de ce même sel. Le tout est introduit dans une bouteille fermée et agitée, à plusieurs reprises, pendant trois jours. La partie soluble est alors séparée par filtration et convertie en nitrate. Celui-ci est traité sur le bain-marie avec du nitrite de soude, puis évaporé plus complètement sur un bain de sable. En reprenant ensuite avec beaucoup d'eau, la majeure partie de l'erbium précipite à l'état d'hydrate, tandis que les terres plus basiques restent en solution. Le précipité est ensuite transformé en formiate et l'on procède à plusieurs cristallisations partielles, jusqu'à ce que les terbines, moins solubles, aient été éloignées[1]. Puis quelques précipitations à l'ammoniaque, très graduellement effectuées en solution étendue, doivent dans les premières fractions éliminer le thulium et l'ytterbium. Enfin, par la cristallisation fractionnée des éthylsulfates[2], le dysprosium doit disparaître des fractions les plus solubles.

J'avais à ma disposition environ 15 gr. d'oxyde d'erbium, provenant d'un oxalate de Drossbach. Avant de lui faire subir les opérations ci-haut, je l'ai débarrassé des métaux précipitant par l'hydrogène sulfuré et j'ai examiné sa solution de nitrate, à 10 %, sous une épaisseur de 200 mm.

Nitrate d'erbium avant le fractionnement.

λ	Caractères du specire	éléments supposés
de 695 vers $\lambda >$	forte absorption	Er (Thu)
684,5-680	faible	Nd
667,5	plus faible et plus étroite (milieu)	655-653 fort Er 645-640 moyenne
656,5-641,5	intensité moyenne avec maxima	641,5 max. de la précédente Ho

[1] A ce moment de la purification, l'erbium de Hofmann analysé spectroscopiquement contenait encore des traces d'yttrium, d'ytterbium, ainsi que des quantités très faibles de thulium, néoholmium et dysprosium.

[2] *Urbain* (1900) An. ch. phys. (7) *19*, 184; CBl. 1900, I, 516.

582-571	large, floue, faible, diffuse vers λ ↘	Nd
550,0	extrêmement faible	Er
544,5	milieu d'une bande très faible	Er rattachées les unes aux autres
542,0	» » » assez forte	
538,5-536,5	assez forte avec max. à 536	Ho
523,5	étroite, très forte (milieu) sur fond	Er
519	plus faible jusque vers 519 et pos-	Nd
521,0	sédant un faible et étroit max.	Er
493,0-483,5	région d'absorption avec des maxima : 491,5 faible diffus	Er
	488,5-487 très forte surtout à 488,5	Te, Er
	485 faible	Ho
473,5	large diffuse, extrêmement faible	Dy
468	moins large » »	Nd, Pr
450	forte, étroite; se détachant sur 456,0-448,5 bande très estompée vers λ ↘	Er
442,5	très faible, large, nébuleuse.	(Pr) Er

L'ensemble du spectre est bien caractéristique de l'erbium ; mais on y remarque à plusieurs endroits des bandes étrangères, notamment celles de l'holmium λ 641,5 ; λ 544,5 ; λ 536 et λ 485. Vers λ 700, se trouve une bande appartenant probablement au thulium. A côté d'une bande moyenne de l'erbium, on remarque vers λ 488,5 un renforcement qui paraît être dû au terbium. On aperçoit aussi deux bandes très faibles, dont l'une assez large vers λ 473,5 est caractéristique du dysprosium et l'autre plus étroite vers λ 468 appartient au didyme.

Avec la faible quantité de matière première dont je disposais, je n'ai pu effectuer les différentes cristallisations et précipitations fractionnées jusqu'à disparition complète des bandes appartenant aux éléments étrangers. Ces bandes sont au contraire mieux visibles, quoique moins intenses ; leur dédoublement s'est opéré, et certaines d'entre elles, qui formaient des masses d'absorption diffuses, présentent maintenant des bandes nettes et étroites. L'erbium que j'ai soumis à ce commencement de purification est donc encore loin d'avoir atteint l'homogénéité voulue. Le

spectre d'absorption qui suit, observé sous les mêmes conditions que le spectre de la matière première, fait voir qu'un commencement de séparation a eu lieu et que certains éléments (Dy, Te), à en juger par l'absence de leurs bandes caractéristiques ont déjà disparu.

Erbium ayant subi un commencement de purification par la méthode d'Hofmann.

λ	Caractères du spectre	éléments supp
de 695 vers $\lambda >$	absorbtion progressive	Er (Thu)
684,5-680	très faible	Nd
669,0-641,0 grande région très nette d'absorption avec des maxima	667,5 faible	Er
	660,0-649,5 plus forte	»
	654,5 très forte, étroite, nette	»
	650 faible	»
	645 très faible	?
	642,5 » »	?
581,5	bandes très fines, très nettes, très faibles	Nd
579,0		»
576,0		»
573,5		»
571,5		»
550,0	faible étroite	Er
544,0	très faible, étroite	Ho
542,0	assez forte	Er
5365	» » diffuse, plus large	Ho
529,	à peine visible	?
523	très forte, estompée	Er
520,5	» » »	»
518,5	faible	»
494-485 région très diffuse et faible d'absorption avec des maxima	491,5 faible	»
	487,5 étroite, très forte	»
	485 très faible	Ho
450,0	très forte, diffuse	Er
442,5	très faible, large, diffuse (Pr)	»

