

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser **VI**, 7.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS DU HAFNIUM

PAR

G. DE HEVESY

AVEC 2 PLANCHES



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1925

AVANT-PROPOS

Le présent ouvrage décrit brièvement la découverte de l'élément »hafnium«, faite par M. DIRK COSTER et par l'auteur; il expose, en détail, les recherches exécutées ultérieurement, en vue d'établir les propriétés physiques et chimiques du hafnium et de déterminer parmi les propriétés du zirconium celles, qui n'étaient pas encore connues. L'étude du spectre optique a été faite par MM. HANSEN et WERNER; l'étude du spectre des rayons X, par M. COSTER; l'examen des propriétés chimiques échet à l'auteur en collaboration d'abord avec M. THAL JANTZEN, ensuite avec MM. BERGLUND, MADSEN et SKOU. L'auteur exprime ici son entière reconnaissance à MM. J. A. CHRISTIANSEN et Y. NISHINA, de l'aide utile qu'ils lui ont prêtée durant les recherches en question; il adresse, en même temps, ses meilleurs remerciements à MM. O. BÖGGILD et V. M. GOLDSCHMIDT, qui ont bien voulu lui prodiguer leurs précieux conseils en matière de minéralogie; il tient enfin à remercier vivement M. N. BOHR, dont l'appui généreux et efficace facilita l'ensemble du travail.

*Université de Copenhague.
Institut de physique théorique.*

CHAPITRE I.

Le système périodique.

1. Les terres rares. Nature complexe de l'Ytterbium de Marignac.

La première détermination du poids atomique des principaux éléments a été faite dans la première moitié du XIX^e siècle. Mais une question subsistait: celle de savoir s'il serait possible d'établir une relation entre le poids atomique et les propriétés chimiques des différents corps simples. MENDELEÏEFF et LOTHAR MEYER furent les premiers à y donner une solution, que des contributions nombreuses, apportées de toutes parts, complétèrent par la suite.

Quand on contemple la série des éléments rangés d'après les poids atomiques croissants, on est frappé par les différences profondes qui existent entre les termes successifs de la série, au point de vue des propriétés chimiques des corps que ces termes représentent. Cette première impression est, cependant, toute passagère: à la longue, on s'aperçoit que les écarts ne sont point quelconques, qu'ils obéissent à une certaine loi de périodicité, laquelle, — il est vrai, — n'est pas exempte de lacunes.

C'est ainsi qu'immédiatement après le fer viennent deux éléments assez étroitement apparentés entre eux et au fer: ce sont le nickel et le cobalt; de même, le ruthénium et l'osmium sont suivis de près par deux éléments étroitement

apparentés ; enfin, le barium est suivi de toute une série d'éléments apparentés entre eux, celle des terres rares. Le fait de ne pas s'être laissé arrêter par ces irrégularités, qui nous paraissent aujourd'hui si importantes et si instructives, constitue un des grands mérites des fondateurs du système périodique des éléments.

A une étape plus avancée du développement du système périodique, une autre question se présenta. Quelle pouvait bien être la cause des irrégularités précitées : apparition des triades, présence du groupe des terres rares ? L'existence d'irrégularités de ce genre avait quelque chose d'inquiétant : on devait s'attendre à rencontrer dans le voisinage du fer —, à côté du nickel et du cobalt, — d'autres éléments rares, jusqu'à ce jour inconnus ; de nouvelles » triades « pourraient surgir ailleurs, multipliant le nombre des éléments dans une mesure que le système périodique n'aurait pas prévue. Ainsi MENDELEËFF avait envisagé la possibilité d'une découverte d'autres terres rares, portant de 4 à 20 le nombre total des éléments appartenant à ce groupe.

C'est à MOSELEY que revient l'honneur d'avoir dissipé l'incertitude ; la découverte qu'il fit de la relation linéaire existant entre le nombre atomique de tel ou tel élément et la racine carrée de la fréquence d'oscillations des rayons X que cet élément émet et qui lui sont caractéristiques, permit de déterminer exactement le nombre d'éléments compris entre l'hydrogène et l'uranium. Il fut ainsi possible d'établir qu'il n'existait pas d'autres » triades « que celles déjà découvertes ; que, de fait, les » triades « ne comportent que trois constituants ; qu'enfin, la région qui sépare le barium du tantal ne comprend que 16 éléments, auxquels s'appliquent les nombres atomiques 57 à 72 (inclusivement). Sur ce nombre, 14 éléments étaient connus

à l'époque où MOSELEY fit sa découverte. C'est un des hauts faits de la chimie expérimentale que d'avoir découvert et isolé, sans autres données théoriques, presque toutes les terres rares, terres, qui présentent pourtant entre-elles de si grandes ressemblances et qui sont souvent d'une rareté extrême. Parmi les 14 éléments en question, les deux qui portent les nombres atomiques 70 et 71, furent découverts en dernier lieu. En 1878, MARIGNAC¹ isola de la terre erbine, qu'on connaissait déjà, une nouvelle terre incolore, d'une basicité légèrement plus élevée que l'autre, et que l'on dénomma ytterbium. En 1905, AUER VON WELSBACH² constata, au cours de ses recherches systématiques sur la décomposition des terres rares, que l'ytterbium était un mélange de deux éléments, pour lesquels il indiqua un procédé de séparation³. En 1907, le même savant⁴ donna le spectre lumineux des deux constituants, auxquels revient, d'après les recherches ultérieures de FRIMAN⁵, faites au laboratoire de M. SIEGBAHN, les nombres atomiques 70 et 71, et proposa qu'on les nommât aldébaranium et cassiopéium. La communication de ces résultats suivit de près celle d'URBAIN⁶, qui annonça des résultats analogues et qui proposa les noms de néo-ytterbium et lutécium. Les deux savants prévoyaient que dans l'ytterbium de Marignac, composé, selon les études ultérieures d'AUER VON WELSBACH⁷, d'environ 90 p. c. d'élément 70 et de 10 p. c.

¹ MARIGNAC, Arch. de Genève, **64**, 87. 1878.

² AUER VON WELSBACH, Wien. Akad. Anz., Nr. 10. 1905.

³ AUER VON WELSBACH, Wien. Ber., **115**, 11. 1906.

⁴ AUER VON WELSBACH, Wien. Ber. **116**, 1425, 1907.

⁵ E. FRIMAN, Phil. Mag. **32**, 497, 1916. Le regretté H.-J.-G. MOSELEY annonçait les mêmes résultats dans une lettre adressée à l'auteur au cours du printemps 1914.

⁶ G. URBAIN, Comptes Rendus, **145**, 759. 1907.

⁷ AUER VON WELSBACH, Wien. Ber. **122**, 957. 1913.

d'élément 71, on pourrait rencontrer un troisième élément, condensé dans l'eau-mère finale. Après avoir opéré une cristallisation fractionnée, qui dura plusieurs années, AUER VON WELSBACH obtint, avec 200 kg de gadolinite, 0.5 gr d'eau mère finale, constituée exclusivement de cassiopéïum sans trace du constituant hypothétique (72)¹, lequel, cependant, aurait dû se trouver condensé dans cette fraction, si, réellement, il faisait partie de l'ytterbium. Il est vrai qu'en 1911 URBAIN a cru avoir découvert ce troisième constituant de l'ytterbium de Marignac: dans une de ses fractions finales apparaissaient, en effet, 24 raies spectrales nouvelles. En même temps, URBAIN constata que le paramagnétisme de sa préparation diminuait dans des proportions considérables. Sa valeur se réduisit au tiers, ou même au quart de celle observée dans une préparation qu'il croyait être l'élément 71 pur. Se basant sur cette constatation, URBAIN² annonça, en 1911, la découverte d'une nouvelle terre rare à laquelle il proposa d'appliquer le nom de *celtium*. L'apparition de raies spectrales, en partie très intenses, et, surtout, la décroissance considérable de la susceptibilité nous fit présumer que ce celtium était contenu en proportions élevées dans la préparation étudiée par URBAIN.

Onze ans plus tard, une communication de DAUVILLIER³ nous apprit qu'en dehors des raies X, caractéristiques des éléments 70 et 71, non seulement quelques faibles séries de l'élément 69, mais aussi deux raies, d'une faiblesse extrême, attribuées à l'élément 72 avaient été recon-

¹ Une étude spectrographique entreprise par M. COSTER sur les rayons X émis par cette préparation, n'a pas donné la moindre trace de l'élément 72.

² G. URBAIN, *Comptes Rendus*, **152**, 141. 1911.

³ DAUVILLIER, *Comptes Rendus*, **174**, 1347. 1922.

nues dans la préparation d'URBAIN. Ces deux raies indiqueraient, selon DAUVILLIER, la présence d'une trace de l'élément qu'URBAIN avait découvert en partant des raies observées dans le spectre lumineux. DAUVILLIER dit textuellement: » Cet élément a été découvert par M. G. Urbain dans la préparation que nous avons étudiée, grâce à l'apparition d'un groupe de lignes inconnues dans le spectre d'arc«. Une communication ultérieure de DAUVILLIER¹ spécifie que, dans le passage cité, le mot » trace« signifie une teneur égale à $\frac{1}{10000}$. Il est étonnant que l'on ne se soit pas aperçu du désaccord existant entre ces deux constatations: d'une part, présence de raies intenses dans le spectre lumineux et décroissance marquée du paramagnétisme, d'autre part, présence des raies X, extrêmement faibles, dont il vient d'être question. Mais il y a plus. Dans une communication d'URBAIN, jointe à celle de DAUVILLIER, on trouve l'affirmation que, désormais, c'est à dire après la découverte des raies spectrales précitées, » la question des constituants de l'ancien ytterbium de MARIGNAC est réglée«.

Les choses en étaient là, lorsque, en 1922, la théorie des quanta vint donner une explication du système périodique, et permit, ainsi, de définir nettement le caractère de l'élément 72. Les considérations présentées à ce sujet ne cadraient pas avec la conception d'URRAIN qui faisait de l'élément 72 le troisième constituant de l'ytterbium de MARIGNAC. Elles donnèrent lieu à la découverte du vrai élément 72, lequel joue, en effet, le rôle de constituant auprès d'un » ancien élément«. Mais cet » ancien élément« n'est pas l'ytterbium: c'est le zirconium.

¹ DAUVILLIER, Chemistry and Industry, 42, 1182. 1923.

2. L'élément 72 et la théorie des quanta appliquée à la structure des atomes.

Toutes les tentatives faites pour expliquer le système périodique demeuraient vaines, quand la découverte de l'électron fit naître de nouveaux espoirs. Sir J. J. THOMSON essaya, le premier, d'expliquer la périodicité observée dans les propriétés chimiques des éléments par une certaine loi de périodicité qui aurait régi la distribution des électrons dans l'atome; mais avec les connaissances rudimentaires que l'on possédait alors sur cette distribution, il n'était guère possible d'entreprendre l'étude approfondie du problème.

Ce fut RUTHERFORD qui donna l'impulsion décisive en créant l'image de l'atome nucléaire; peu après BOHR expliquait la constitution de l'atome par la théorie des quanta. Une fois entrée dans cette voie, la recherche devait nécessairement conduire à l'explication de cette périodicité des propriétés chimiques qui constitue le système de MENDELEÏEFF.

C'est ce que fit BOHR¹ en 1922. Il s'était proposé, en premier lieu, d'élucider la façon dont les électrons sont groupés autour des noyaux atomiques et de définir, ensuite, les altérations que l'on constate dans les groupements électroniques quand on passe d'un élément au suivant. Les résultats qu'il obtint par l'application rationnelle de la théorie des quanta constituent la réponse à la double question qu'il s'était posée; ces résultats sont groupés au tableau 1, où les symboles n_k indiquent les nombres *quantiques* des orbites électroniques. D'après la théorie, le cas le plus fréquent est celui où, passant d'un élément

¹ Voir N. BOHR, Theory of spectra and atomic constitution. Cambridge. University Press, 2 Edition 1924.

TABLEAU 1. Nombre d'électrons compris dans les couches électroniques de l'atome neutralisé.

$N_k \backslash n_k$	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅ 6 ₆	7 ₁ 7 ₂
1 H	1						
2 He	2						
3 Li	2	1					
4 Be	2	2					
5 B	2	2 1					
.....		⏟					
10 Ne	2	8					
11 Na	2	8	1				
12 Mg	2	8	2				
13 Al	2	8	2 1				
.....			⏟				
18 A	2	8	8				
19 K	2	8	8	1			
20 Ca	2	8	8	2			
21 Sc	2	8	8 1	(2)			
22 Ti	2	8	8 2	(2)			
.....			⏟				
29 Cu	2	8	18	1			
30 Zn	2	8	18	2			
31 Ga	2	8	18	2 1			
.....			⏟				
36 Kr	2	8	18	8			
37 Rb	2	8	18	8	1		
38 Sr	2	8	18	8	2		
39 Y	2	8	18	8 1	(2)		
40 Zr	2	8	18	8 2	(2)		
.....				⏟			
47 Ag	2	8	18	18	1		
48 Cd	2	8	18	18	2		
49 In	2	8	18	18	2 1		
.....			⏟				
54 X	2	8	18	18	8		
55 Cs	2	8	18	18	8	1	
56 Ba	2	8	18	18	8	2	
57 La	2	8	18	18	8 1	(2)	
58 Ce	2	8	18	18 1	8 1	(2)	
59 Pr	2	8	18	18 2	8 1	(2)	
.....				⏟			
71 Cp	2	8	18	32	8 1	(2)	
72 Hf	2	8	18	32	8 2	(2)	
.....					⏟		
79 Au	2	8	18	32	18	1	
80 Hg	2	8	18	32	18	2	
81 Tl	2	8	18	32	18	2 1	
.....						⏟	
86 Em	2	8	18	32	18	8	

