

CHIMIE. — Sur l'*ytterbine*, terre nouvelle de M. Marignac. Note de M. L.-F. NILSON, présentée par M. Berthelot.

« Upsal, 12 mars 1879.

» On sait combien a été utile, pour la connaissance des métaux de la gadolinite, l'observation faite il y a vingt ans, par M. Berlin, des décompositions différentes qu'éprouvent les azotates par une élévation de température : elle vient encore d'enrichir la Science de nouveaux résultats. M. Berlin lui-même est parvenu, en appliquant cette observation, à obtenir la terre blanche yttria parfaitement purifiée de la terre rose qui y a été découverte en 1843 par Mosander; depuis, MM. Bahr et Bunsen, et plus tard M. Höglund, sont arrivés à purifier la terre rose de l'yttria. Enfin, récemment, M. Marignac a découvert que cette terre rose, qu'on avait appelée jusqu'ici *erbine*, n'était qu'un mélange de deux terres distinctes : l'une, d'un rose pur, présentant des bandes d'absorption marquées, l'*erbine*; l'autre, blanche, à laquelle il donne le nom d'*ytterbine*. La quantité de ce corps nouveau dont il disposait était trop faible pour permettre de la préparer à un état de pureté parfaite; mais il est conduit à penser que l'*ytterbine* est parfaitement blanche et sans raies d'absorption, et que son poids moléculaire atteindra 131, calculé pour la formule YbO .

» Obligé, par défaut de matière, de renoncer à une étude plus étendue de sa terre nouvelle, l'illustre savant invite les chimistes qui pourraient posséder des quantités notables d'*erbine* à poursuivre ses recherches. Depuis quelque temps, je me suis livré à cette étude, d'autant plus volontiers que j'étais, à l'époque où son Mémoire parut, sur le point de procéder à une révision du poids moléculaire que M. Höglund attribue à sa terre (129,7), car, parmi les produits examinés à cet égard par ce chimiste, il en mentionne quatre qui présentent un poids moléculaire plus élevé (131,2, 130,4, 129,9 et 129,8). J'ai donc présumé qu'il serait possible de pousser la décomposition de l'azotate de son *erbine* plus loin et d'arriver enfin à un nombre constant plus élevé.

» En commençant ce travail, je disposais de 63 grammes d'*erbine*, ayant pour poids moléculaire 129,25, retirée de la gadolinite ainsi que de l'euxénite en suivant exactement la marche méthodique que M. Marignac décrit dans son Mémoire; mais je cessais de chauffer la masse fondue au moment où les vapeurs rutilantes commençaient à se développer, et j'obtenais ainsi toujours des sous-azotates cristallisés, de plus en plus riches en *erbine*. J'essayai d'abord d'appliquer le même procédé pour extraire l'*ytterbine* de

l'erbine : je trouvai que le poids moléculaire de la terre, se déposant comme sous-azotate cristallisé, s'élevait lentement à 130,0, 130,2, 130,4, jusqu'à 130,57 (pour une très-petite quantité); mais le travail est tellement long et fatigant, qu'on peut se demander si l'on parviendrait à préparer ainsi une ytterbine complètement pure.

» J'employai ensuite le procédé de M. Marignac, sans modification, avec un véritable succès. Après treize séries de décompositions des azotates, jusqu'à la solidification complète, il resta un sous-azotate qui, à l'état d'azotate fondu, ne présenta que deux faibles raies d'absorption dans le vert et dans le rouge. La solution fut précipitée par l'acide oxalique, évaporée, et donna 3^{gr}, 5 d'une terre blanche, présentant seulement une teinte rose à peine perceptible. La détermination du poids moléculaire me conduisit aux résultats suivants :

	Sulfate.
I. 1,0238 de la terre donnèrent.....	1,6655 (RO = 127,62)
II. 1,0302	1,6758 (RO = 127,66)

» Ces déterminations, comme toutes celles que je mentionne ici, ont été effectuées en dissolvant la terre calcinée par l'acide nitrique, ajoutant une quantité convenable d'acide sulfurique, évaporant la solution, et chauffant enfin à feu libre, à une température telle que le sulfate formé se dissolve parfaitement dans l'eau. Les acides employés étaient absolument purs.

» Je ne pouvais m'expliquer le résultat de ces deux déterminations, conduisant à un nombre aussi faible que 127,66 ou 127,62, s'il n'y avait un mélange avec une autre terre, présentant un poids moléculaire inférieur à celui de l'ytterbine. Ainsi se posait alors un nouveau problème, celui de démontrer la présence d'un pareil oxyde, et, s'il était possible, de l'isoler et d'en déterminer les caractères. Le Mémoire qui suit donnera les résultats fournis par ces recherches.