Le spectre de l'erbium est ici mieux défini ; les bandes typiques ont une netteté plus grande. Cependant, le néodyme n'a pas disparu complètement ; la bande large et floue s'est résolue en 5 lignes fines, qui, par leur position

et leur intensité, permettent de conclure[1] à une proportion inférieure à 0,001 Nd. La bande λ 488,5 dûe au terbium, a disparu ; de même λ 473,5. Le spectre de l'holmium s'est un peu affaibli et les bandes en sont plus étroites. Plusieurs opérations seraient encore nécessaires pour obtenir un spectre exempt de bandes étrangères. La diversité des méthodes employées ici n'est donc pas suffisante pour l'obtention d'erbium pur ; chacune des opérations devrait pouvoir être répétée un plus grand nombre de fois ; mais alors le matériel initial serait réduit de beaucoup. Cet essai montre donc la difficulté que l'on éprouve à séparer les terres rares, en partant de quantités trop faibles ; d'autre part leur obtention, à un certain degré de pureté, devient de plus en plus pénible à mesure que l'on atteint le but par le fait de la réduction du matériel.

Parmi les terres rares que j'ai préparées à l'état de pureté, le néodyme, le praséodyme et le samarium m'ont fourni l'occasion d'étudier, sous l'action des rayons ultraviolets, certaines propriétés optiques de ces terres diluées dans des sulfures alcalins. Cette étude fait l'objet de la seconde partie de ce travail.

---

[1] *W. Rech* (1905) Absorptionsspectrum von Neodymchlorid. Z. wiss. Phot. Bd. III, Tafel II, p. 411.

CHAPITRE IV.

Sur l'oxyde et les hydrates du néodyme.

En parcourant les indications fournies par les différents auteurs qui se sont occupés du néodyme, on est surpris de trouver tant de divergences dans la définition de la couleur de son oxyde. *Auer de Welsbach*[1] qui le premier isola ce corps par la séparation du didyme en ses deux composants s'exprime ainsi : « *Heftig geglüht ist es blau, aber nicht lebhaft gefärbt und verändert seine Farbe beim Glühen in keiner Zone (der Flamme). Etwas verunreinigt wird es matter gefärbt, zuletzt ist es nur mehr aschgrau* ». *Baudouard*[2], par contre a obtenu un oxyde verdâtre ; *Jones*[3], franchement bleu à chaud ; *Demarcay*[4], bleu nuancé de violet ; *Muthmann et Röllig*[5], presque blanc avec une teinte gris d'ardoise ; *Lacombe*[6], bleu de ciel ; *Muthmann et Weiss*[7], « *rein grau blau ohne einen Stich ins Gelbe oder Braune* » ; celui de *Baskerville et Stevenson*[8], était violet pâle, bleu de lavande, bleu clair ; *Waegner*[9], enfin trouve que la couleur de l'oxyde de néodyme varie

---

[1] *Auer de Welsbach* (1885) Mhft. Ch. *6*, 477.
[2] *Baudouard* (1898) CR. *126*, 900,
[3] *Jones* (1898) Chem. N. *77*, 293.
[4] *Demarcay* (1898) CR. *126*, 1039.
[5] *Muthmann et Röllig* (1898) Ber. *31*, 1731.
[6] *Lacombe* (1904) Bull. S. Ch. (3) *31*, 570.
[7] *Muthmann et Weiss* (1904) Lieb. Ann. *331*, 1.
[8] *Baskerville et Stevenson* (1904) J. Am. Ch. S. *26*, 54.
[9] *A. Waegner* (1904) Z. anorg. ch. *42*, 118.

suivant son degré de pureté d'une part, mais aussi suivant son mode de préparation ; ces deux causes auraient pour effet d'amener une oxydation supérieure à celle du sesquioxyde Nd_2O_3.

Il est évident que la définition de l'oxyde de néodyme, tant par sa couleur que par sa teneur en oxygène, est intimement liée aux progrès réalisés dans sa purification. Il est en outre assez probable que, depuis la découverte de ce corps en 1885 par les belles recherches d'Auer de Welsbach, on est arrivé à le préparer à un degré de pureté tel que les terres étrangères qui peuvent encore s'y trouver n'influent plus ni sur sur son poids atomique, ni sur le spectre d'absorption de ses sels. La détermination précise de son poids atomique a, comme c'est le cas d'ailleurs pour les autres terres rares, stimulé les savants à rechercher des méthodes de séparation rapides et rigoureuses. La méthode des méta-nitrobenzène-sulfonates, employée par *Holmberg*[1], répond particulièrement bien à ces deux conditions. C'est cette méthode que j'ai employée pour purifier le néodyme qui devait servir à l'étude des oxydes. J'ai donné précédemment les indications sur l'état de pureté de mon néodyme. Je vais montrer dans ce qui suit, que la couleur de l'oxyde de néodyme ne dépend pas uniquement de son degré de pureté, mais qu'elle dépend aussi, pour une part, comme l'a établi Wægner partiellement, de son mode de préparation.

Des recherches entreprises à l'Institut de Physique de Fribourg sur les spectres de réflexion de l'oxyde de néodyme[2], m'engagèrent à préciser à quoi étaient dues les différences de nuances des oxydes employés, et à

---

[1] *Holmberg*, loc. cit.