N_k	n_k																							
	1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	5 ₅	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	6 ₆	7 ₁	7 ₂	
87 —	2	8		18			32				18					8							1	
88 Ra	2	8		18			32				18					8							2	
89 Ac	2	8		18			32				18					8	1						(2)	
90 Th	2	8		18			32				18					8	2						(2)	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

au suivant, un électron se place dans le groupe électronique extérieur; il en résulte une transformation radicale de la structure extérieure de l'atome et, partant, une modification des propriétés chimiques qui dépendent essentiellement de cette structure. La théorie des quanta prévoit également le cas où le nouvel électron vient s'introduire dans un groupe intérieur. C'est ce qui a lieu dans les groupes d'éléments comprenant les triades métalliques du fer, du palladium et du platine, ainsi que dans la famille des terres rares. Diverses raisons exigent que le lanthane (57) soit suivi d'une série d'éléments, où, seuls, les groupes intérieurs sont complétés par l'adjonction d'électrons. Il est clair qu'en pareil cas, au point de vue de la chimie, la différence est faible entre éléments voisins. Le tableau ci-après fait voir comment, à partir du cerium, les groupes intérieurs à 4 quanta sont complétés progressivement jusqu'à ce que soit atteinte la configuration complète de 32, que l'on rencontre dans l'élément 71 (Cp). En vertu des mêmes lois, l'élément 72 devra se distinguer, par sa configuration extérieure, de toutes les » terres rares « qui précèdent; on sera donc conduit à admettre qu'il existe entre les propriétés chimiques respectives des éléments 72 et 71, une différence relativement bien plus marquée, que celle qui se manifeste entre les éléments 71 et 70, ou tels autres éléments consécutifs du groupe des terres rares. D'autre part, la constitution atomique de l'élé-

ment 72 présente une grande ressemblance avec la constitution de l'élément 40, qui est le zirconium. L'apport ultérieur d'un électron et l'accroissement d'une unité que subit nécessairement, de ce fait, le nombre d'électrons du groupe extérieur, rendent l'élément 72 tétravalent, à l'encontre de ce qui a lieu pour les constituants de l'ytterbium de Marignac, lesquels sont trivalents. Parmi les arguments qui servent à démontrer que la théorie des quanta exige impérieusement la valence quatre pour l'élément 72, on peut citer les suivants, comme étant les plus décisifs. Supposer que l'élément 72 soit trivalent, c'est dire que l'électron No. 69 sera lié avec des forces plus grandes dans l'élément 72 que dans l'élément 73: En effet, ce dernier élément (le tantale) est pentavalent. Si l'élément 72 était trivalent, l'électron 69 y serait plus fortement lié et n'y ferait plus part comme électron de valence. Ce voudrait dire qu'au passage de l'élément 72 au suivant, le lien qui retient l'électron 69 sur son orbite subirait un affaiblissement. Cela va à l'encontre de la théorie des quanta, car d'après celle-ci, toute transition de ce genre implique une élévation de la charge du noyau et conséquemment une augmentation de la force attractive de Coulomb, c'est à dire un renforcement du lien rattachant l'électron dans une orbite quantique donnée. Devant ce témoignage de la théorie, la découverte d'Urbain — selon laquelle l'ytterbium de Marignac serait constitué par les trois éléments 70, 71 et 72 — paraissait gênante. C'est donc, en premier lieu pour élucider la question que M. DIRK COSTER et l'auteur se mirent à la recherche d'un élément 72, qui serait apparenté au zirconium, ainsi que le voudrait la théorie.

Dans la nature, la coexistence d'éléments étroitement apparentés est un fait d'observation courante. Ainsi, le

niobium est souvent accompagné de tantale, le molybdène de tungstène, l'yttrium d'ytterbium et d'autres terres rares ; c'est donc du côté des minéraux de zirconium qu'il nous a paru utile d'orienter la recherche. La spectroscopie aux rayons X, créée par MOSELEY et développée en premier lieu par SIEGBAHN et ses collaborateurs, constitue, comme on sait, une méthode d'identification parfaite ; aussi, c'est à cette méthode que nous avons eu recours.

3. Distribution probable de l'élément manquant.

On ne pouvait pas trancher d'avance la question de savoir si l'élément cherché existait en quantités suffisantes pour être reconnu. Plusieurs indices, toutefois, faisaient supposer que l'élément ne devait pas être rare. En règle générale, on rencontre les éléments à nombre atomique pair en quantités plus grandes que ceux à nombre impair. La question a, d'ailleurs, été longuement traitée ces dernières années par HARKINS et par d'autres ; ces auteurs se basèrent tant sur des données statistiques que sur des considérations concernant la constitution des noyaux atomiques. L'analyse des météorites se prête particulièrement bien à l'établissement d'une statistique de la distribution des éléments. En effet, les météorites sont formés des mêmes substances que la terre, mais, alors que, dans le cas de la terre, une partie considérable de matière en fusion s'est trouvée éliminée par l'action du propre champ de gravitation de la planète, les masses cosmiques, plus petites, n'ont pas dû éprouver, ainsi que l'a montré GOLDSCHMIDT¹, des pertes semblables. La figure 1, que nous empruntons à un mémoire de HARKINS², montre

¹ V. M. GOLDSCHMIDT, *Die Naturwissenschaften*, **42**, 918. 1922.

² W. M. HARKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* **39**, 856. 1917.

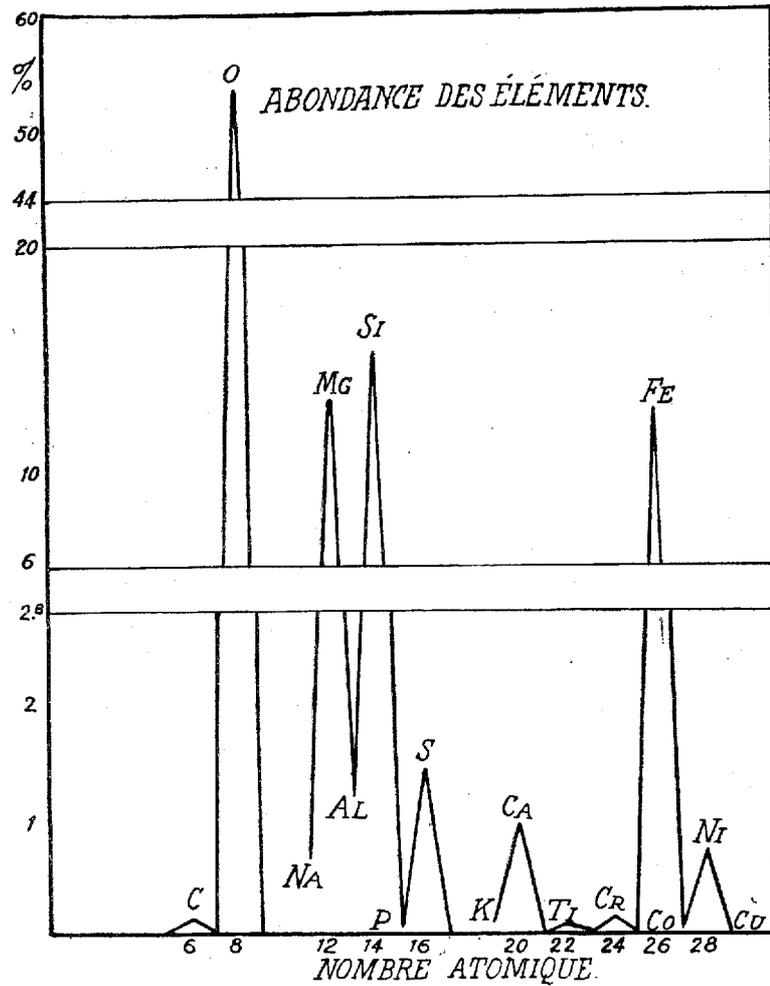


Fig. 1.

la relation existant entre la quantité des éléments représentés dans les météorites constitués par du roc et les nombres atomiques de ces éléments. Le même auteur¹ a fait remarquer également que dans les 443 météorites étudiés

¹ W. M. HARKINS, Phil. Mag. 42, 320. 1921.

par HARRINGTON — dont 318 constitués par du fer et 125 constitués par du roc — les six éléments les plus abondants étaient de nombres atomiques pairs, l'ensemble des éléments à nombres atomiques pairs ne constituait pas moins de 97,89 p. c. de la totalité des atomes présents dans les deux groupes de corps.¹

Ces considérations nous ont paru favorables à notre recherche, et il en est de même de la comparaison des proportions dans lesquelles les éléments Si, Ti, Zr et Th sont représentés dans l'écorce terrestre. D'après WASHINGTON et CLARK, ces proportions auraient dans la lithosphère les valeurs suivantes

SiO ₂ ... 59,77 p. c.	ZrO ₂ ... 0,04 p. c.
TiO ₂ ... 1,05 p. c.	ThO ₂ ... 0,002 p. c. ²

¹ Après avoir déterminé l'abondance des éléments du groupe des terres rares au moyen d'expériences aux rayons X très complètes, effectuées sur un grand nombre de minéraux, MM. GOLDSCHMIDT et THOMASSEN ont étudié, tout récemment, la relation existant entre le nombre atomique de ces éléments et leur abondance; ils ont pu constater que l'abondance subit des variations considérables, aussi bien dans le cas d'éléments à nombre atomique pair que dans le cas d'éléments à nombre impair. C'est ainsi que lorsque on passe d'une terre à nombre atomique pair à la terre qui lui fait suite immédiatement, on observe une notable diminution d'abondance; cette dernière augmente, au contraire, toujours quand on passe d'un nombre atomique impair à un nombre atomique pair. (Kristiania Videnskapsselskapets Skrifter I, 1924, n° 5.)

² La dernière valeur est une estimation de JOLLY, Phil. Mag. **24**, p. 700, 1912, et POOLE, Phil. Mag. **29**, 483, 1915. Ces nombres de Jolly et Poole, obtenus au moyen de l'électroscope sont plus précis que ceux relatifs au zirconium, déduits par d'autres auteurs de l'analyse chimique; les valeurs ci-dessus ne sont donc pas rigoureusement comparables entre elles. Il est probable que l'écart entre les proportions de Th et de Zr est, en réalité, plus marqué que celui indiqué au tableau.

CHAPITRE II.

Découverte du hafnium. Teneur en hafnium des différents minéraux.

1. La découverte du hafnium.

En nous servant d'un spectrographe Siegbahn, nous avons pu reconnaître dans le spectre L du premier échantillon de zirconium la présence de deux raies α_1 et α_2 très nettes, situées exactement aux endroits déterminés par interpolation d'après la loi de Moseley. L'échantillon en question provenait de Norvège; nous le devons à l'obligeance de M. O. BÖGGILD.

Le fait que les raies du zirconium $K-\alpha_1$ et $K-\alpha_2$ du second ordre coïncident à peu près exactement avec les raies du hafnium, introduisit, au début, un élément d'incertitude dans nos recherches. Les expositions faites ultérieurement permirent cependant, de lever jusqu'au dernier doute à cet égard, car, à côté des raies α_1 et α_2 , elles mirent en évidence les raies β_1 β_2 ainsi que γ_1 .

Aussi, l'intensité relative des raies était précisément celle que ferait supposer la comparaison avec les spectres des éléments 71 et 73; on pouvait donc regarder comme établie la présence, dans notre échantillon, de l'élément 72, en quantités notables, mais on n'était guère fixé au sujet de ses propriétés chimiques, la dite présence, dans un mineral de zirconium, n'étant peut-être qu'accidentelle. Quant à l'identité entre le nouvel élément et l'élément, apparenté au zirconium, que

L'on cherchait, elle était d'autant plus probable que les raies en question n'apparaissaient que lorsque le minéral étudié contenait du zirconium. Des expériences, effectuées sur un grand nombre de minéraux, nous ont permis de constater qu'ils contenaient, tous, l'élément cherché, dans des proportions variables, mais jamais insignifiantes. Nous avons, alors, étendu nos recherches aux produits à zirconium de commerce, sois-disant purs, mais qui, en réalité, contenaient, tous l'élément en question; ainsi le rapport intime du nouvel élément au zirconium peut être considéré désormais comme démontré.

Restait la séparation du zirconium et de l'élément nouveau. Nous avons fondu le minéral avec du fluorhydrate de fluorure potassique et nous avons extrait le produit par de l'eau bouillante contenant de l'acide fluorhydrique. Le fluorure double de potassium et de zirconium est très soluble à chaud, peu soluble à froid: il se prête, par conséquent, fort bien à une cristallisation systématique. Après quelques cristallisations, nous avons examiné les diverses fractions obtenues; l'eau-mère était enrichie en élément nouveau, tandis que le résidu cristallin donnait les raies X caractéristiques bien plus faibles que ne les donnait la substance initiale. L'application du même procédé à des produits » purs « du commerce nous a permis d'obtenir assez promptement des zirconiums qui ne donnaient plus les raies caractéristiques du nouvel élément.

Après avoir identifié le nouvel élément au moyen de la spectroscopie des rayons X et après avoir reconnu sa présence dans tous les minéraux et préparations du zirconium, nous avons réussi à séparer du zirconium le dit élément. M. COSTER et l'auteur du présent ouvrage ont alors annoncé la découverte de ce nouvel élément par une

lettre adressée à » Nature«, le 2 Janvier 1923. Nous proposons le nom de hafnium, car c'est à Copenhague (dont le nom latin est Hafnia), à l'Institut de Physique théorique, dirigé par M. NIELS BOHR, que la découverte eut lieu.

Les courbes photométriques relevées sur la première plaque qui contient les raies du hafnium, sont représentées à la fig. 2 (Pl. I); le zircon employé était de provenance norvégienne. La fig. 3 (Pl. II) se rapporte à une épreuve obtenue trois semaines plus tard; le hafnium, qui y était contenu, avait été concentré par voie chimique. La fig. 4 (Pl. II) a été également obtenue avec une préparation de hafnium concentré.

2. Teneur en hafnium des minéraux.

La nature complexe du zirconium que l'on considérait jusqu'ici comme un élément est dévoilée d'une manière frappante par l'analyse des minéraux de zirconium au moyen des rayons X. Voici les résultats d'une série d'analyses de minéraux de zirconium; les teneurs y sont représentées en pour cent.

(A) Oxydes de zirconium.

(1) Baddeleyite.¹ Provenance: Brésil.

CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	H ₂ O
0,06	0,82	0,19	97,7	1,2	0,28

(2) Oxyde de Zirconium, favas. Provenance: Brésil.²

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	H ₂ O
0,54	3,03	3,06	0,69	92,42	0,7	0,07

(3) Oxyde de zirconium, favas: écorce. Provenance: Brésil. ZrO₂ 59 HfO₂ 0,5

¹ BLAKE et SMITH, Min. Mag., 17, 378, 1907. La valeur 98,9 p. c. attribuée par ces auteurs au ZrO₂, se trouve répartie, à la suite de notre détermination entre le ZrO₂ (97,7 p. c.) et le HfO₂ (1,2 p. c.).

² WEISS, Z. anorg. Chem. 65, 192, 1910.

(4) Oxyde de zirconium, favas: noyau. Provenance: Brésil

ZrO₂..... 74 HfO₂..... 0,5

(B) Silicates de zirconium (Zircons).

(5) Zircon brun. Provenance: Frederiksværn, Norvège
(échantillon de la collection de KLAPROTH et analysé par
lui-même).

SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
33	65,2	1,0

(6) Zircon brun rougeâtre. Provenance: Brevik, Norvège
(COCHRAN, *Chem. News*, 25, 305, 1872).

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
2,85	32,53	63,05	1,0

(7) Zircon brun. Provenance: Rojkow Kliutsch, Ural
(dû a M. Fersmann).

HfO₂..... 0,5

(8) Zircon brun. Provenance: Eganville, Canada.

HfO₂..... 1,2

(9) Zircon brun grisâtre. Provenance: Tasmanie.