» Cependant, ayant obtenu ainsi pour le poids moléculaire le nombre 127,6, au lieu du nombre 131 indiqué par M. Marignac, j'examinai les solutions d'où s'étaient déposés les divers sous-azotates insolubles. Les résultats sont compris dans le Tableau ci-après, qui comprend non-seulement les treize séries de décomposition précédemment indiquées, mais encore huit autres que j'ai exécutées parce que le poids moléculaire de la terre déposée de la solution comme sous-azotate continuait sans cesse à diminuer, tandis que la terre qui restait en dissolution présentait au contraire toujours le même poids moléculaire, environ 131.

Numéros d'ordre des décompositions.	Terre en dissolution.		
	Poids.	Poids moléculaire pour RO.	Couleur.
1-2.....	6 ^{gr} ,2	128,48	Rose avec une teinte de jaune.
3-4.....	6,4	129,45	Rose.
5-6.....	5,9	129,95	Rose pâle.
7-8.....	5,1	130,32	Rose faible.
9.....	1,7	131,09	Blanche avec une teinte de rose.
10.....	1,4	131,75	Blanche avec une teinte faible de rose.
11.....	1,4	131,23	Blanche avec une teinte très-faible de rose.
12.....	0,6	131,09	Blanche avec une teinte extrêmement faible de rose.
13.....	1,0	131,53	
14.....	0,5249	131,35	Blanche avec une teinte de rose à peine perceptible.
15.....	0,7051	131,64	
16.....	0,4827	131,62	Blanche.
17.....	0,3860	131,18	
18.....	0,3685	131,66	
19.....	0,2489	130,65	
20.....	0,1671	130,16	
21.....	0,1372	130,67	

» Les eaux mères 9-17 renfermaient toutes une terre d'un poids moléculaire plus élevé que 131. Réunies et soumises à la décomposition partielle selon la méthode de M. Marignac, elles donnèrent, après huit séries d'opérations, environ 3^{gr},5 d'une terre, dont l'azotate fondu ne présenta qu'une seule raie d'absorption très-faible dans le vert ou la raie la plus forte de l'erbine. La petite quantité de l'erbine mélangée se concentrait dans les huit solutions, et la couleur rose était surtout remarquable dans l'azotate fondu. Le poids moléculaire de cette terre fut trouvé égal à 131,63. Par la décomposition de son azotate, en cessant de chauffer au moment où la masse, d'abord fondue, prenait une consistance pâteuse, on parvint facilement à en éliminer les dernières traces d'erbine. Dans deux opérations diverses, il se déposa des sous-azotates contenant une terre dont le poids moléculaire fut trouvé égal à 131,92 ou à 132,17. En effet :

	Sulfate.
I. 0,7503 ^{gr} de la terre donnèrent.....	0,2053 ^{gr} (RO = 131,92)
II. 0,7119.....	0,1428 ^{gr} (RO = 132,17)

» L'azotate fondu de cette terre ne présente aucune trace de raie d'absorption; c'est donc de l'ytterbine parfaitement pure. La supposition de

M. Marignac, que la terre nouvelle ne donnerait pas de phénomènes d'absorption, est donc tout à fait fondée.

» L'erbine de tous les auteurs précédemment cités, ainsi que celle de M. Marignac, est formée, pour la plus grande partie, d'ytterbine. Si l'on admet avec lui un poids moléculaire inférieur à 122 pour l'erbine pure, il faut admettre que ma préparation primitive (129,25) renfermait au moins les $\frac{4}{5}$ de son poids d'ytterbine. Mais le poids moléculaire de l'erbine pure étant probablement bien inférieur à ce nombre, la terre = 129,7 ne contient peut-être que quelques centièmes de la terre colorée. Cependant l'intensité de sa coloration est si grande, qu'on peut, même à l'œil nu, en découvrir facilement les plus petites traces dans un azotate fondu ou dans l'ytterbine même; dès lors, elle présentera sans doute, à l'état de pureté, des phénomènes d'absorption aussi prononcés que le didyme. Je puis donc espérer extraire encore, de la quantité de matière que je possède, une quantité d'ytterbine assez grande, non-seulement pour constater que le poids atomique de l'ytterbium est un peu plus élevé que M. Marignac ne le suppose (132 au lieu de 131, ou, si l'on a égard aux recherches les plus récentes, et que l'on regarde cet élément comme tétratomique et qu'on représente la terre par Yb^2O^3 , 174 au lieu de 172,5), mais aussi pour effectuer prochainement une étude détaillée de ses propriétés chimiques en général. »

CHIMIE. — *Sur le scandium, élément nouveau.* Note de M. L.-F. NILSON, présentée par M. Berthelot.