[2] Cf. Veränderungen und Gesetzmässigkeiten im Reflexionsspektrum einiger der Neodymverbindungen. Freib. Inaug. Diss. von P. Cäcilian Koller O. M. K. Stans 1914.

étudier leur spectre en lumière réfléchie. Au moment où j'entrepris cette étude, les faits suivants étaient acquis :

1) par le grillage de l'oxalate au rouge clair, on obtient un oxalate exempt d'anhydride carbonique, de couleur brun-rose, appelé par *Waegner*[1] oxyde A, et possédant un spectre de réflexion caractéristique.

2) En grillant l'oxalate à une température très élevée et de manière à obtenir un poids constant, il se forme l'oxyde ordinaire, soit le sesquioxyde de Nd_2O_3, dont le spectre, différant du précédent, fut autrefois repéré en échelle arbitraire par *Auer de Welsbach*[2] et en longueur d'onde par Wægner. La couleur de ce dernier oxyde est généralement gris d'ardoise ; mais il devient d'un bleu très franc, lorsqu'on le prépare par calcination de l'hydrate dans un courant d'hydrogène.

3) Une pastille d'oxyde bleu, obtenue par forte compression de l'oxyde en poudre dans un cylindre d'acier, se délite à l'air humide et se transforme en une poudre fine, de couleur rose, lorsqu'elle a été préalablement chauffée au chalumeau oxhydrique. Le spectre de réflexion de ce produit est complètement différent de celui de l'oxyde bleu, à condition que l'humidité ait pu exercer toute son action ; dans les stades intermédiaires, c'est-à-dire au cours de la transformation, on peut observer la prédominance de l'un ou l'autre spectre.

4) En chauffant cette poudre rose, soit l'oxyde délité à des températures progressivement croissantes, on arrive à un stade de transformation qui fournit un oxyde brun-rose ; celui-ci présente à l'examen spectral un mélange de l'oxyde rose, avec celui décrit par Wægner sous le nom d'oxyde A et du sesquioxyde Nd_2O_3.

---

[1] *Waegner*, loc. cit. Z. f. an. Ch. *42*.

[2] *Auer de Welsbach*, loc. cit.

Il restait donc à déterminer si ces variations dans le spectre étaient dues à des transformations chimiques bien définies, et dans ce cas à préciser le genre de transformation.

Le type d'oxyde que l'on rencontre le plus généralement dans les terres rares est le type M_2O_3 ; c'est, sauf quelques rares exceptions, la forme la plus stable. On connaît actuellement, d'une manière certaine, trois terres qui échappent à cette règle ; ce sont le cerium, le praséodyme et le terbium, qui forment des oxydes MO_2 plus stables que ceux du type précédent. L'importance du tableau de Mendelejeff, et la place qu'il convenait d'y réserver aux terres rares, ont fait, que depuis une quinzaine d'années, plusieurs savants se sont occupés de la valence des terres rares. A propos du néodyme, *Brauner*[1] d'abord, puis Wægner ont remarqué que cette terre possédait un oxyde moins stable que Nd_2O_3 et qu'il devait être d'un degré d'oxydation plus élevé. Il devait contenir, d'après Brauner, un peu plus d'oxygène qu'il n'en correspond à la forme Nd_2O_5. Le même auteur ajoute cependant que le spectre d'absorption de son néodyme révélait une quantité appréciable de praséodyme (environ 2,9 $^0/_0$). Cette oxydation supérieure pouvait être due en partie à la présence de PrO_2. Trois ans plus tard, *Brauner*[2] se prononçait d'une manière plus catégorique : le néodyme forme un oxyde Nd_2O_4 très instable, son quatrième atome d'oxygène ayant une tension assez faible pour ne pas réagir sur un sel ferreux. Enfin, Wægner obtient par calcination de l'oxalate $Nd_2(C_2O_4)_3+10H_2O$, un oxyde A, auquel il croit pouvoir attribuer la formule Nd_4O_7. Wægner appuie cette hypothèse sur les faits suivants : constance du poids pour une certaine

---

[1] *Brauner* (1898) Amer. Ch. J. *20*, 345; CBl. 1898, II, 172.
[2] *Brauner* (1901) Proc. éhem. Soc. *17*, 67.

température (qu'il ne définit que par « helle Rotglut ») et spectre de réflexion caractéristique.

J'ai commencé par préparer une certaine quantité d'oxyde bleu et d'oxyde rose ; le premier par calcination à plus de 1000°, le second par le procédé décrit précédemment : confection d'une pastille avec l'oxyde bleu, chauffage de cette pastille au chalumeau oxhydrique et délitement à l'air humide (privé de CO_2) de la masse fondue ; cette dernière opération s'effectuait sous une cloche contenant un récipient avec de la potasse caustique en solution.

Afin de me rendre compte du changement de poids qu'éprouvait sous l'action de la chaleur l'oxyde de néodyme, en passant de la forme rose à la forme bleue, j'ai fait plusieurs essais qui m'ont tous fourni une diminution notable de poids. La perte variait entre d'assez grandes limites comme c'était à prévoir ; les oxydes délités depuis un temps assez long accusant une différence de poids plus grande que les oxydes fraîchement délités. Il est évident que ces pertes de poids s'entendent pour des opérations effectuées dans les mêmes conditions de température.