HfO₂..... 1,1

(10) Zircon brun grisâtre. Provenance: Miasc (RAMMELS-
BERG, » Mineralchemie«, Leipzig 1875, p. 171).

Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
1,91	32,44	64,22	1,1

(11) Zircon transparent incolore. Provenance: Carinthie,
Antride.

HfO₂..... 4

(12) Zircon transparent rouge. Provenance: Espouilly
(LE PUY), France. (NYLANDER, N. IB. Min. p. 488, 1870).

F ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
0,62	33,23	64,83	1,2

(13) Zircon transparent vert. Provenance: Vicenza, Italie.

HfO₂..... 0,8

- (14) Zircon transparent bleu. Provenance: Siam.
HfO₂ 4
- (15) Zircon gris. Provenance: Madagascar.
HfO₂ 0,8
- (16) Zircon brun rougeâtre. Provenance: Ceylan.
HfO₂ 2,7
- (17) Zircon gris. Provenance: North Carolina, U. S. A.
HfO₂ 4
- (18) Zircon brun rougeâtre. Provenance: Narsarsuk,
Groenland. HfO₂ 0,8
- (19) Zircon séparé de sable de monazite. Provenance:
Inde. ZrO₂ 64 HfO₂ 1,2
- (20) Zircon séparé de sable de monazite. Provenance:
Brésil. ZrO₂ 64 HfO₂ 0,4
- (21) Malacon. Provenance: Hitterö, Norvège (ST. KITCHIN
et W. G. WINTERSON, Proc. Chem. Soc. **22**, 251, 1906).
MgO CaO Fe₂O₃ Y₂O₃ Ce₂O₃ SiO₂ ZrO₂ HfO₂ U₃O₈ H₂O
0,70 0,41 4,93 0,09 22,53 65,18 2,6 0,33 1,84
- (22) Malacon. Provenance: Madagascar (M. PISANI, comp.
LACROIX, Minéralogie de Madagascar I, p. 241).
Fe₂O₃ Al₂O₃ Nb₂O₅ ThO₂ SiO₂ ZrO₂ HfO₂ H₂O
3,1 5,6 8,0 0,8 17,4 53,2 4 9,5
- (23) Cyrtolite. Provenance: Rockport, Mass. U. S. A.
(W. I. KNOWLTON, Am. Journ. of Science, **43**, 228, 1867).
FeO Ce₂O₃ SiO₂ ZrO₂ HfO₂ SnO₂ U₂O₃ H₂O
3,63 1,80 26,38 44 17 0,70 1,94 4,55
- (24) Alvite. Provenance: Kragerö¹ (O. HÖNIGSCHMID,
communication personnelle).

¹ Echantillon obligeamment transmis par M. V. M. GOLDSCHMIDT, professeur à l'Université d'Oslo. MM. GOLDSCHMIDT et THOMASSEN ont été les premiers à montrer que l'alvite présentait un contenu tout particulièrement élevé de hafnium. (Norsk geologisk Tidsskrift, 1923, 7, 61.)

SiO ₂	<u>TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅</u>	CaO	MgO	<u>Al₂O₃</u>	BeO
25,65	0,63	2,08	1,11	4,55	
ThO ₂	<u>Ce₂O₃, Y₂O₃</u>	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	H ₂ O
2,05	0,90	7,57	41,98	4,6	6,30

La teneur en hafnium de l'alvite est bien variable.

(25) Naégitte. Provenance: Naegi, Japon (Y. SHIBITA et K. KIMURA, Jap. Journal of Chem. 2, 3, 1923).

Terres rares	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	UO ₃	SiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	ThO ₂	Fe ₂ O ₃
6,68	1,12	2,69	29,55	49,8	3,5	2,85	1,42

(C) Minéraux complexes de zirconium.

(26) Elpidite. Provenance: Narsarsuk (G. LINDSTRÖM, Geol. Fören. Föv. 16, 330, 1894).

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Cl	H ₂ O
10,41	0,13	0,17	0,14	59,44	tr.	20,28	0,2	0,15	9,61

(27) Catapléite. Provenance: Groenland (BÖGGILD, Min. Groenlandica p. 489).

Na ₂ O	CaO	SiO	ZrO ₂	HfO ₂	H ₂ O
14,80	0,17	44,08	31,53	0,3	9,12

(28) Catapléite. Provenance: Norvège (M. WEIBULL, Geol. För. Förh. 7, 272, 1884).

Na ₂ O	CaO	FeO	ZrO ₂	HfO ₂	SiO ₂	H ₂ O
8,93	5,31	0,22	31,52	0,3	44,20	9,26

(29) Eudialite. Provenance: Kangerdluarsuk, Groenland (BÖGGILD, Min. Groenlandica, p. 499).

Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	<u>Ce₂O₃, Pr₂O₃</u> <u>Nd₂O₃, La₂O₃</u>	SiO ₂
15,90	0,15	10,57	0,42	5,54	2,27	48,63
		ZrO ₂	HfO ₂	Cl	H ₂ O	
		14,32	0,17	1,04	1,91	

(30) Eudialite rouge. Provenance: Kola, Russie (accordé par M. Fersmann). HfO_2 0,1

(31) Eudialite rouge. Provenance: Narsarsuk, Groenland (BÖGGILD, Min. Groenlandica, p. 498).

Na_2O	CaO	MnO	FeO	Ce_2O_3	SiO_2	ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	Cl	H_2O
14,18	9,12	2,74	6,70	3,05	50,39	12,20	0,2	0,41	1,29	0,26

(32) Eucolite. Provenance: Barkevik, Norvège (W. C. BRÖGGER, Z. Kryst. 16, 504, 1890).

Na_2O	K_2O	CaO	MnO	FeO	Ce_2O_3	Y_2O_3	SiO_2
11,17	0,11	12,11	3,60	3,90	4,80	0,32	45,15
		ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	Cl	H_2O	
		12,21	0,2	3,52	0,55	2,11	

(33) Rosenbuschite. Provenance: Langesund, Norvège (CLEVE, Kryst. 16, 382, 1890).

Na_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	Ce_2O_3	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	F
9,93	24,87	1,39	1,00	0,33	31,36	6,85	19,80	0,3	5,83

(34) Wöhlerite. Provenance: Barkevik, Norvège (W. C. BRÖGGER, Z. Kryst. 16, 360, 1890).

Na_2O	MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	ZrO_2	HfO_2
7,50	0,12	26,95	1,00	0,48	1,26	30,12	15,61	0,5
		Ce_2O_3	TiO_2	Nb_2O_5	H_2O	F		
		0,66	0,42	12,85	0,74	2,98		

(35) Zirkelite. Provenance: Ceylan (C. T. PRIOR, Min. Mag. 11, 180, 1897).

MgO	CaO	Fe_2O_3	Y_2O_3	Ce_2O_3	TiO_2	ZrO_2
0,22	10,79	7,72	0,21	2,52	14,95	51,89
		HfO_2	ThO_2	UO_2		
		1	7,31	1,40		

(36) Polymignite. Provenance: Frederiksvärn (W. C. BRÖGGER, Z. Kryst. 16, 391, 1890).

K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃
0,77	0,59	0,16	6,98	1,32	2,08	7,66	0,39	0,19
<u>Y₂O₃, Er₂O₃</u>		Ce ₂ O ₃	<u>La₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃</u>			ThO ₂	SiO ₂	
2,26		5,91	5,13			3,92	0,45	
TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	H ₂ O		
18,90	29,11	0,6	0,15	1,35	11,99	0,28		

(37) Pyrochlor. Provenance: Alnö, Suède (P. I. HOLMQUIST, Geol. För. Förh. 15, 588, 1893).

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	FeO	Ce ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	ThO ₂
3,44	1,41	16,75	4,20	3,99	2,90	tr.	0,41
		TiO ₂	Nb ₂ O ₅	F	H ₂ O		
		3,70	58,83	4,34	0,78		

(38) Thortveitite. Provenance: Iveland, Norvège.

ZrO ₂	2	HfO ₂	0,5
--------------------------	---	--------------------------	-----

(39) Thortveitite. Provenance: Befanamo, Madagascar.

ZrO ₂	1,3	HfO ₂	1,0
--------------------------	-----	--------------------------	-----

L'échantillon (39), offert au musée minéralogique d'Oslo par le professeur LACROIX de Paris, a été gracieusement mis à notre disposition par MM. GOLDSCHMIDT et SCHETELIG.

Une analyse complète de la thortveitite de Befanamo a été faite par MM. CH. BOULANGER et G. URBAIN (C. R. 174, 1422, 1922) et a donné les valeurs moyennes que voici:

SiO ₂	Sc ₂ O ₃	<u>Y, Yb, Lu</u>	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
44,1	41,9	0,5	8,4	3,3	2,0

Cependant dans les thortveitites de provenance norvégienne, on n'avait pas trouvé le moindre indice de la présence du zirconium (comp. J. SCHETELIG, l. c.). Contrairement à ce résultat, il suit de l'examen des valeurs ci-dessus

que le zirconium¹ et le hafnium existaient dans toutes les thortveitites analysées par nous. Nous avons aussi analysé le thalénite, proche parent du thortveitite, qui d'après l'analyse de BENEDICKS consiste pratiquement en silicate d'yttrium. Dans un échantillon de ce minéral, provenant de Österby, et qui nous a été offert par M. Benedicks, nous n'avons pu démontrer la présence ni de zirconium ni de hafnium.

Nous avons étudié ensuite la teneur en hafnium d'un certain nombre de zircons constituant une collection que M. PIUTTI a mis gracieusement à notre disposition. M. PIUTTI² avait déjà déterminé la densité, la radioactivité et la teneur en helium des différents spécimens ; cette circonstance donnait à la collection une valeur exceptionnelle. Au tableau ci-après, la troisième colonne contient, en grammes, les quantités de UO_2 dont la radioactivité serait égale à celle d'un gramme de zircon correspondant. La quatrième colonne donne les teneurs relatives en hélium, la teneur maximum y étant représentée par le nombre 1 et la teneur minimum par le nombre 19.

L'examen aux rayons X de la fergusonite et de l'euxé-

¹ M. SCHEDELIG signale que GOLDSCHMIDT et THOMASSEN ont récemment découvert la présence du zirconium dans la thortveitite norvégienne à l'aide de l'analyse des rayons X ; l'investigation par la spectroscopie optique effectuée par M. EBERHARD a, d'ailleurs, confirmé les résultats obtenus par les deux expérimentateurs. Il est intéressant de noter que des investigateurs éminents, se servant de la spectroscopie optique, n'ont pu dévoiler dans la thortveitite la présence du zirconium, qui y entrait, cependant, en proportions supérieures à 1 p. c. On peut rapprocher ce fait de l'assertion d'URBAIN et DAUVILLIER qui disent que leur préparation ne présentait aucune raie optique de zirconium, et qui conclurent de ce résultat négatif, que la raie considérée par DAUVILLIER comme HfL_{α_1} ne pourrait être prise pour la raie secondaire ZrK_{α_1} , ainsi que l'a suggéré COSTER. Une communication ultérieure de DAUVILLIER estime le contenu de hafnium à $\frac{1}{100}$ p. c. ; ce serait donc cent fois moins que la quantité de zirconium échappée aux recherches par la méthode optique.

² Rend. della R. Acad. di Napoli, **38**, 1, 1901.

nite, constituées principalement de niobium et de certains éléments appartenant au groupe des terres rares, n'a donné aucun indice de la présence du hafnium. Vingt analyses de fergusonite (DOELTER, Handbuch der Mineralogie, 1918, III, 253) n'avaient décelé le zirconium que dans deux échantillons, à raison de 1 et 2 p. c. respectivement. Sur vingt quatre analyses d'euxénite (ouvrage cité p. 203), trois seulement avaient prouvé la présence de zirconium en proportions de 1,3, 1,8 et 2,8 p. c. Mais le zirconium, contenu, en proportions minimales, dans les minéraux en

TABLEAU 2. Collection des zircons de PUTTI.

Provenance	Densité	Radio-activité	Teneur en helium	HfO ₂
Madagascar.....	4,748	11,5 × 10 ⁻³	5	0,9
Novale.....	4,695	0,74 »	13	0,9
Lonedo (jaune).....	4,657	0,64 »	17	0,7
Lonedo (rouge).....	4,653	0,34 »	14	0,7
Tasmanic.....	4,649	0,51 »	16	— ¹
Renfrew.....	4,636	1,02 »	7	0,6
Brésil (Minas-Geraes)...	4,626	?	?	1,0
Expally (rouge).....	4,609	2,68 »	19	0,7
Diego Suarez.....	4,596	1,94 »	18	0,8
Grœnland.....	4,578	6,11 »	9	0,8
Miask.....	4,565	3,16 »	12	1,1
Brevik, Norvège.....	4,562	3,41 »	11	1,0
Henderson Co.	4,556	44,9 »	3	4,0
Connecticut.....	4,499	23,5 »	4	1,0
Caldos (Brésil).....	4,497	8,3 »	10	1,8
Vésuve.....	4,416	92,6 »	15	0,7
Eganville (Ontario) ...	4,414	4,13 »	6	1,2
Expally (vert).....	4,219	6,37 »	8	1,1
Beccarite (Ceylan)....	4,206	25,5 »	2	2,1
Ceylan.....	4,048	53,1 »	1	2,7

¹ L'analyse a démontré une teneur en hafnium très considérable, mais n'ayant à notre disposition que des traces du minéral, nous n'avons pas pu répéter l'analyse: D'autres échantillons de Tasmanic contenaient des quantités de hafnium beaucoup moins prononcées.

question, n'est jamais débarrassé de son compagnon, le hafnium; et, en effet, quand on a traité de grandes quantités de fergusonite et de l'euxénite on a extrait du zirconium contenant 3 p. c. de hafnium. Les préparations utilisées nous avaient été offertes par M. AUER VON WELSBACH.

3. La constitution des minéraux et le rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$.

Le tableau ci-après donne les valeurs du rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ qui correspondent aux divers minéraux de zirconium. On peut, selon V. M. GOLDSCHMIDT, classifier ces minéraux en deux groupes de genèse différente; l'une est caractérisée par les pegmatites alcalines contenant les feldspatoïdes, l'autre est caractérisée par les pegmatites acides contenant le quartz.