« La préparation de l'ytterbine, décrite dans la Note précédente, m'avait fourni une terre déposée comme sous-azotate insoluble; en reprenant la masse chauffée par l'eau bouillante, on trouva que le poids moléculaire était, non pas 131, comme il aurait dû être d'après l'indication de M. Marignac, mais 127,6. J'en conclus qu'une terre présentant un poids moléculaire inférieur à 131 devait être mêlée au produit examiné. M. Thalén, qui a eu la bonté d'en examiner le spectre, ayant trouvé que le chlorure de ce corps présentait quelques raies inconnues pour les éléments déjà décrits, je dus essayer d'isoler ce corps. Dans ce but, j'effectuai plusieurs décompositions partielles des azotates et quelques déterminations du poids moléculaire de la terre déposée dans les résidus insolubles et renfermant le corps nouveau, selon les méthodes indiquées dans ma Note sur l'ytterbine. Les résultats sont compris dans le Tableau suivant.

Numéros d'ordre des décompositions précédentes.	Poids de la terre déposée.	Déterminations de poids moléculaires de la terre.		
		Terre pesée	Sulfate obtenu.	Poids mol. pour RO.
13.....	3,5 ^{er}	1,0238	1,6656	127,62
		1,0302	1,6758	127,66
17.....	1,4	0,7070	1,1679	122,72
19.....	0,73	0,7135	1,2014	116,99
20.....	0,53	0,5129	0,8765	112,85
21.....	0,35	0,3298	0,5791	105,83

» Après la dernière série de décompositions, le poids moléculaire s'était ainsi abaissé de 26 unités au-dessous du nombre 132, qui appartient à l'ytterbine; mais néanmoins le produit examiné était encore mélangé à cette terre comme impureté. Dans l'impossibilité d'exécuter encore une ou plusieurs décompositions partielles des azotates pour obtenir peut-être le corps nouveau parfaitement pur, je n'eus pas, en réalité, besoin d'en arriver là pour démontrer que l'oxyde d'un élément jusqu'ici inconnu se trouvait mélangé avec l'ytterbine, car les raies spectrales du corps, examinées également dans l'état impur de l'ytterbine, mirent suffisamment en évidence le caractère d'un élément propre : c'est ce qui ressort de la Note suivante de M. Thalén :

« Dans la recherche spectrale d'une terre nouvelle retirée de l'erbine par M. L.-F. Nilson j'ai trouvé les raies suivantes, propres au spectre de ce corps. Les nombres ci-dessous indiquent, en mesure millimétrique, des cent-millièmes de la longueur d'onde :

Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.	Remarques.	Couleur des rayons.	Longueur d'onde.	Intensité.	Remarques.
Orangé.	6078,5	3	} Large et nébuleuse.	Vert...	5089,0	6	} Fines.
	6072,5	3			5084,5	5	
	6054,0	5	Nébuleuse.		5082,3	4	
	6035,0	2			5081,0	3	
	6019,0	4	Nébuleuse.		5030,0	3	
Jaune...	5736,0	6	} Très-fines et claires.	Bleu...	4742,5	3	}
	5729,0	6			4739,0	4	
	5719,0	4			4736,5	5	
	5710,5	4			4733,0	5	
	5700,0	4			4404,0	"	
	5686,0	4			4373,0	"	
	5671,0	4			4323,0	"	
	5657,5	4			4319,0	"	
5526,0	2	Forte.	Indigo.	4245,5	"		

» Faute de lumière solaire, on n'a pas pu déterminer les raies les plus faibles.

» Outre ces raies, j'en ai observé plusieurs autres qui se retrouvent dans le spectre de l'ytterbium et qui ont été déjà indiquées dans le spectre de l'erbine, préparé par M. Höglund.

» Dans cette recherche, j'ai employé l'appareil d'induction de Ruhmkorff (grand modèle), huit éléments de Bunsen, deux bouteilles de Leyde, deux prismes de flint (de 60 degrés) et le grand spectroscopie que j'ai décrit autrefois ⁽¹⁾. Pour déterminer exactement la situation des raies des deux corps, l'ytterbium et l'élément nouveau, j'ai employé deux excitateurs, placés devant la fente du spectroscopie, qui était munie d'un petit prisme; de cette manière, il fut aisé de comparer entre eux les deux spectres, placés l'un au-dessus de l'autre dans le champ de vision de la lunette. L'enregistrement dans le spectre solaire fut exécuté quelques jours d'avance, le 7 et le 10 mars; je pense donc que les déterminations des raies ne peuvent différer que très-peu de la position réelle, quoique je n'aie prétendu effectuer que des déterminations approximatives.