Dans les expériences que j'ai faites, pour déterminer la perte en poids, dûe au passage de l'oxyde rose à l'oxyde bleu, je me suis servi d'oxyde desséché pendant 6 heures à 130°, puis conservé dans un exsicateur à anhydride phosphorique, opération qui ne modifiait en rien la couleur de la substance. L'oxyde bleu, obtenu par calcination de l'oxalate à plus de 1000° dans un courant d'hydrogène, fut conservé dans le même exsicateur.

Deux nacelles en porcelaine, dont l'une, contenant l'oxyde bleu servant de témoin et l'autre, contenant un poids environ égal d'oxyde rose, étaient placées dans un four, à côté l'une de l'autre. Pour éviter l'adhérence des nacelles en porcelaine, contre les parois du four, je les ai placées toutes deux dans une longue nacelle en platine ;

cela me permettait aussi de pouvoir les sortir simultanément.

Le four, employé dans toutes ces déterminations, était un four électrique, à résistance en platine, construit par Häreus à Hanau. Il se compose d'un manchon horizontal, garni intérieurement de magnésie calcinée et extérieurement d'amiante. Un cylindre en porcelaine dégourdie, de 62 cm. de long et 4 cm. de large, forme la partie intérieure du four ; ce cylindre est entouré d'un mince ruban en platine, dont les spires, très rapprochées les unes des autres, permettent un échauffement très régulier. En régime normal, le four était alimenté par le courant continu, réglé au moyen d'un rhéostat ; il avait une résistance de 0,6 ohm à la température ordinaire, résistance qui augmentait beaucoup avec l'élévation de température et qui pouvait supporter un courant de 30 ampères. La température était mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique, en platine-iridium, fixé à côté de la substance. Afin de rendre plus exacte la détermination de la température, le nombre de millivolts du couple thermo-électrique a été mesuré par la méthode de compensation. Un pont de compensation, construit par la société anglaise « *The scientific Instrument, Cambridge* », servait à comparer les forces thermo-électriques avec un élément normal vérifié par la « *National Laboratory* ». Avant toute détermination, il a été nécessaire de connaître à quelle température correspondait, en régime permanent, le nombre de watts dont était chargé le four. Tout d'abord, j'ai établi expérimentalement la courbe ascendante de la température, en fonction du temps, pour un nombre de watts constant, jusqu'à ce que le régime permanent soit établi, c'est-à-dire, jusqu'à ce que la température du four ne varie plus qu'insensiblement avec le temps. Cette opération fut répétée pour diverses valeurs du nombre de watts, autant de fois qu'il était nécessaire

pour obtenir un réseau de courbes, compris dans les limites des températures employées. Ce réseau indiquait donc directement le nombre de watts à choisir, pour atteindre, en régime permanent, la température cherchée.

Les oxydes, préparés comme il a été indiqué plus haut, furent pesés, en portions autant que possible égales, sur une balance rapide, mais sensible, la balance de Curie. Ils furent mis dans le four et chauffés graduellement jusqu'à 1000°, tout en faisant passer un courant d'hydrogène bien sec, et cette température fut maintenue durant une heure. Pendant tout le temps que dura le refroidissement, la circulation du gaz ne fut pas interrompue.

Voici entre autres, les résultats fournis par trois oxydes de néodyme, primitivement de couleur bleue et devenus roses par délitement.

I.

	oxyde bleu (témoin)	*oxyde rose* (après 3 mois)
avant le chauffage	0,1022 gr	0,0995
après » »	0,0991	0,0874
	0,0031	0,0121 perte = 12,2 %

II.

		(après 6 mois)
avant le chauffage	0,0996 gr	0,1000
après » »	0,0986	0,0871
	0,0010	0,0129 perte = 12,9 %

III.

		(après 8 mois)
avant le chauffage	0,0986 gr	0,1004
après » »	0,0986	0,0864
	0,0000	0,0140 perte = 13,94 %