Minéraux d'origine népheline syénitique (Produits de cristallisations résiduelles alcalines)	Minéraux d'origine granitique (Produits de cristallisations résiduelles siliciques)
$\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2}$
Favas 0,007	Naègite 0,07
Catapleite 0,01	Malacon 0,07
Eudialite 0,01	Alvite 0,1
Elpidite 0,01	Cyrtolite 0,4
Baddeleyite 0,012	Thortveitite 0,5
Rosenbuschite 0,015	
Eucolite 0,02	
Polymignite 0,02	
Wöhlerite 0,03	
Zircon	
0,015	0,04

On voit que dans les zircons formés par cristallisation résiduelle alcaline, le rapport $\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2}$ est, en moyenne, de 0,015 et notablement inférieur à celui (0,04) que donnent les zircons résultant d'une cristallisation silicique rési-

duelle du magma, à caractère granitique. Les minéraux de zirconium, qui sont d'origine granitique, étant bien plus abondants¹ que les autres, la valeur moyenne du rapport $\frac{\text{HfO}_2}{\text{ZrO}_2}$ doit être voisine de 0,03. Dans la matière mi-gazeuse, mi-liquide dont était primitivement composée la terre, le rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ doit avoir été constant; on peut l'affirmer en se basant sur les propriétés de certains éléments »mêlés«; c'est ainsi que l'élément »mêlé«, le chlore contient toujours la même proportion de Cl³⁵ et de Cl³⁷, quelle que soit la source dont il a été extrait. Cette circonstance ne peut être expliquée autrement que par l'existence d'un mélange homogène des deux chlores dans la matière gazéoliquide primitive, le rapport Cl³⁵ : Cl³⁷ conservant une même valeur, nullement affectée par les nombreuses modifications géochimiques par lesquelles a passé l'écorce terrestre durant et après la période de solidification.

Étant donné que le zirconium et le hafnium se prêtent à la séparation chimique, il y a lieu d'admettre que les perturbations géochimiques successives ont modifié la valeur primitive du rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$. La grande similitude des propriétés chimiques de ces corps empêcha cependant la variation du rapport d'atteindre l'importance des variations, qu'ont subies les rapports respectifs caractérisant les couples tungstène-molybdène, tantale-niobium, yttrium-groupe des terres rares, ni, probablement l'importance de celles observées dans le cas de tout autre couple d'éléments. L'altération du rapport, à la suite de la formation de minéraux par cristallisation résiduelle alcaline, fut en faveur du zirconium. Par conséquence, dans des cristallisations

¹ D'après une estimation de M. GOLDSCHMIDT 80 p. c. du zirconium qui se trouve dans l'écorce de la terre se trouvent dans des cristallisations résiduelles siliciques.

résiduelles siliciques, il résulte pour le rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ une valeur accrue. C'est dans l'alvite, la cyrtolite et la thortveitite, minéraux appartenant tous au type »thortveitite«¹, que l'on rencontre les valeurs les plus fortes du rapport en question; celui-ci est particulièrement élevé dans le minéral cité en dernier lieu et dont le principal constituant métallique est le scandium, élément très parcimonieusement distribué en général. L'existence de ce minéral, unique en son genre, met en évidence des conditions bien particulières qui ont régné lors de sa formation aux points de vue de durée de cristallisation, température, pression, présence d'autres éléments etc. A côté de la concentration extraordinaire du scandium, d'autres concentrations eurent lieu: celle de l'ytterbium et du cassiopeium², relativement au yttrium et celle du hafnium relativement au zirconium, les cinq derniers éléments mentionnés jouant cependant le rôle de constituants secondaires.

GOLDSCHMIDT³ a fait observer récemment que la répartition des éléments du groupe des terres rares que l'on constate dans les minéraux, par suite des cristallisations fractionnées subies par le magma liquide est en tous points comparable aux résultats des cristallisations fractionnées et des précipitations que l'on effectue dans les laboratoires quand on cherche à séparer ces éléments. Cette façon de voir, serait corroborée, selon les mêmes auteurs, par la circonstance que seuls les termes finaux, lanthane-cerium d'une part, ytterbium-cassiopeium d'autre part se trouvent

¹ D'après le système de nomenclature proposé par GOLDSCHMIDT et THOMASSEN (Kristiania, Videnskapsselskapets Skrifter I, 44, 1924).

² Le rapport $\frac{\text{Yb}}{\text{Cp}} = 2$ à été déterminé en accord avec le résultat obtenu par GOLDSCHMIDT et THOMASSEN.

³ I. c. Kristiania. Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl. 1924. N° 5.

dans certains minéraux en état de concentration suffisante pour être considérés comme *prédominants*.

Or, l'étude de la relation qui existe entre les variations du rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ caractérisant les minéraux et leur mode de formation géochimique, confirme entièrement les idées de GOLDSCHMIDT. On aura l'occasion de voir, au chapitre VI, combien il a été difficile de séparer le hafnium du zirconium, mais il convient de remarquer dès maintenant que dans la plupart des séparations par voie de cristallisation fractionnée ou de précipitation, on trouve une grande concentration de hafnium dans les dernières fractions, exactement comme cela a lieu dans le cas de phénomènes géochimiques.

Il arrive souvent que des minéraux à rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ élevé sont bien plus radioactifs que les zircons et silicozirconates, moins riches en hafnium.

On sait, surtout grâce aux mesures effectuées par STRUTT¹ et par PIUTTI², que tous les zircons présentent des propriétés radioactives, dues à la présence de quantités minimes d'uranium et de thorium. Les données ci-dessous expriment les activités relatives établies par STRUTT dans les zircons. Les mesures portant sur la radioactivité pourront donc rendre des services dans la recherche de zircons à taux élevé de hafnium.

Cyrtolite	8,98
Alvite	1,81
Malacon	1,40
Zircon (Virginie).....	0,52
Zircon (Caroline du Nord).....	0,30

¹ Proc. Roy. Soc. London, 77, 472, 1906; 78, 152, 1907.

² Rend. della R. Acad. di Napoli 38, 1, 1909.

D'autre part, nous avons trouvé, dans des minéraux analogues, les activités relatives suivantes :

Cyrtolite (Rockport)	3,8
Alvite (Risör)	3,6
Alvite (Kragerö)	1,2
Zircon (Norvège)	0,16

La comparaison de ces deux séries avec le rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ (voir p. 19) met en évidence le parallélisme auquel il vient d'être fait allusion. Les sels de hafnium étant inactifs, il faut interpréter le parallélisme comme expression d'une règle géochimique: Les éléments uranium et thorium se concentrent dans les fractions acides du magma et c'est dans les mêmes fractions qu'une concentration du hafnium relativement au zirconium a lieu.¹

¹ Des considérations analogues expliquent le fait récemment signalé par ED. et G. URBAIN (C. R. 178, 265, 1924), à savoir que dans certains cas une valeur élevée du rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ correspond à une teneur plus forte en yttrium ou en certains éléments du groupe de terres rares dans le minéral étudié. Les déterminations, effectuées par URBAIN, du poids atomique du zirconium extrait de divers minéraux, permettent de conclure que ces preuves de zirconium avaient une teneur en hafnium atteignant, dans certains cas quelques p. c. Peu de temps après la découverte du hafnium, GOLDSCHMIDT et THOMASSEN (l. c.) ont constaté que l'alvite et le malacon constituaient des sources particulièrement riches en hafnium, et firent remarquer à ce propos que les minéraux, qui ont subi ce que l'on pourrait appeler » metamorphose métamique«, sont souvent caractérisés par la présence de terres rares en proportions élevées.

La radioactivité dont fait preuve le minéral et également sa teneur en yttrine ne donnent cependant que de très vagues indications quant à la valeur du rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$. C'est ainsi que dans la thortveitite du Madagascar, laquelle, selon BULANGER et URBAIN (l. c.), ne contient que fort peu d'yttrine, nous avons trouvé la valeur la plus élevée du dit rapport; enfin dans le cas de l'alvite, l'accroissement de radioactivité n'est pas toujours accompagné d'une augmentation de la teneur en hafnium.

4. Teneur en hafnium de l'écorce terrestre.

CLARK et WASHINGTON évaluent à environ 0,028 p. c. la teneur de l'écorce terrestre en zirconium ce qui conduit à admettre pour le hafnium, une teneur de 0,0009 p. c., le zirconium étant supposé de contenir, en moyenne, 3 p. c. de hafnium. La teneur actuelle de l'écorce terrestre en hafnium est, probablement, d'environ $\frac{1}{100\ 000}$. D'après les calculs de H. S. WASHINGTON, les 99,35 p. c. des roches éruptives seraient formés des constituants principaux SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , TiO_2 et P_2O_5 , les constituants secondaires étant distribués comme suit :

0,01—0,1 p. c.
Mn, F, Cl, S, Ba, Cr, Zr , C, V, Ni, Sr.
0,001—0,01 p. c.
Li, Cu, Hf , Ce, Co, B, Be.
0,0001—0,001 p. c.
Th, U, Zn, Pb, As.
0,00001—0,0001 p. c.
Cd, Sn, Hg, Sb, Mo.
0,0000001—0,00001 p. c.
Ag, Bi.
0,0000001—0,000001 p. c.
Au.
00000000001—0000000001 p. c.

Dans ce tableau, nous avons introduit le hafnium d'après les conclusions ci-dessus. Les nombres que l'on vient de lire représentent l'abondance relative de divers éléments que l'on rencontre dans la couche supérieure de la fusion des silicates solidifiés; on ne peut, en effet, analyser que les roches et les minéraux de cette couche. Il y a lieu de supposer que la teneur moyenne en zirco-

TABLEAU 3.

Mélange primitif	
Vanadium ...	0,01 p. c.
Fer	50 »
Nickel	3,4 »
Cuivre	1 »
Zirconium ...	0,003 »
Hafnium	0,0001 »

A	B	C
---	---	---

Fer fondu	
V ...	0,0 p. c.
Fe ..	90 »
Ni ..	8 »
Cu ..	0,02 »
Zr ..	0,0 »
Hf ..	0,0 »

Sulfures fondus	
V ...	0,0 p. c.
Fe ..	60 »
Ni ...	1,4 »
Cu ...	2,4 »
Zr ...	0,0 »
Hf ...	0,0 »

Silicates fondus	
V ...	0,03 p. c.
Fe ...	7 »
Ni ...	0,05 »
Cu ...	0,01 »
Zr ...	0,005 »
Hf ...	0,0002 »

Ségrégation de sulfures dans des silicates fondus	
V	0,0 p. c.
Fe	60 »
Ni	2 »
Cu	2 »
Zr	0,0 »
Hf	0,0 »

Premières fractions cristallines des silicates fondus	
V	0,1 p. c.
Fe ...	20 »
Ni ...	0,15 »
Cu ...	0,0 »
Zr ...	0,005 »
Hf ...	0,0002 »

Fractions cristallines principales des silicates fondus	
V ...	0,01 p. c.
Fe ...	4 »
Ni ...	0,01 »
Cu ...	0,0 »
Zr ...	0,005 »
Hf ...	0,0002 »

Fractions cristallines résiduelles des silicates fondus	
V ...	0,0 p. c.
Fe ...	1 »
Ni ...	0,0 »
Cu ...	0,00 »
Zr ...	0,1 »
Hf ...	0,003 »

nium, correspondant à la totalité de cette phase de formation, est bien en dessous de 0,028 p. c., l'élément en question se trouvant fortement concentré dans la couche supérieure (périphérique) de la phase des silicates. On trouve une répartition analogue pour d'autres éléments lithophiles de cristallisation résiduelle, tels que le thorium, l'uranium, le niobium etc. Quant à la teneur moyenne en zirconium, ou en hafnium, de l'ensemble des matières constituant le globe terrestre, elle est bien moindre encore, puisque ces éléments, lithophiles par excellence, ne se trouvent réellement que dans la nappe des silicates.

M. V. GOLDSCHMIDT¹ calcule d'une façon ingénieuse la distribution des éléments parmi les trois phases qu'il distingue dans la formation de la terre et qui correspondent respectivement au métal fondu, aux sulfures fondus et aux silicates fondus, dans les opérations métallurgiques. L'estimation qu'il fait de la distribution probable du vanadium, du fer, du nickel, du cuivre et du zirconium durant ces trois étapes successives, peut servir à nous donner une idée de la distribution du hafnium. Nous avons emprunté à l'ouvrage de M. GOLDSCHMIDT le tableau suivant, en y ajoutant les valeurs correspondant au hafnium, que nous avons déduites en nous basant sur l'estimation ci-dessus mentionnée.

En dehors du zirconium et du hafnium, on ne saurait guère rencontrer dans la nature deux éléments, dont on puisse déterminer le rapport des teneurs avec autant de facilité et de certitude; cela tient, manifestement, à l'étroite affinité de nos deux éléments.

¹ V. M. GOLDSCHMIDT: *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, I et II. Kristiania 1923 et 1924.

5. Absence du hafnium dans les minéraux de thorium.

Avant d'aborder la discussion des preuves que la chimie apporte en faveur de la similitude extraordinaire du zirconium et du hafnium, nous ferons remarquer que la valeur de ces preuves est encore accrue du fait qu'il ne nous a pas été possible de démontrer la présence du hafnium dans aucun des minéraux de thorium — bien que ce dernier soit, comme on sait, l'homologue supérieur du hafnium. Ni la thorite, ni la thorianite, ni l'orangite ne contiennent du hafnium.

(1) Thorianite. Provenance: Ceylon (DUNSTAN et JONES, Proc. Roy. Soc. 77, 547, 1906).

CaO	PbO	Fe ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	ThO ₂	U ₃ O ₈	HfO ₂	H ₂ O
0,91	2,54	0,87	1,47	78,98	13,40	0	1,28

(2) Orangite. Provenance: Norvège (SCHILLING, Z. angew. Chem., 15, 921, 1902).

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ThO ₂	U ₂ O ₃	HfO ₂	H ₂ O
0,36	0,41	1,13	0,82	1,20	17,59	69,98	1,08	0	6,95

(3) Thorite. Provenance: Norvège.

HfO₂ 0

De plus, il a été reconnu que des minéraux de titanium, tels que la rutile et l'ilmenite, sont dépourvus de hafnium.

Tout récemment, GOLDSCHMIDT et THOMASSEN¹ ont effectué sur un grand nombre de minéraux contenant des éléments du groupe des terres rares, des expériences aux rayons X, en vue de déterminer la teneur relative de ces éléments; chaque fois où le zirconium était absent, leurs tentatives de démontrer la présence du hafnium échouaient.²

¹ V. M. GOLDSCHMIDT et L. THOMASSEN, Videnskapsselskabet's Skrifter I, Mat.-Naturvid. Kl. 1924, n° 5, p. 20.

² Il est probable qu'à l'aide de l'analyse aux rayons X, on parviendrait à trouver des parcelles de zirconium dans la plupart des dits éléments, ce qui n'infirmerait pas les conclusions ci-dessus.

La 4^e rangée verticale du tableau des éléments n'est pas la seule à offrir des exemples pour la règle que la similitude entre des termes correspondants des 4^e et 5^e rangées horizontales est plus marquée que celle des termes correspondants des 5^e et 6^e périodes. C'est ainsi, qu'au point de vue des propriétés, il existe entre l'élément U et l'élément W une différence bien plus considérable que celle existant entre l'élément W et l'élément Mo. Les propriétés du protactinium sont trop peu connues pour pouvoir fournir un argument décisif dans la question qui nous occupe, mais il est probable que celles du tantale sont bien plus étroitement liées à celles du niobium que ne le sont entre elles les propriétés du protactinium et celles du tantale. Des considérations analogues s'appliquent aux termes correspondant de la 3^e colonne verticale du système périodique.