» Upsala, le 11 mars 1879.

» ROB. THALÉN. »

» Pour l'élément ainsi caractérisé, je propose le nom de *scandium*, qui rappellera sa présence dans la gadolinite ou dans l'euxénite, minéraux qui n'ont été trouvés jusqu'ici que dans la péninsule scandinave.

» Quant à ses propriétés chimiques, je sais seulement, quant à présent, qu'il donne une terre blanche, dont les solutions ne présentent pas de bandes d'absorption; que la terre calcinée ne s'attaque que lentement par l'acide nitrique étendu, même à l'ébullition, plus aisément par l'acide chlorhydrique; qu'elle se précipite complètement par l'acide oxalique de la solution de l'azotate; que ce sel se décompose très-facilement, complètement, à ce qu'il semble, à la même température où l'azotate de l'ytterbium ne se transforme que partiellement en sous-azotate; qu'elle donne avec l'acide sulfurique un sel inaltérable aux températures élevées, dans les mêmes circonstances que les sulfates des métaux de la gadolinite et de la célite; que ce sulfate, comme ceux-ci, se laisse décomposer complètement par la calcination avec le carbonate d'ammoniaque. Le poids atomique du scandium = Sc, calculé pour la formule ScO de la terre, est inférieur à 90, parce que la terre la plus pure, examinée dans le spectre, retient encore un peu d'ytterbine. Cependant, toutes les raies de ce produit paraissant très-nettes, et quelques-unes d'entre elles, qu'on n'avait pas observées, étant caractéristiques, on peut en conclure que le poids atomique du scandium ne sera pas notablement inférieur au minimum qu'on a atteint pour le moment.

» Il serait certainement prématuré de discuter les affinités du nouveau

⁽¹⁾ *Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques* (*Nova Acta reg. Soc. Scient. Upsal.*, ser. 3, vol. VI; 1868).

corps ou sa place parmi les autres éléments ; mais je ne puis m'empêcher de faire à cet égard quelques observations, d'après ses propriétés chimiques connues jusqu'ici.

» L'azotate de scandium se décomposant si aisément par une élévation de température, qu'une ytterbine presque pure a été obtenue par les décompositions 13-21 de la Note précédente, tandis que la scandine se déposait complètement dans les résidus insolubles, il n'est pas possible que l'oxyde ait la formule ScO . La composition de cette terre ne présente pas plus d'analogie avec celle de l'ytterbine (formule Sc^2O^3), et elle ne peut appartenir au groupe des métaux de la gadolinite, car les azotates de ces métaux se décomposent d'autant plus facilement que les poids atomiques sont plus élevés, ou la basicité des terres est d'autant plus grande que le poids moléculaire est plus faible. Il reste donc seulement à admettre que la terre scandine aura la formule ScO^2 et que le scandium devra être placé parmi les métaux tétratômiques. Sa place sera ainsi entre l'étain et le thorium, et son poids atomique, compris entre 160 et 180, remplira le vide qui existe jusqu'ici entre les poids atomiques de ces deux éléments, 118 et 234.

» La terre dont j'ai extrait le scandium tire son origine de deux minéraux, la gadolinite et l'euxénite. M. Marignac n'ayant observé qu'une augmentation continue du poids moléculaire de la terre qu'il a retirée de la gadolinite, j'inclinerais à présumer que le scandium se trouve seulement dans l'autre minéral, si M. Thalén n'avait pas fait l'observation intéressante qu'une raie spectrale, auparavant commune à l'erbium et l'ytterbium préparés au moyen de la gadolinite, appartenait au spectre du scandium sans être visible dans celui de l'ytterbium. Puisque M. Clève a mis 10 kilogrammes de gadolinite en œuvre et me permettra prochainement de traiter une quantité assez grande d'euxénite, on peut présumer que cette question sera bientôt résolue.

» Je termine cette Note en exprimant ma reconnaissance à M. Thalén, pour ses recherches spectrales exécutées sur les produits renfermant le scandium. N'ayant encore à ma disposition qu'une quantité très-faible de ce corps, qui, retiré de l'ytterbine, ne donnerait peut-être que 0,25 de la terre, je n'aurais pas pu, sans sa coopération puissante, arriver dès aujourd'hui à démontrer l'existence d'un élément nouveau. Cependant j'espère pouvoir prochainement lui livrer des chlorides purs de l'ytterbium, ainsi que du scandium. La Science peut donc attendre de M. Thalén une étude complète des spectres des deux éléments récemment découverts. »