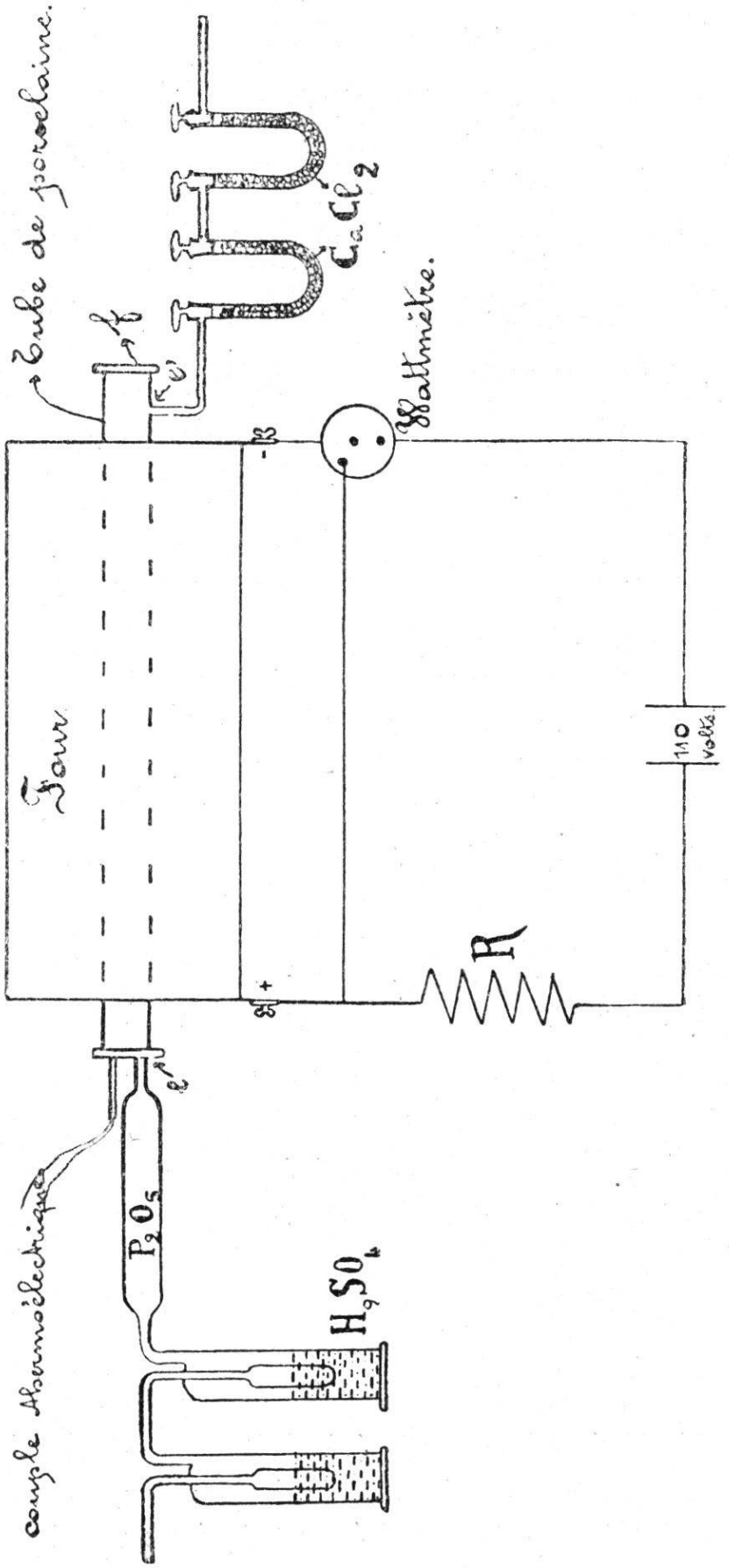
Les pertes subies par l'oxyde bleu sont insignifiantes, comparativement à celles de l'oxyde rose. Ce dernier a perdu en moyenne 12,7 % de son poids, par un chauffage à 1000°, dans un courant d'hydrogène. Les spectres de réflexion des deux oxydes sont devenus identiques.

Supposant que, par délitement de l'oxyde bleu, il s'était produit un hydrate, de même qu'il se produit de l'hydrate de calcium par délitement de la chaux fortement calcinée, j'ai, afin de vérifier cette hypothèse, préparé une certaine quantité d'hydrate de néodyme, de manière à comparer son spectre de réflexion avec celui de l'oxyde rose.

La préparation de l'hydrate de néodyme ne va pas sans quelques difficultés et sa pureté dépend beaucoup de son mode de préparation. La solution que l'on veut précipiter doit être avant tout très étendue (environ 2 $^0/_{00}$ d'oxyde), sinon le précipité risque de former des grumeaux, renfermant, avec les eaux-mères, toutes les impuretés qu'il n'est ensuite plus possible d'éliminer complètement. J'ai employé une solution de chlorure ; une solution de nitrate va également bien, pourvu qu'elle soit à une température de 40 à 50°. La précipitation n'est pas à conseiller avec de la soude ou de la potasse caustique, ces corps étant très difficiles à éliminer par les lavages. Le moyen le meilleur et qui m'a toujours bien réussi, consiste à verser lentement dans la solution très étendue de néodyme (chlorure ou nitrate à 2 $^0/_{00}$), un léger excès d'une solution à 1 $^0/_0$ d'ammoniaque ; le liquide doit être agité constamment pendant que se forme le précipité ; on chauffe ensuite sans dépasser 60° et laisse alors le précipité se déposer. Celui-ci dépose en quelques minutes des flocons roses et le liquide est décanté au moyen d'un syphon. On lave l'hydrate plusieurs fois avec de l'eau ammoniacale à 40° ; puis on le porte sur un filtre à rondelle, où les lavages sont continués et activés sous pression réduite ; on lave finalement avec de l'eau froide, mais ce dernier lavage ne doit pas être poussé trop loin si l'on veut éviter une transformation de l'hydrate en une substance colloïdale. Les dernières traces d'ammoniaque sont ensuite éliminées par un chauffage prolongé à 180°.