Quant au vanadium, l'homologue inférieur du niobium, on sait qu'au point de vue de ses propriétés chimiques, il diffère beaucoup du niobium et, qu'en général, il est tout aussi rare de le trouver associé au niobium que de trouver le titane accompagné du zirconium. Parmi les 49 analyses de minéraux de vanadium, citées dans le Doelters Handbuch, pas une n'établit la présence du niobium. Sur 211 analyses de minéraux de titane, 10 seulement démontrent l'existence du zirconium, à des taux compris entre 0,18 et 5 p. c.¹

¹ GOLDSCHMIDT est arrivé, dernièrement, à une conclusion identique (Geochemische Verteilungsgesetze II. 1924).

CHAPITRE III.

Propriétés du hafnium.

1. Poids atomique.

Peu de mois après la découverte du hafnium, l'auteur entreprit la détermination du poids atomique par le procédé des sulphates¹. Tenant compte de la présence dans la préparation de 5 à 6 p. c. de zirconium, il obtint pour le poids atomique du hafnium une valeur comprise entre 178,4 à 180,2. Ce n'est, certes, là qu'une valeur approchée: en réalité la méthode n'est pas susceptible de fournir des valeurs précises (voir p. 138).

HASSEL et MARK², calculèrent, de leur côté, le poids atomique du hafnium, lorsqu'ils eurent à examiner la structure cristalline des composés $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ et $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$; ils ont pu déduire le poids atomique du hafnium connaissant le poids moléculaire de $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, les densités des composés et la différence entre les volumes moléculaires; ceux-ci ont été évalués d'après les angles de réflexion aux rayons X. Ils ont ainsi trouvé $179 \pm 5,4$.

M. HÖNIGSCMID avait l'obligeance d'entreprendre des déterminations du poids atomique et il utilisa des préparations que nous avons obtenues par cristallisation du fluorure double d'ammonium et débarrassées des impuretés, autres que le zirconium, en les convertissant en oxychlorure et en les soumettant à une cristallisation répétée; après quoi, le

¹ Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 1503, 1923.

² Zs. für Phys. **27**, 89, 1924.

composé avait été converti en sulfate et purifié par hydrolyse (voir p. 110). L'oxyde de hafnium, mis à la disposition pour les deux dernières déterminations du poids atomique, ne contenait que 0,57 p. c. resp. 0,16 ZrO₂ impureté. L'oxyde fut converti en bromure par M. HÖNIGSCHMID et le rapport $\frac{\text{HfBr}_4}{4\text{Ag}}$ fut évalué. On trouva pour le poids atomique pour la première des deux preuves mentionnées les valeurs 177,79 et 177,80, pour la dernière 178,32 et 178,33. Ces nombres doivent être augmentés, parce qu'un contenu de 1 p. c. de ZrO₂ rabaisse le poids atomique apparent du hafnium de 1,4 unités. Tenant compte du contenu de zirconium, le poids atomique du hafnium correspond à 178,64 resp. 178,57. Le poids atomique du hafnium serait donc de 178,6.

2. Volume moléculaire de l'oxyde et du fluorure double.

Le pycnomètre ayant donné respectivement 5,73 et 9,68 pour les densités d_{20}° de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de hafnium (voir p. 87), on arrive à 21,50 et 21,76 pour les volumes moléculaires des oxydes correspondants, si l'on prend 91,2 et 178,6 comme poids atomique des deux éléments.

MM. HASSEL et MARK¹ ont déterminé la structure cristalline de (NH₄)₃ZrF₇ et de (NH₄)₃HfF₇ en se servant de la méthode des rayons X. Ils ont trouvé pour les cubes élémentaires des heptafluorures les valeurs suivantes :

$$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 \dots\dots 818,2 \text{ \AA}^3$$

$$(\text{NH}_4)_3\text{Hf}\cdot\text{F}_7 \dots\dots 830,6 \text{ \AA}^3.$$

Un cube élémentaire renfermant quatre molécules, les volumes moléculaires des deux corps sont respectivement 123,9 et 125,7; la différence est ainsi de 1,5 p. c.

¹ Zs. für Phys. 27, 89, 1924.

3. Solubilité des fluorures doubles.

A. Solubilité des fluorures doubles d'ammonium-zirconium et d'ammonium-hafnium.

C'est MARIGNAC¹ qui fût le premier à préparer les composés $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ et $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ et à décrire leurs propriétés au point de vue cristallographique. Selon lui, ni l'un ni l'autre de ces composés ne perdent de leur poids quand on les chauffe à 100° . GOSSNER² a étudié, de son côté, les propriétés du premier composé et distingué une variété β , obtenue par évaporation à siccité de la solution, en dehors de la variété γ , étudiée par MARIGNAC.

Préparation des composés.

Celui des composés considérés qui contient deux molécules de fluorure d'ammonium et que nous allons désigner sous le nom d'«hexafluorure», a été obtenu par dissolution des oxydes de zirconium et de hafnium, dans de l'acide fluorhydrique; l'excès de l'acide fut éliminé en chauffant et on ajouta une quantité calculée de fluorure d'ammonium. Il importe, en effet, de ne pas en ajouter trop, afin d'éviter la formation du composé à trois molécules de fluorure d'ammonium, c'est à dire de «l'heptafluorure». On distingue sans peine les deux composés, l'hexafluorure cristallisant en aiguilles prismatiques, alors que l'heptafluorure cristallise en octaèdres, mais il est très malaisé de détecter au microscope la présence, dans chacun de ces deux composés, de quantités minimales de l'autre composé. Nous avons donc été conduits à vérifier chaque fois la pureté des composés, en déterminant leur teneur en ammoniaque et en pesant l'oxyde. On obtenait ce dernier en transformant le com-

¹ loc. cit.

² Zs. für Kristallographie **38**, 149, 1903.

posé en sulfate et en le soumettant à la calcination. Parfois, nous avons dû déterminer aussi la quantité de fluor présent, en le précipitant sous forme de CaF_2 . Il fallait, en pareil cas, détruire d'abord le fluorure d'ammonium pour empêcher la formation d'un fluorzirconate insoluble de calcium. Nous avons donc précipité la solution du fluorure d'ammonium par de l'ammoniaque, redissout le précipité dans de l'acide nitrique et repris la précipitation; le zirconium (ou le hafnium) ayant été éliminé, on pouvait ajouter aux liqueurs filtrées réunies du CaCl_2 et peser le CaF_2 précipité.

On a trouvé ainsi que l'héxafluorure préparé contenait 14,10 p. c. d'ammoniac, alors que d'après la formule, il aurait dû en contenir 14,13 p. c. Pour l'héptafluorure, les quantités d'ammoniaque trouvées resp. calculées sont de 18,39 et 18,37.

La quantité de fluor trouvée était 46,8 p. c.; la valeur théorique serait 47,8 p. c.

Détermination de la solubilité.

Pour évaluer la solubilité du composé, on l'agita pendant plusieurs heures dans un flacon d'ébonite contenant de l'eau, dans un thermostat dont la température était constante à $0,01^\circ$ près. A des températures plus élevées, on se servait d'un bain d'huile, la constance de température n'étant maintenue qu'à $0,1^\circ$ près. La solubilité à 0° était déterminée d'une façon analogue, mais on agita pendant plusieurs jours dans un thermostat, contenant de la glace fondante, une solution que l'on avait saturée préalablement, à la température du laboratoire. Les tableaux 4 à 11 et les figures 5 à 7 contiennent les résultats obtenus.

TABLEAU 4.
Solubilité dans l'eau de $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

Températures	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Zr par litre	Densité de la solution
0°	1,226	0,611	—
20°	2,115	1,050	1,154
45°	3,680	1,842	—
90°	5,93	2,96	—

Des déterminations analogues aux précédentes furent effectuées sur le composé correspondant du hafnium; ce composé contenant une faible proportion (3 p. c.) de zirconium, les valeurs obtenues devaient être corrigées, en vue d'être rapportées à la solubilité du composé pur de hafnium.

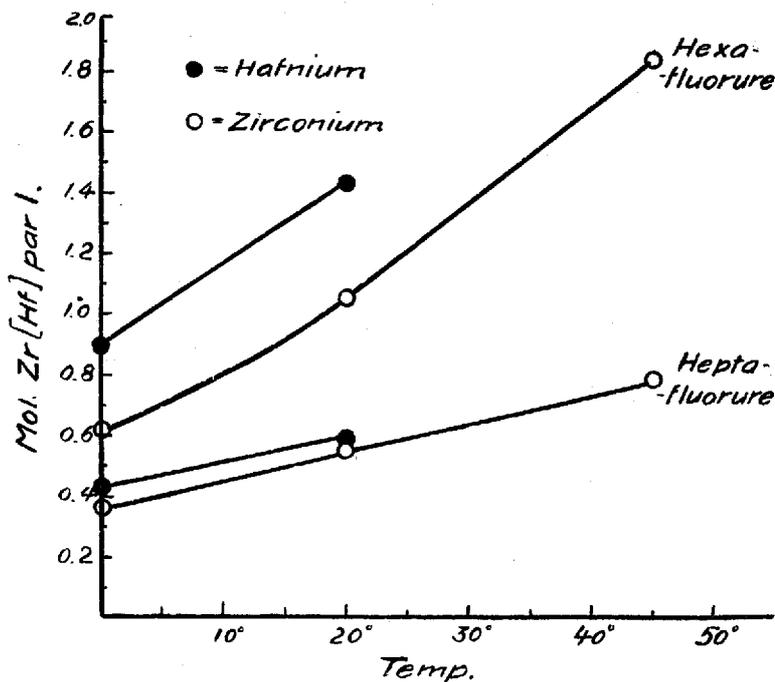


Fig. 5.

TABLEAU 5.

Solubilité dans l'eau de $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$.

Températures	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Hf par litre
0°	1,807	0,890
20°	2,832	1,425

TABLEAU 6.

Solubilité dans l'eau de $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$.

Température	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Zr par litre	Densité de la solution
0°	1,090	0,360	—
20°	1,655	0,551	1,086
45°	2,357	0,788	—

TABLEAU 7.

Solubilité dans l'eau de $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$.

Température	Molécules de NH_3 par litre	Molécules de Hf par litre
0°	1,230	0,425
20°	1,756	0,588

TABLEAU 8.

Solubilité de $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ dans des solutions de NH_4F à 20°.

Mol. de NH_4F par litre	Mol. de NH_3 fixées au Zr, par litre	Mol. de Zr par litre	Résidu cristallin
0,002	1,655	0,551	$(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$
0,462	1,125	0,375	»
0,966	0,726	0,242	»
1,941	0,292	0,0972	»
4,872	0,0678	0,0226	»
9,721	0,0515	0,01716	»

TABLEAU 9.

Solubilité de $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ dans des solutions de NH_4F à 20°.

Molécule de NH_4F par litre		Molécule de Hf par litre	
0	0,992	0,588	0,261
1,971	5,01	0,1080	0,0258

Après avoir agité un mélange composé de 15 cm³ d'eau à 20°, de 12 gr de (NH₄)₂ZrF₆ et de 5 gr (NH₄)₃ZrF₇ à 20°, on a trouvé dans le résidu cristallin les deux composés (voir a) tableau 10). Avec un mélange composé de 7 gr d'hexafluorure et de 20 cm³ d'une solution normale 0,6, de NH₄F, on obtint, en résidu, uniquement de l'heptafluorure (voir b) tableau 10). On a constaté cela en déterminant la teneur de la solution en zirconium et en ammoniac, ainsi que la quantité d'ammoniac présente dans le résidu cristallin. Si l'on avait dans le premier cas (a) tout le zirconium sous forme d'heptafluorure, on aurait nécessairement trouvé, dans la solution, 3 moléc. d'ammoniac pour 1 moléc. de zirconium; la circonstance que le rapport entre les nombres de molécules n'est que de 2,149, fait supposer qu'il n'y avait que 1,1488 moléc. de zirconium faisant partie de l'heptafluorure, et que le zirconium restant se présentait sous la forme d'hexafluorure.

TABLEAU 10.

Solubilité dans l'eau des mélanges de (NH₄)₂ZrF₆ et de (NH₄)₃ZrF₇ à 20°.

Mol. de NH ₃ par litre (valeurs mesurées)	Mol. de Zr par litre (valeurs mesurées)	Mol. de (NH ₄) ₃ ZrF ₇ (valeurs calculées)	Mol. de (NH ₄) ₂ ZrF ₆ (valeurs calculées)	Résidu cristallin
a) 2,383	1,109	0,165	0,944	{ (NH ₄) ₂ ZrF ₆ { (NH ₄) ₃ ZrF ₇
b) 1,831	0,733	0,365	0,368	(NH ₄) ₃ ZrF ₇

A la figure 7 on a représenté pour une température de 20° les concentrations simultanées de hexafluorure et de heptafluorure, les premières étant portées en ordonnées, les secondes en abscisses. On constate que la quantité totale de zirconium dissout présente un maximum, correspondant à une concentration de 0,944 mol. d'hexafluorure et de

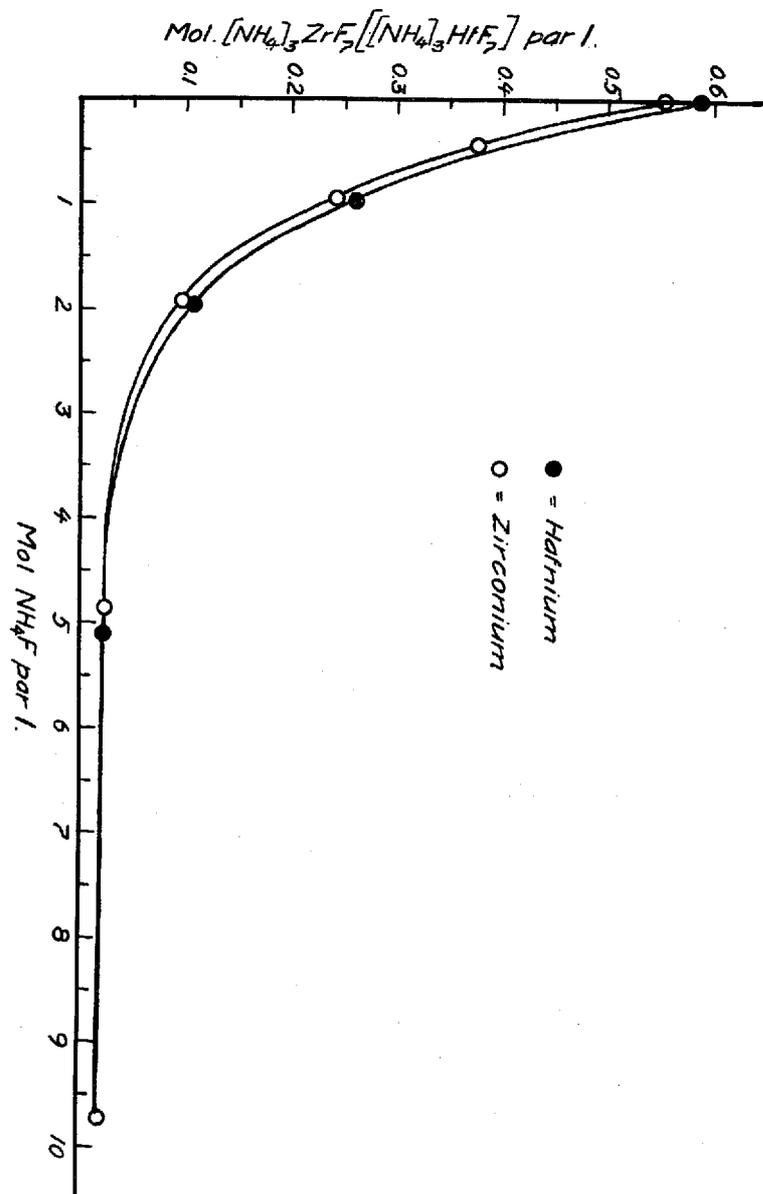


Fig. 6

0,165 mol. d'heptafluorure par litre. La quantité totale de zirconium présente est ainsi de 1,109 mol. par litre ; la solu-

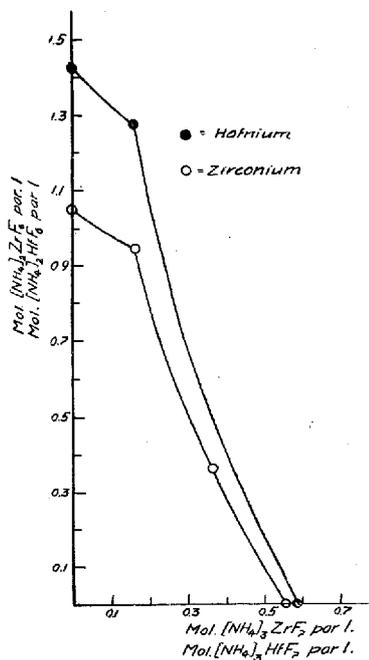


Fig. 7.

bilité de l'hexafluorure pur est seulement de 1,050 mol. par litre et celle de l'heptafluorure, de 0,551 mol. par litre. On voit sur la même figure une seconde courbe qui montre que les conditions sont tout à fait analogues pour le hafnium. La quantité maximum de hafnium dissous se trouve dans une solution contenant 1,439 mol. de hafnium par litre, sous la forme de 1,279 mol. hexafluorure et 0,160 mol. heptafluorure ; la solubilité des sels purs est seulement de 1,425 mol. par litre pour le hexafluo-

rure et de 0,588 pour le heptafluorure.

TABLEAU 11.

Solubilité dans l'eau de mélanges de $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ et de $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$, à 20°.

Mol. de NH_3 par litre (valeurs mesurées)	Mol. de Hf par litre (valeurs mesurées)	Mol. de $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ (valeurs calculées)	Mol. de $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ (valeurs calculées)	Résidu cristallin
3,038	1,439	0,160	1,279	$(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$

B. Solubilité des fluorures doubles de potassium-zirconium et de potassium-hafnium.

On a trouvé que la solubilité du K_2ZrF_6 dans une solution normale $\frac{1}{8}$ d'acide fluorhydrique à 20° , est de 0,0655 mol. par litre; cette valeur est en parfait accord avec celle obtenue par MARIGNAC ¹ pour la solubilité dans de l'eau contenant une petite quantité d'acide fluorhydrique; elle est également en accord avec les résultats des recherches de MISSENDEN ². Quant à la solubilité du K_2HfF_6 , nous avons trouvé qu'elle différerait de la solubilité du composé du zirconium d'une façon point négligeable; un litre de solution normale $\frac{1}{8}$ d'acide fluorhydrique dissout 0,1008 mol. du composé de hafnium à la température de 20° .

La solubilité s'accroît considérablement dans les deux cas avec la concentration de l'acide, ainsi que le montre le tableau ci-après:

Solubilité, à 20° , de	K_2ZrF_6 et K_2HfF_6	
	Mol. par litre	Mol. par litre
Solution normale $\frac{1}{8}$ d'acide fluorhydrique	0,0655	0,1008
Solution normale 5,89 d'acide fluorhydrique	0,1297	0,1942

4. Solubilité des oxychlorures.

A. Solubilité de l'oxychlorure de zirconium.

Une remarque de MARDEN et RICH ³, attirant l'attention sur le fait qu'un litre d'acide chlorhydrique concentré dis-

¹ Ann. Chim. Phys. **60**, 257, 1860.

² Chem. News **124**, 327, 1922.

³ Bull. Bureau of Mines No. 186. Washington 1923.

sout 10 gr. d'oxychlorure à 15°, constituait l'unique document au sujet de la solubilité de l'oxychlorure de zirconium. Nous avons dû, par conséquent, déterminer la solubilité de ce composé dans des solutions d'acide chlorhydrique dont on varia la concentration entre 0,2 et 12 molécules par litre. Nous avons employé, pour cette recherche, de l'oxyde de zirconium soigneusement purifié et ne contenant que 0,4 p.c. d'oxyde de hafnium. L'oxyde fut converti en $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ et chauffé dans un courant de chlorure d'hydrogène de façon à donner du $ZrOCl_2 \cdot 3H_2O$. On s'est servi d'un thermostat, dont l'invariabilité était de l'ordre de 0,01°; la détermination de la solubilité eut lieu pour la température de 20°, on a évaporé à siccité 20 cm³ du liquide saturé; le résidu fut traité par de l'acide sulfurique et calciné jusqu'à ce qu'il était transformé en oxyde; en pesant ce dernier on a pu déterminer la quantité d'oxychlorure de zirconium que la solution saturée avait renfermée. On évalua la concentration de l'acide chlorhydrique en déterminant, d'abord, d'après la méthode Volhard, la totalité du chlorure contenu dans la solution saturée et en retranchant la quantité de chlorure présente sous forme d'oxychlorure. On analysa, enfin, les cristaux et l'on trouva qu'ils contenaient 8 molécules d'eau, tant que la concentration de l'acide ne dépassait pas 10 molécules par litre. C'est ainsi que fut obtenu le tableau 12, dont la première colonne donne la concentration de l'acide chlorhydrique, la deuxième la quantité de ZrO_2 par litre, la troisième, — la solubilité moléculaire calculée. Les résultats sont réunis, sous forme de diagramme à la fig. 5.

TABLEAU 12.

Solubilité de l'oxychlorure de zirconium.

HCl normal	Nombre de grammes de ZrO_2 , par litre de solution	Nombre de molécules d'oxychlorure par litre de solution
0,20	358,1	2,91
1,47	264,5	2,14
3,72	102,2	0,832
4,97	40,5	0,329
5,81	19,35	0,157
6,35	12,78	0,1037
8,72	6,74	0,547
10,14	12,17	0,0988
10,94	25,3	0,205
11,61	41,1	0,334

On se rend compte que la solubilité décroît, d'abord rapidement, ensuite lentement, à mesure que la concentra-

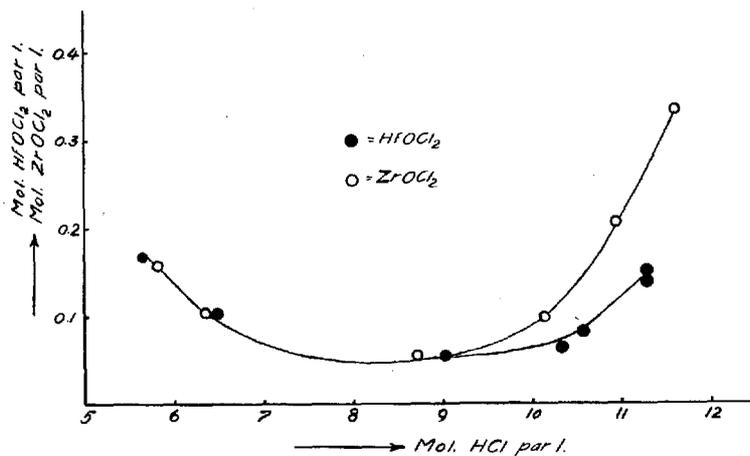


Fig. 8.

tion de l'acide s'accroît ; mais aussitôt que la concentration de l'acide chlorhydrique a atteint 9 molécules au

litre, la solubilité se met à s'accroître quand l'acide se concentre. Ce phénomène, qui a été souvent observé, est probablement dû à la formation de composés complexes, tels que H_2ZrOCl_4 . C'est ainsi que dans le cas du chlorure de plomb, l'augmentation de solubilité qui accompagne, comme on sait, l'accroissement de concentration de l'acide, doit être attribuée à la formation d'autres complexes de plomb.

B. Solubilité de l'oxychlorure de hafnium.

L'oxychlorure de hafnium, qui nous a servi aux mesures, avait été soigneusement purifié; il contenait, cependant, 5 p. c. de ZrO_2 , ainsi que l'indique le poids spécifique de l'oxyde de hafnium utilisé (9,47). Les mesures ont été conduites d'une façon strictement identique à celle adoptée pour le composé de zirconium. Nous avons admis que les cristaux avaient une composition analogue à ceux du zirconium. Nous avons également renoncé aux mesures de solubilité en acide dilué, car nous avons eu l'impression que des mesures de ce genre étaient de peu d'intérêt dans la question de la séparation du zirconium et du hafnium. Le tableau 5 et la figure 13 résument les résultats de nos mesures et prouvent que dans une solution normale 6—9 d'acide chlorhydrique, la solubilité moléculaire du sel de hafnium est, pratiquement, la même que celle du composé de zirconium; mais à mesure que la concentration de l'acide augmente, la solubilité de l'oxychlorure du hafnium croît moins que celle de l'oxychlorure du zirconium.¹

¹ Dans de l'acide chlorhydrique encore plus concentré, la solubilité du hafnium devient encore moindre; par exemple dans de l'acide chlorhydrique n. 11,40, la solubilité était: 0,0619. L'étude de cette particularité n'est pas encore terminée.

TABLEAU 13.

Solubilité de l'oxychlorure de hafnium.

HCl normal	Densité de la solution saturée	Nombre de molécules d'oxychlorure par litre de solution
5,64	—	0,167
6,48	1,127	0,1030
9,02	1,154	0,0530
10,33	—	0,0668
10,56	1,180	0,0801
11,28	—	0,1509

5. Susceptibilité magnétique de l'oxyde.

Le Professeur STEFAN MEYER, de Vienne, a eu l'obligeance de mesurer la susceptibilité magnétique de l'oxyde de hafnium que nous avons préparé ainsi que celle de l'oxyde de zirconium; il a trouvé les valeurs suivantes pour les susceptibilités rapportées au gramme (χ):

$$\begin{array}{cc} \text{ZrO}_2 & \text{HfO}_2 \\ -0,112 \cdot 10^{-6} & -0,110 \cdot 10^{-6} \end{array}$$

la valeur de χ pour le mercure étant $-0,151 \cdot 10^{-6}$. On voit que les deux oxydes sont diamagnétiques.

6. Indice de réfraction.

M. O. BÖGGILD a bien voulu entreprendre la mesure des indices des composés K_2HfF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ et $\text{HfOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ et des composés du zirconium correspondants; M. V.-M. GOLDSCHMIDT a fait de même pour les composés K_3ZrF_7 et K_3HfF_7 . Voici les résultats de ces diverses mesures.

	n	Δn	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\Delta \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \right)$
a) $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ en octaèdres isométriques.....	1,433		0,1181	
$(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$ en octaèdres isométriques.....	1,426	0,007	0,1164	0,0017
b) K_3ZrF_7 en octaèdres isomet.	1,408		—	—
K_3HfF_7 » »	1,403	0,005	—	—
c) K_2ZrF_6 en mâcles monocliniques	n (max.) = 1,466; n (min.) = 1,455			
K_2HfF_6 en mâcles monocliniques	n (max.) = 1,461; n (min.) = 1,449			

Les cristaux des hexafluorures présentaient une similitude frappante avec ceux du système rhombique décrits par MARIGNAC. Insuffisamment développés, ils ne se prêtaient pas à une détermination de l'indice de réfraction dans les trois directions principales d'oscillation; c'est pourquoi on n'en a donné, ci-dessus, que les valeurs maxima et minima.

d) $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Cristaux en forme d'aiguilles, que l'on pourrait identifier aux cristaux tétraonaux de WEIBULL, positifs dans la direction longitudinale et à extinction parallèle.

$$n(\omega) = 1,563; \quad n(\epsilon) = 1,552$$

$\text{HfOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Cristaux analogues à ceux du sel de zirconium

$$n(\omega) = 1,557; \quad n(\epsilon) = 1,543$$

$$\Delta n(\omega) = 0,006; \quad \Delta n(\epsilon) = 0,004$$

On a obtenu les valeurs ci-dessus par le procédé d'immersion et en utilisant la longueur d'onde moyenne de la lumière naturelle.

7. Conclusions générales.

Il s'agit maintenant de choisir les propriétés qu'il convient d'examiner en vue de comparer les degrés de similitude que présentent entre eux différents couples d'éléments. Dans notre cas, les mesures permettent de réaliser la comparaison pour les propriétés suivantes :

- a) Volumes atomiques des éléments ou volumes moléculaires de leurs composés.
- b) Points d'ébullition ou de fusion des éléments ou de leurs composés.
- c) Solubilité des sels et possibilité de séparation par cristallisation ou par des procédés analogues (degré de basicité).
- d) Indice de réfraction.

La grande similitude du zirconium et du hafnium ayant été suffisamment démontrée, en principe, par tout ce qui précède, l'inconvient de comparer le caractère de cette similitude à celui de la similitude qui existe entre d'autres éléments étroitement apparentés, tels que l'yttrium et le groupe des terres rares¹, le niobium et le tantale, le molybdène et le tungstène, l'ytterbium et le cassiopéium etc.

a) Dans l'ignorance où nous sommes sur le point de la densité du hafnium métallique et en absence de données précises concernant la densité du zirconium métallique², nous devons nous borner ici à la comparaison des

¹ M. AUER VON WELSBACH nous a fait savoir, qu'il considère le holmium comme étant celle des »terres rares« qui est le plus étroitement apparentée à l'yttrium.