L'hydrate fraîchement préparé donne un spectre de réflexion pouvant être identifié avec celui de l'oxyde devenu rose. Il ne contient aucune des bandes caractéristiques de l'oxyde nommé par Wægner oxyde A. L'oxyde devenu rose est donc tout simplement de l'hydrate. Pour tâcher de retrouver l'oxyde A de Wægner, j'ai alors chauffé de l'hydrate progressivement et déterminé les pertes de poids éprouvées à différentes températures. Ces premiers essais, purement qualificatifs, m'ont cependant convaincu de l'existence d'au moins deux hydrates, situés entre l'hydrate rose ordinaire et l'oxyde bleu (que l'on obtient à haute température). Vers 320° se trouve en effet un point de transformation, pour lequel on obtient un hydrate brun clair, dont la composition chimique ne change pas — à en juger par la constance de poids et par le spectre de réflexion — jusque vers 520°. Aux environs de cette température il se produit une nouvelle transformation, accompagnée d'une perte de poids, d'une variation de couleur et d'une différence très marquée dans le spectre de réflexion. On obtient, si l'on compare les spectres de réflexion, le même hydrate que Wægner décrit sous le nom d'oxyde A. En élevant encore la température jusque vers 650°, une transformation extrêmement lente s'opère dans le sens de l'oxyde bleu ; on obtient à cette température un oxyde, à poids apparemment constant, donnant cependant encore quelques bandes de l'oxyde précédent ; sa couleur n'est pas franchement bleue, elle est grisâtre avec une légère nuance brune. L'oxyde franchement bleu ne s'obtient que dans un courant d'hydrogène, en ayant soin surtout, tant qu'il est encore chaud, de soustraire l'oxyde à l'action de l'air.

Ces déterminations ont été faites avec le dispositif suivant : Le four électrique, ainsi que les appareils de mesure, wattmètre et thermoélément étaient montés d'après


Tube de porcelaine.
f
e'
$CaCl_2$
Wattmètre.
Four
110 volts
R
e
couple thermoélectrique
P_2O_5
H_2SO_4

les indications précédentes (p. 75). Un tube en porcelaine vernie, de 80 cm. de long et 3 cm. de diamètre, s'engageait dans la partie intérieure du four (voir figure). Il se terminait d'un côté par une embouchure métallique e ; l'autre côté possédait une fenêtre en mica f, enchassée dans une monture, serrée par des écrous, et sur laquelle se trouvait une embouchure latérale e', de même forme que e. On pouvait, par conséquent, utiliser le four avec circulation de gaz.

J'ai fait un grand nombre d'expériences avec le tube, en mesurant simplement les pertes qu'éprouvaient mes hydrates ; quelques-unes de ces déterminations se trouvent dans les tableaux qui suivent. Lorsque je voulus contrôler mes résultats par une mesure directe, c'est-à-dire en déterminant l'augmentation de poids qu'éprouvaient des appareils à chlorure de calcium placés à la suite du tube, je dus renoncer à l'emploi de ce dernier ; car, à cause de sa construction défectueuse, les appareils à chlorure de calcium accusaient constamment une quantité d'eau, de beaucoup inférieure à celle qu'avaient perdu les hydrates. J'ai remplacé plus tard ce tube par un cylindre en verre difficilement fusible, dont l'une des extrémités était soigneusement rôdée, de manière à y fixer, par un ajustage en verre, les appareils à dessécher les gaz ; l'autre extrémité, plus étroite, communiquait également par un joint rôdé avec des appareils à chlorure de calcium ; ceux-ci devaient recevoir l'eau perdue par les hydrates par suite du chauffage.

L'hydrate, d'abord séché aussi soigneusement que possible dans un exsicateur à anhydride phosphorique ou dans un four électrique à la température de 180°, se trouvait vait étalé dans une nacelle en porcelaine de 10 cm³. La transformation s'opérait aisément, même avec 3 gr. de substance, à condition de chauffer durant un temps suffi-

sant. Le séchage à 180° m'a donné de bons résultats ; il n'est pas très économique, mais plus rapide que le séchage à l'excitateur ; il est cependant nécessaire de chauffer durant 24 heures. La perte d'humidité est assez considérable ; un hydrate de néodyme chauffé à 100° durant plusieurs heures dans une étuve, perd encore 3 à 5 % de son poids, si on le sèche ensuite jusqu'à poids constant au four électrique. Sa température de décomposition est, il est vrai, aux environs de 320°, mais il est tout à fait inutile, pour le sécher, de le chauffer à plus de 180° ; je m'en suis convaincu par une série d'expériences préliminaires.

Une fois séché aussi parfaitement que possible, l'hydrate fut pesé et introduit dans le four, dont la température fut maintenue constante. Le tableau suivant donne les valeurs fournies par 8 mesures, effectuées à des températures de 320 à 500°.

N°	Température	Durée	Poids initial	Poids final	Différences absolue	Différences en %
1	320-350° C	22 h.	0,0500 gr	0,0465 gr	0,0035 gr	7,00
2	380-390	12 »	0,2009 »	0,1877 »	0,0132 »	6,60
3	390	21 »	0,1980 »	0,1842 »	0,0138 »	6,96
4	390	21 »	0,2001 »	0,1864 »	0,0137 »	6,84
5	380	4×24 »	2,9679 »	2.759[illegible]4 »	0,2085 »	7,02
6	450	15 »	0,2081 »	0,1943 »	0,0138 »	6,63
7	440	27 »	1.0402 »	0,9660 »	0,0742 »	7,13
8	500	15 »	0,0507 »	0,0471 »	0,0036 »	7,10

Ces mesures donnent une perte moyenne de 6,91 %, pour des températures et des durées de chauffage variables. Les écarts un peu considérables s'expliquent par le fait que les mesures sont rendues très délicates, à cause de l'instabilité des hydrates formés ; ceux-ci sont, en effet, assez hygroscopiques. Il était nécessaire que toutes les pesées fussent effectuées rapidement et que la balance fut parfaitement réglée. La balance de Curie (à oscillations amorties), que j'ai constamment employée dans ces pesées,

répondait bien à ces conditions ; je pouvais lire directement le $^1/_2$ mgr. et apprécier les $^1/_{10}$.