² Note ajoutée à l'épreuve: Tout récemment, M. MARK a déterminé la structure cristalline du hafnium métallique par la méthode de Debye-Scherrer. Il a trouvé pour le côté de la base du parallélépipède hexagonal la valeur 3,32 U.A., pour l'hauteur du dit parallélépipède 5,46 U.A. Le volume atomique se calcule à 15,7. Le métal était préparé par nous par réduction de K_2HfF_6 avec du sodium métallique. HULL a par la même méthode trouvé pour le volume atomique du zirconium la valeur 14,3.

volumes moléculaires des oxydes. La comparaison entre le volume moléculaire du HfO_2 et ceux des oxydes de ses homologues pourra être faite d'après les valeurs contenues dans le tableau 14. On a déjà discuté (voir p. 37) les données relatives à HfO_2 ; quant aux autres données, elles ont été pour la plupart empruntées aux tableaux de LANDOLT-BÖRNSTEIN.

TABLEAU 14.

	Densité	Volume moléculaire
TiO_2	4,25	18,8
ZrO_2	5,73	21,5
HfO_2	9,68	21,8
ThO_2 ¹	10,22	25,8

Les volumes moléculaires des oxydes de titane et de ses homologues supérieurs, considérés comme fonctions de

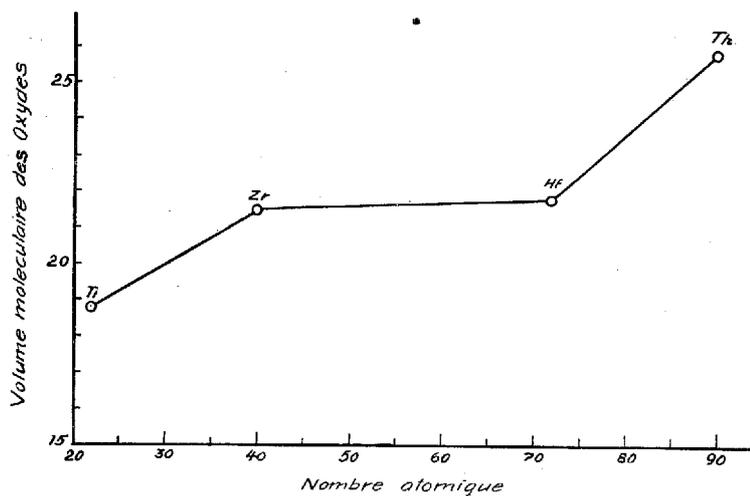


Fig. 9.

leurs nombres atomiques, se trouvent au tableau 14 et à la fig. 9. On constate des différences appréciables entre le

¹ NILSON, Svenska Vetenskap. Akad. Förh. 7, 3, 1882.

volume moléculaire de l'oxyde de titanium et celui de l'oxyde de zirconium ; il en est de même dans le cas du hafnium et du thorium ; par contre, lorsqu'il s'agit de zirconium et de hafnium, une différence entre les nombres atomiques de 40 à 72, correspond à une variation des volumes moléculaires de 1,5 p. c. seulement.

Les tableaux de comparaison ci-après (15 à 17) donnent

TABLEAU 15.

Composé	Densité	Volume moléculaire ¹
Sc ₂ O ₃	3,86	35,8
Y ₂ O ₃	5,06	44,7
La ₂ O ₃	6,48	50,0
Pr ₂ O ₃ (Pr ₄ O ₇) ?	6,87	48,0
Nd ₂ O ₃	7,24	46,4
Er ₂ O ₃	8,64	44,3
Yb ₂ O ₃ ²	9,18	38,9

TABLEAU 16.

	Densité	Volume moléculaire
V ₂ O ₅	3,359	54,2
Nb ₂ O ₅	4,544	58,7 (?)
Ta ₂ O ₅	8,700	51,0

TABLEAU 17.

	Densité	Volume moléculaire
CrO ₃	2,70	37,1 (?)
MoO ₃	4,50	31,8
WO ₃	7,23	31,9
UO ₃	5,92	48,2

¹ L. F. NILSON et O. PETTERSON, Ber. d. deutsch. chem. Ges., **13**, 1459, 1880. Ces auteurs ont préparé tous leurs oxydes par le même procédé : c'est là un point essentiel (voir p. 86). Les valeurs qu'ils ont obtenues ont été corrigées par nous d'après le Tableau des poids atomiques (1923).

² Se rapporte à l'«ytterbium» de Marignac dont le poids atomique est supposé d'être égal à 173,7 (90 p. c. d'Yb + 10 p. c. de Cp). (Comp. AUER VON WELSBACH, Wien. Ber. **122**, 957, 1903.)

les volumes moléculaires des composés correspondants de la 3^e, 5^e et 6^e colonne verticale du système périodique.

Ce sont les éléments correspondants de la troisième et quatrième période du système de Mendelejeff dont les volumes moléculaires présentent les différences les plus faibles, bien que ces différences soient, elles mêmes, parfois assez prononcées.¹ Quant aux oxydes MoO₃ et WO₃, leurs volumes moléculaires sont à peu près égaux, ainsi que c'était le cas pour les oxydes de zirconium et de hafnium.

b) Les points d'ébullition et de fusion des composés du zirconium nous sont inconnus, ainsi que ceux des composés du hafnium; cependant ZrCl₄ et HfCl₄ passent à l'état de sublimation à des températures très voisines. Cela fut prouvé pendant les essais de séparation de ces éléments par des procédés de sublimation des tétrahalides.²

c) On aperçoit bien mieux l'étroite parenté existant entre le hafnium et le zirconium, en considérant les très faibles différences de solubilité moléculaire que présentent, entre eux, les composés de ces éléments. Même dans le cas des fluorures doubles de potassium, on a un rapport entre les solubilités atteignant à peine 1,6. Ce rapport a été trouvé égal à 5 dans le cas de K₂NbF₇ et K₂TaF₇ (acide fluorhydrique en solution normale³) et il devenait dix fois plus grand pour les fluorures (oxyfluorures) des mêmes éléments dissous dans un excès de fluorure de potassium.³ Or, il est déjà difficile de séparer le tantale du niobium et

¹ Les valeurs ci-dessus des volumes moléculaires sont nécessairement quelque peu incertaines, puisque la densité dépend de la façon dont l'oxyde a été préparé. Nous avons opté la valeur la plus forte chaque fois où nous nous sommes trouvés en présence de résultats discordants.

² Les points d'ébullition de NbCl₅ et TaCl₅ accusent une différence de 1° seulement (DEVILLE et TROOST, C. R. **64**, 294, 1867).

³ RUFF et SCHILLING, Z. anorg. Chem. **72**, 342, 1911.

l'on ne doit espérer d'arriver à séparer le hafnium du zirconium qu'après de très nombreuses cristallisations.

d) Pour établir la similitude existant entre deux couples d'éléments, on peut également comparer les indices de réfraction de leurs composés correspondants, la réfringence présentant l'avantage de pouvoir être mesurée avec une grande précision et sur des quantités minimales.

Dans les quatre cas considérés, l'indice de réfraction des composés de hafnium, a été trouvé très légèrement inférieur à l'indice des composés correspondants du zirconium. Ces écarts sont bien moins considérables que ceux qui séparent les réfringences p. e. des molybdates et des tungstates de plomb, du columbite et du tantalite¹ (consistant essentiellement en Nb_2O_5 resp. en Ta_2O_5), des sulfates de rubidium et de caesium, ou, enfin, les sulfates de strontium et de baryum. Remarquons toutefois, que dans les terres rares on constate des écarts tout aussi faibles entre les réfringences de composés correspondants. Le tableau suivant donne les indices de réfraction des composés ci-dessus mentionnés, y compris ceux des sulfates d'yttrium et des terres rares. D'autres composés des terres rares présentent entre eux des écarts analogues.

	D_n
Molybdate de plomb	2,402
Tungstate de plomb	2,269
Columbite	2,45
Tantalite	2,32—2,25
Sulfate de rubidium	1,5133
» » caesium	1,5644
Sulfate de strontium	1,625
» » baryum	1,64

¹ Bureau of Standards, Bull. 67. Washington 1921, p. 58.

$K_4Ru(CN)_6 + 3H_2O$	1,5837
$K_4Os(CN)_6 + 3H_2O$	1,6071
$Y_2(SO_4)_3, 8H_2O$	1,5490
$Pr_2(SO_4)_3, 8H_2O$	1,5494
$Nd_2(SO_4)_3, 8H_2O$	1,5505
$Sm_2(SO_4)_3, 8H_2O$	1,5519

Les différences entre les fluorures doubles du niobium et du tantale d'une part, du zirconium et du hafnium d'autre part, se ressemblent sous différents rapports; une preuve de cette ressemblance nous est fournie par le fait que dans les deux cas la cristallisation des fluorures doubles constitue le meilleur procédé de séparation. Dès lors il devient, intéressant de comparer les différences entre les indices de réfraction de ces divers éléments. Nous devons à M. V. M. GOLDSCHMIDT la détermination d'indice de K_2NbF_7 et de K_2TaF_7 et nous lui sommes très reconnaissants de nous avoir facilité par ces déterminations le travail de comparaison.

M. GOLDSCHMIDT a reconnu que ces deux composés cristallisent sous forme d'aiguilles et appartiennent au système monoclinique ou au système triclinique. L'extinction a lieu dans une direction légèrement inclinée sur la direction longitudinale, direction qui coïncide le plus près avec γ' .

	$n(\alpha)$	Δn	$n(\gamma)$	Δn
K_2NbF_7	1,437		1,440	
K_2TaF_7	1,414	0,023	1,418	0,022

Pour les composés $K_3Zr_2F_7$ et K_3HfF_7 , la différence Δn a été environ cinq fois moindre (0,005).

Avant de déterminer l'indice de réfraction, on avait fait cristalliser les deux composés dissous dans de l'acide fluorhydrique concentré. Le composé de niobium renfermait,

en faibles proportions, certains cristaux, dont la présence était accidentelle; ces cristaux donnaient lieu à une extinction parallèle et à une double réfraction supérieure à celle des cristaux prépondérants, mais leur indice de réfraction était considérablement moindre. On avait pour α' environ 1,406 et pour γ' environ 1,400.

De l'examen des données chimiques et géochimiques que nous avons fait aux chapitres précédents, il résulte que le hafnium et le zirconium sont, probablement, plus étroitement apparentés l'un à l'autre que ne l'est tout autre couple d'éléments arbitrairement choisis, et cette parenté est certainement plus accentuée que celle entre deux éléments quelconques appartenant à des périodes différentes. La parenté chimique entre des paires d'éléments s'accroît au commencement quand on passe d'un couple au suivant dans la série des éléments qui se correspondent dans la 4^e et 5^e période du système de MENDELEÏEFF, p. e. rubidium et caesium, strontium et barium. Cette parenté représente un maximum dans le cas de zirconium et de hafnium. En effet, elle diminue vers la fin de la période: Elle se trouve moins prononcée dans le cas de niobium et de tantale et moins prononcée dans le cas de molybdène et de tungstène.

CHAPITRE IV.

Les spectres du hafnium.

1. Le spectre lumineux du hafnium.

Quelques semaines seulement après la découverte du hafnium, MM. H. M. HANSEN et S. WERNER communiquaient au périodique anglais *Nature*¹ une liste de 52 raies faisant partie du spectre du hafnium et appartenant à la région comprise entre 2500 et 3500 U. A. On avait déterminé les raies en comparant le spectre d'un zirconium, débarrassé du hafnium par le procédé des fluorzirconates, au spectre d'un échantillon dont on avait augmenté la teneur en hafnium dans des proportions considérables, en se servant du même procédé. Nous reproduisons, ci-après, la liste de ces raies préliminaires; λ est mesurée en unités internationales, tandis que les chiffres de la colonne I représentent les intensités évaluées à estimation (échelle 1:6)

TABLEAU 18.

λ	I	λ	I	λ	I	λ	I
2559,05	3	2845,75	5	2954,20	5	3181,00	3
2637,00	4	2851,00	4 $\frac{1}{2}$	2964,85	5	3189,65	2 $\frac{1}{2}$
2638,70	4	2866,35	6	3016,65	5	3206,10	3
2668,25	3	2887,15	4	3018,25	4 $\frac{1}{2}$	3249,70	3 $\frac{1}{2}$
2705,60	5	2889,60	5	3050,75	4	3291,10	3
2713,80	4	2898,30	6	3056,95	4 $\frac{1}{2}$	3309,55	2 $\frac{1}{2}$
2718,50	4	2904,40	4	3072,90	5	3310,35	4
2761,65	6	2904,75	4	3080,80	4	3312,82	5
2766,90	3 $\frac{1}{2}$	2916,50	6	3097,75	3	3332,70	5
2773,05	4	2918,50	4	3156,65	4	3358,90	3
2779,35	4	2924,55	3	3159,80	4	3373,95	2
2817,70	3	2929,90	4	3162,60	4 $\frac{1}{2}$	3472,45	4
2833,30	3	2940,80	6	3172,95	5	3497,40	4 $\frac{1}{2}$

¹ *Nature*, 10 mars 1923.

L'observation complète du spectre ne fut entreprise que quelques mois plus tard; on y a utilisé des préparations de hafnium d'un pourcentage, insignifiant¹ en zirconium. Comme il s'agissait d'étudier le spectre du hafnium, et étant donné que les raies du zirconium peuvent être rendues apparentes bien plus facilement que celles du hafnium, toute l'attention devait être concentrée sur la teneur des préparations en hafnium.

Les 18 premières raies de la région de 3500 à 4500 U. A. furent indiquées par M. HANSEN, le 13 juillet 1923, au congrès des naturalistes à Gothembourg. Un rapport complet sur les recherches relatives au spectre lumineux du hafnium dans la région comprise entre 2253,95 et 7240,9 U. A. a d'ailleurs paru dans les *Communications de l'Académie Royale du Danemark*.² Le tableau 19 renferme les 760 raies mesurées dans le spectre d'arc, ainsi que les 683 raies mesurées dans le spectre d'étincelle. On trouve aussi une reproduction du spectre optique sur la plaque II (fig. 10). Dans quelques cas, la longueur d'onde des lignes observées coïncide avec une raie d'un autre élément. Pour mettre cela en évidence on a ajouté à côté de ces lignes le symbole des éléments correspondants (dont des traces existaient dans quelques-unes des préparations). D'autre côté, l'intensité des raies en question dépasse à un tel degré celle des autres raies, dues au même élément, que les auteurs sont induits à supposer qu'elles appartiennent réellement au spectre du hafnium. Il est intéressant de remarquer qu'un certain nombre parmi les raies les plus intenses du hafnium, se retrouvent comme de raies faibles dans les spectres du zirconium découvertes

¹ *Nature*, 27 octobre 1923.

² HANSEN and WERNER, Kgl. Danske Vid. Selskab Math.-fysiske Medd. V, 8, 1923

antérieurement. C'était d'ailleurs à prévoir, puisque tous les minéraux de zirconium, — et, par conséquent, tous les échantillons de zirconium du commerce, — contiennent du hafnium. En effet, dans la région du spectre du zirconium étudiée à fond par EXNER et HASCHEK¹, presque toutes les raies intenses du hafnium, et quelques unes des raies faibles, voisinent avec les raies attribuées par ces auteurs au zirconium et, particulièrement avec les raies d'étincelle; BACHEM² et VAHLE³ trouvent des raies du hafnium en nombre moins élevé. Au tableau ci-après on a désigné les raies trouvées par BACHEM par un astérisque et celles par VAHLE par un cercle; pour le moment, nous devons les considérer comme les plus persistantes, les »raies ultimes« du hafnium. En dehors des raies indiquées par les auteurs, BACHEM mentionne, en plusieurs endroits, la présence de raies faibles, sans toutefois les représenter par des valeurs mesurées; ces raies sont probablement identiques à certaines de nos »raies intenses«.