Cette perte moyenne de 6,9 $^0/_0$ correspond à une transformation de l'hydrate $Nd(OH)_3$ en un hydrate moins riche en eau. Pour chaque groupe de molécules $Nd\ (OH)_3$, il y a mise en liberté de 3 molécules d'eau lorsque la température atteint 320° et ne dépasse pas 520°. La vitesse de déshydratation dépend évidemment de la température, de l'arrangement de la substance et d'une bonne circulation des gaz ; un courant modéré d'azote l'active beaucoup. Par le dispositif décrit en dernier lieu, j'ai pu constater directement les pertes de l'hydrate par l'augmentation de poids des tubes en U. Ces derniers étaient reliés au tube, et entre eux, par des rôdages non graissés ; ils se trouvaient enfermés dans une boîte dont l'intérieur était desséché par du chlorure de calcium. Tout le soin possible fut mis dans les manipulations, de manière à éviter les causes d'erreur dans les pensées, humidité par suite d'un contact avec les mains, différences de poids causées par une mauvaise suspension à la balance, etc.... Les résultats n'ont cependant pas toujours été satisfaisants ; ils indiquent, quelquefois, une quantité d'eau trop faible. Cela peut tenir à ce qu'une petite quantité d'eau se condense dans le grand tube, au lieu de pénétrer dans les tubes en U. Seul, un passage prolongé d'Az, bien desséché, peut entraîner l'eau ainsi déposée ; mais alors, la difficulté consiste à faire agir le courant gazeux de manière continue et à ne pas dépasser le temps nécessaire à la transformation de l'hydrate, sinon le chlorure de calcium, par une circulation trop prolongée d'Az sec, serait amené à perdre ce qu'il a gagné.

Je donne ici deux déterminations faites avec l'emploi des tubes en U :

Temp.	Durée	Poids initial de l'hydrate	Poids final de l'hydr.	Eau perdue par l'hydr.	Perte en %	Eau gagnée p. l. tubes	en %
350	28 h.	0,8913 gr	0,8277 gr	0,0636 gr	7,14	0,0585 gr	6,57
350	22 »	1,1077 »	1,0309 »	0,0768 »	6,94	0,0757 »	6,83

L'hydrate ainsi obtenu, par perte de 6,9 % d'eau, est brun clair avec une légère teinte rose. Son spectre d'absorption, qui sera décrit plus loin, ne présente plus de bandes communes avec celles de l'hydrate ordinaire ; il est moins intense et moins net que ce dernier.

En continuant de chauffer, il se produit, à partir d'environ 520°, une nouvelle transformation avec une perte d'eau beaucoup plus faible, et l'hydrate résultant prend une nuance moins foncée. Cette perte en eau fut déterminée de la même manière que pour l'hydrate précédent. Le tableau suivant indique une diminution moyenne et constante du poids de 9,2 % pour une température comprise entre 520 et 580°.

N°	Température.	Durée	Poids initial	Poids final	Différence absolue	Différence en %
1	520-525	20 h.	0,2001 gr	0,1820 gr	0,0181	9,05
2	525	2×24 »	0.1980 »	0,1800 »	0,0180	9,09
3	550	5×24 »	2,9679 »	2,6959 »	0,2720	9,16
4	560	28 »	3,0394 »	2,7594 »	0,2800	9,23
5	525	22 »	0,7635 »	0,6923 »	0,0712	9,32

La constance du poids, ainsi que le caractère du spectre de réflexion permettent de supposer l'existence d'un hydrate de composition ($2Nd_2O_3+2H_2O$) ; il dériverait donc du premier par perte de 4 molécules d'eau, ou du second par perte d'une molécule d'eau. Le spectre de réflexion peut être identifié avec celui de l'oxyde A de Wægner ; la couleur coïncide également.

En calcinant l'oxalate dans un courant d'oxygène, à la température du rouge blanc, Wægner obtient un résidu brun-rose, ayant conservé environ 45,69 % du poids primitif, et auquel il attribue la formule Nd_4O_7. Wægner

appuie sa manière de voir de la façon suivante : en prenant le rapport de l'oxyde Nd_2O_3 à l'oxyde A il a trouvé expérimentalement 0,979 ; en calculant le rapport Nd_2O_3 à l'oxyde Nd_4O_7, on trouve 0,977. Ces chiffres sont évidemment très rapprochés en valeur absolue ; mais, si nous prenons, pour chaque expérience, la perte en $^0/_0$ qu'éprouve cet oxyde A, en passant à l'état d'oxyde Nd_2O_3, on trouve des valeurs oscillant entre 0,96 $^0/_0$ et 3,56 $^0/_0$. Une autre considération, sur laquelle Wægner s'appuie, est le caractère particulier du spectre de réflexion de son oxyde A. Ce spectre présente en effet certaines bandes caractéristiques, mais il contient également des bandes appartenant à l'oxyde Nd_2O_3 ; c'est toujours un mélange des deux spectres qu'a obtenu cet auteur, lorsqu'il a cherché à obtenir l'oxyde Nd_4O_7 soit par la calcination de l'hydrate, du carbonate, du nitrate ou de l'oxalate.

Il me paraît probable que le produit obtenu par Wægner n'est pas un oxyde supérieur du néodyme, mais un mélange de l'oxyde Nd_2O_3 et de l'hydrate $Nd_2O_3H_2O$, mélange qui présente en effet les caractères spectraux des deux composants. Le néodyme de Wægner n'était pas très pur ; il était souillé par une petite quantité de praséodyme, quantité insuffisante, sans doute, pour influer sensiblement sur une détermination de poids atomique, mais suffisante pour produire un effet catalytique : la présence du praséodyme, en faible quantité, pourrait très bien déclancher la formation d'un hydrate au contact de l'air humide. Les données expérimentales sont trop résumées, pour qu'on puisse tirer du travail de Wægner des conclusions plus précises.

La perte de poids de mon hydrate de néodyme correspondrait beaucoup mieux à la formation d'un oxyde Nd_2O_4 brun, très instable, décrit par *Brauner*[1] ; mais cette for-

---

[1] *Brauner*. Z. f. anorg. Ch. 32, 1.

m ation n'est pas probable, car j'ai opéré dans une atmosphère d'azote et non d'oxygène ; de plus, la substance a été, autant que possible, soustraite à l'action oxydante de l'air, en la laissant refroidir dans le courant d'azote. Enfin, j'ai constaté une nouvelle diminution de poids, correspondant à la perte d'une molécule d'eau, dans le passage de ce troisième hydrate à l'oxyde Nd_2O_3.

Le N° 5 du tableau ci-haut donne les résultats d'une mesure faite avec l'emploi des tubes à chlorure de calcium ; l'augmentation de ceux-ci a été de Gr. 0,0709 pour une quantité de 0,7635 gr. $Nd(OH)_3$, c'est-à-dire de 9,28 %.

En élevant encore la température, on constate, à partir d'environ 650°, une dernière perte de poids de 5,1 % ; la couleur de l'oxyde prend en même temps une teinte moins brune, la substance devient grisâtre, et l'on atteint, à cette température, un poids constant après une période de chauffage de plusieurs jours, sans que la couleur, ni le spectre de réflexion de l'hydrate précédent, aient complètement disparu. Ce n'est qu'après avoir chauffé au-dessus de 1000°, dans un courant d'H, que l'on obtient un oxyde bleu, dont la nuance est très dépendante du mode de chauffage et de refroidissement. L'oxyde ainsi obtenu correspondant à la formule Nd_2O_3 présente, dans son spectre de réflexion plusieurs bandes fines, très caractéristiques. Le tableau suivant donne une série de mesures, destinées à constater la perte en eau dans le passage du premier hydrate à l'oxyde Nd_2O_3.

N°	Température.	Durée	Poids initial	Poids final	Différence absolue	Différence en %
1	650	24 h.	1,4651 gr	1,2591 gr	0,2060	14,06
2	700	3×24 »	0,0956 »	0,0826 »	0,0130	13,6
3	750-780	17 »	0,1008 »	0,0866 »	0,0142	14,08
4	950	20 »	0,3723 »	0,3210 »	0,0513	13,78
5	950-1200	33 »	0,4969 »	0,4274 »	0,0695	13,98

Les Nos 3 et 4 n'avaient pas été suffisamment desséchés ; de là, ces pertes un peu plus fortes. La valeur moyenne des chiffres fournis par les expériences atteint cependant 13,91 %, alors que la valeur calculée est de 13,85 %.

En résumé, les hydrates du néodyme sont au nombre de trois, dont deux peuvent être considérés comme dérivant du premier, par perte d'un certain nombre de molécules d'eau. Si l'on prend 4 molécules du premier, c'est-à-dire $4Nd(OH)_3 = 2Nd_2O_3 + 6H_2O$, on peut représenter les pertes successives en eau comme suit :

Premier hydrate : $4Nd(OH)_3 = 2Nd_2O_3 + 6H_2O$ perd dans son passage au second 6,9 %, soit $3H_2O$.

Deuxième hydrate : $Nd_4O_3(OH)_6 = 2Nd_2O_3 + 3H_2O$; celui-ci perd 2,5 % soit une molécule H_2O et donne :

Troisième hydrate : $Nd_4O_4(OH)_4 = 2Nd_2O_3 + 2H_2O$, qui, passant à l'état d'oxyde, cède ses deux molécules d'eau :

Oxyde : Nd_2O_3.[1]

Les transformations s'opèrent, dans le sens de l'oxyde, par élévation progressive de la température ; la première ayant lieu vers 320°, la seconde commençant vers 525° et la troisième, c'est-à-dire la formation de l'oxyde, s'opérant à partir d'environ 650°. Les trois hydrates, ainsi que l'oxyde, possèdent des spectres de réflexion correspondants à des entités chimiques bien définies.[2]

---

[1] Ainsi se trouvent expliquées les transformations observées par divers auteurs, Dammer (1902), Wægner (1904), Anderson (1907), Koller (loc. citat.) 1910.

[2] Cf. P. Joye. Recherches sur les spectres de réflexion de composés du néodyme, Archives des Sciences physiques et naturelles (juillet et août 1913) ainsi que, Thèse d'agrégation, Fribourg 1914.