A l'exception des raies, peu nombreuses, dont la longueur d'onde dépasse 6400 U. A. et qui ont été mesurées à 0,1 U. A. près, la précision des données du tableau est de l'ordre de 0,01 U. A; néanmoins, des erreurs d'environ 0,05 U. A. sont possibles. Dans la partie du spectre étudié au moyen du spectrographe à prismes de quartz, pour les longueurs d'onde plus grandes, on pourra admettre

¹ EXNER und HASCHEK: Die Spektren der Elemente, vol. II, p. 38, 1911.

² BACHEM: Dissertation. Bonn 1910.

³ VAHLE, Dissertation. Bonn 1917. Dans la publication de HANSEN et WERNER dans les Communications de l'Académie Royale du Danemark, les raies du hafnium sont déterminées relatives aux lignes du zirconium données par BACHEM; les valeurs données dans le tableau 19 sont corrigées ayant regard aux mesures plus précises effectuées par VAHLE sur les lignes du zirconium. Les corrections ainsi introduites ont des valeurs de moins de 0,03 U. A.

TABLEAU 19.

λ	I		λ	I		λ	I	
	arc	étin- celle		arc	étin- celle		arc	étin- celle
7240,9	5		6471,5	1		5811,26	1	
37,2	5		57,0	2		09,52	3	
7131,8	6		49,9	2		08,39	1	
19,5	2		31,8	2		07,19	1	
7063,7	5		09,54	2		5799,72	1	
30,3	2		*6386,34	5		96,28	1	
6980,8	4		38,14	3		88,13	1	
79,6	2		18,36	1		67,18	3	2
37,1	1		11,76	2		65,98	2	
35,2	1		6248,90	4		65,33	2d	2d
11,3	3		* 38,49	3		48,73	3	2
06,3	1		16,78	3		42,65	1d	1
6858,6	3		11,92	1		34,61	3	1
49,9	1		10,72	3		20,14	3	B. H.
36,4	1		09,45	2		19,22	6	4
26,6	3		02,78	1		13,28	4	2
19,0	6		6192,46	1		5698,10	4	2
03,0	1		85,13	5		73,60	1	1
6789,3	6		35,13	1		62,97	1	1
54,6	5		18,20	2	1	62,08	2	(Ti)
47,6	3		6098,67	4½	2	54,56	3	1
34,7	2		54,09	2d	1	50,74	3	1
13,5	4		43,22	3d	1	44,52	1	
6691,0	2		16,78	3	2	(Mn) 28,21	2	
59,5	2d		5992,99	2	1	13,99	3	
56,7	2d		86,49	1d	1d	13,31	5½	3
47,0	4		78,67	4	2	(Ti) 00,82	2	
44,6	6		74,31	4½	3	5590,75	2	1
31,5	1d		33,74	4	3	75,87	4½	2
28,1	1d		26,52	2		52,12	6	4
24,4	2		02,93	6	3	50,60	6	4
6587,2	4		5890,50	4		41,95	1	
84,6	1		86,30	1		38,09	4d	1
67,5	2		83,68	3	1	30,30	2	
58,0	3		47,76	2		24,92	1	
56,6	2		45,88	3		24,39	4	3
41,2	1		42,24	4½	1	10,42	3	2
6486,5	2		38,89	2		10,12	3	
78,7	1		17,45	2	1	03,18	1	

λ	I		λ	I		λ	I	
	arc	étin- celle		arc	étin- celle		arc	étin- celle
5497,26	3	1	5208,86	3		4945,32	4	3
63,33	6	3	05194,57	2		34,34	4½	4½
52,90	5½	2	87,76	4	2	33,88	1	
44,05	4	2	81,93	6	3	20,88	2	2
38,78	4½	2	76,17	1		15,24	4	3
35,79	2		70,23	4½	2	10,05	2	2
23,99	3	1	(Fe) 53,16	3	1	07,20	2d	1
04,47	4	1	31,56	1d		06,29	1d	1d
05398,71	1d		28,50	4	2d	04,44	3	4
91,33	2d	1	14,36	1		03,02	2d	3
89,40	4½	1	11,28	1		4896,36	3	3
83,07	2		06,55	2		89,79	2d	1d
73,89	6	3	01,64	2		78,16	3	3
71,03	1d		00,68	2		77,61	4½	5
68,56	1		5098,20	1		B. H. ? 72,97	3	3
61,42	1		93,84	4	2	B. H. 65,46	2	3
58,35	2		90,86	2		o 63,31	4	5
54,75	6	2	79,57	3	3d	B. H. ? 61,54	2	1
48,45	3	1	75,90	2	2	60,60	1	1
46,31	3	2	? 74,71	3	3	B. H. 59,26	4½	5½
24,29	4	2	(Fe) 71,18	2	1	58,45	3	4
11,55	6	4	63,12	1	—	50,64	3	3
09,67	4	1	(Zr) 58,09	3	2	48,50	2	3
07,83	3		(Zr) 51,31	2	1	44,00	3	3
04,18	2		47,43	5	4	37,26	5	5
5299,86	2d		45,28	1	1	34,20	4½	3
98,05	6	3	40,79	6	6	18,86	4	4
92,77	2d		37,32	2	1d	17,20	3	4½
90,79	1		25,80	2	2	13,86	1	2
89,94	1		21,09	3	2	11,14	2	3
86,10	3		18,14	6	4½	09,24	2	2
84,63	1		00,58	2	2	07,14	2	3
75,05	4	1	4999,61	5	4	(Ti) 00,51	6	6
64,92	4½	3	92,28	3	2	4795,98	2	2
60,41	4	2	84,68	2	2	90,72	3	4½
58,75	2		76,94	2	2	82,77	4	5
54,38	2d		75,22	6	5	77,16	1	2d
47,07	4	2	69,26	2	1	74,90	3	3
44,60	3		65,30	2	2	73,73	4	4
43,97	5½	2	47,34	2	1	66,51	4	4½

(Ca)

λ	I		λ	I		λ	I	
	arc	étin- celle		arc	étin- celle		arc	étin- celle
4765,80	2	3	4524,66	—	3	4262,72	3	3
60,53	2	3	20,60	2	3	61,02	3	6
57,60	3	3	18,31	3	3	52,02	4	4
38,61	3	3	4499,65	2	3	49,32	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$
35,62	3	3d	90,61	2	3	45,84	3	4
21,74	3	3	86,15	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	32,39	4 $\frac{1}{2}$	6
08,85	3	3	73,05	1	—	o 28,03	3	3
4699,70	3	4	66,39	3	3	09,71	3	3
99,02	4	4 $\frac{1}{2}$	52,96	3	3	06,56	4 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$
70,94	—	2	38,04	4	4	(Zr) 4177,48	3	4
69,25	2	2	32,95	1	2d	74,33	4 $\frac{1}{2}$	5
64,14	5 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$	30,57	1	1	62,35	4	4
59,29	—	2	22,71	4	5	58,88	3	4
55,19	6	5	22,25	2	2	45,76	3	4
52,09	2d	3d	17,86	3	4	36,37	2d	3d
50,62	2	3d	17,35	4 $\frac{1}{2}$	6	(Ti) 27,76	4 $\frac{1}{2}$	5
48,35	—	2d	16,15	2	2	13,54	4	4 $\frac{1}{2}$
42,25	4	3	15,06	—	2	04,26	2	3
22,70	4 $\frac{1}{2}$	5	08,86	3	3	*4093,18	6	6
20,85	6	5	4385,47	1	2	o 83,35	4	4
19,46	2	2	79,19	2	2d	80,46	5	5
13,71	3d	3	67,92	4	5	67,82	2	3
08,10	4	4	65,38	3	3	o 66,21	4	4
05,76	3	4	56,33	5	6	64,79	2	2
4598,86	6	6	53,38	3	3d	62,86	4 $\frac{1}{2}$	5
97,94	3	3	52,60	3	3	57,46	3	2
86,24	—	3	50,53	4	6	50,91	3	3
73,78	4	4	49,78	3	3	o 50,63	3	3d
o 70,62	2	3	36,71	5	6	49,76	1	1
65,93	5	5	35,15	2	3	49,45	3	3
62,70	3	3d	34,65	3	4 $\frac{1}{2}$	47,98	3	4
47,76	—	2	30,32	4 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	44,39	3	3
46,96	2	2d	22,67	1	2	33,88	1	2d
44,00	3	4	20,67	4 $\frac{1}{2}$	5	32,29	4	4
43,00	2	2	18,17	4	4	29,19	3	3
41,73	1	1	03,61	3	3	20,28	3	3
41,28	1	3	4296,42	3	3	11,50	2	2d
40,88	4	4	o 72,84	4 $\frac{1}{2}$	5	08,46	2	3
35,32	2	3	69,68	4	4	07,36	2	3
33,15	5	5	(Ti) 63,42	4	4	03,78	2	2

B. H.

λ	I			λ	I			λ	I		
	arc	étin- celle			arc	étin- celle			arc	étin- celle	
3996,78	2	3	B. H.	3733,82	4	4		3567,37	3	4	
84,03	3	4		26,50	3	3		64,29	3d	3d	
79,36	3	4		19,30	6	6		61,65	6	6	
70,10	4	3		17,82	5	5		52,67	5	6	
68,04	2	2		08,87	2	2		48,80	3	3	
64,96	3	4		05,40	4	4½		36,59	4	4	
51,81	5	5		01,14	5	6		35,51	5	5	
50,77	3	4		3699,71	5	5		34,49	3	2	
49,48	1	2		98,34	2	2		31,21	2	2	
45,32	2	2		96,50	4	4		22,99	5	5	
41,18	1	1		82,24	6	6		21,57	2	2	
39,01	3	3		81,37	3	3		18,74	3	3	
38,41	1d	2		75,75	5	5		13,28	3	3	
35,68	3	3		72,27	4	4		11,76	½	1d	
31,79	2	2		66,74	2	3		06,84	3	3	
31,34	3	4		65,30	4½	5		* 05,22	6	6	
27,58	2	4		64,56	2	3		03,59	3	3	
26,41	3	3		61,69	1	1		3497,44	5	5	
23,91	5	5		61,04	4	4½		95,77	5	5	
18,07	6	6		59,00	2	3		87,57	½d	3	
17,43	4	4		54,22	3d	2d		79,22	6	6	
12,51	1	1		51,80	4	4		72,40	5	5	
09,19	3	3d		50,49	3	3		67,61	3	2	
06,88	3	3		49,08	4½	4½		62,68	4	4	
* 02,91	4d	4		48,33	3	3		41,87	3	2	
3899,93	4	5		45,80	1	1		28,39	5	5	
95,63	2	1		44,31	6	6		*o 19,19	5	4	
92,46	2	3	37,60	3	3	17,36	5	3			
89,32	3	4	33,15	—	3	13,78	5	3			
80,79	3	3	32,68	2	2	12,35	3	1			
17,05	2	3	30,85	4	4	10,17	5	6			
00,40	4	4	27,80	3	2	07,77	4	4			
3793,35	5	5	22,43	2	3	* 02,44	4	3			
85,40	5	5	19,99	3	3	*3399,80	6	6			
77,74	5	5	17,69	3	3	97,50	4d	3d			
47,51	3	3	16,87	5½	6	95,00	3	4			
46,81	4	4	3599,88	4½	4	89,78	5	5			
44,98	3	3	99,13	2	3	86,10	4	4			
39,06	2	3	97,43	4½	5	84,67	5	4			
37,85	3	4	69,04	5½	6	84,17	1d	3d			

(Ti)

B. H. ?

(Fe)

bandes de cyanogène

(Zr)

(Ti)

(Zr)

λ	I			λ	I			λ	I		
	arc	étin- celle			arc	étin- celle			arc	étin- celle	
3378,88	4	3		3179,48	1	2d		3034,56	2	1	
66,71	4	2		76,86	6	6		31,16	5	6	
60,08	4	3		74,92	1	1		25,34	—	4	
58,92	5	3		72,93	5	6		24,73	—	4	
52,03	6	6	(Ti)	62,59	5	6	(Ti)	22,06	—	2	
32,74	6	6		59,82	5	5		18,30	5	5	
28,18	5d	5		56,64	5	5		16,77	6	5	
24,18	$\frac{1}{2}$	2		51,65	4	3		12,89	6	6	
17,97	5	6	(Ti)	48,46	4	4		11,23	2	3	
17,21	$\frac{1}{2}$	1		45,33	5	6		01,85	1	2	
12,86	6	6		40,78	3	4		00,12	5	5	
10,92	1	3d		39,69	3	4		2992,01	—	1	
10,25	5	4		37,55	3	3		90,83	—	3	
09,26	4	3d		34,77	6	6		84,08	—	3	
3298,96	3	2		31,82	—	5		82,74	5	4	
94,59	—	1		* 28,75	3	3		* 80,84	5	5	
91,05	4	3		26,31	2d	3		o 79,26	5	4	
89,73	1	1		23,90	1	1		77,61	4	4	
83,42	5	3		19,97	4	4		75,91	5	6	
80,02	5	5		16,98	3	4		75,38	1	1	
67,14	5	3		14,86	—	1		74,11	2	3	(Nb)
62,55	3	3		09,14	6	6		73,42	—	3d	
55,30	5	6		02,47	—	1		68,87	6	5	
53,70	6	6		01,42	6	6		67,26	3d	4	(Ti)
49,52	4	3		00,77	—	1		* 64,86	5	5	
43,40	4	2		3096,77	5	4		61,82	4	4	
30,10	3	2		92,25	4	4		58,04	4	4	
26,97	2	3		91,75	1	2		54,24	5	5	
20,61	4	5		80,77	6	6		* 50,72	5	5	
17,17	5	5		76,88	2	3d		47,16	3	4	
06,70	—	2		74,81	4	4		44,73	4	4	
06,18	5	4		74,11	3	3		*o 40,80	5	5	
03,73	3	4		o 72,94	6	5	(Ti)	40,25	1	2	
02,16	1	2		69,18	3	3		o 29,95	4	4	
00,02	4	5	(Ti)	67,39	6	5		*o 29,66	6	5	
3195,62	2	2		57,04	5	5		26,46	1	3	
94,20	6	6		55,47	4	3		o 24,66	3	3	(Zr)
93,50	5	5		54,50	4	3		19,61	6	6	
89,69	4	4		50,76	5	4		18,65	5	4	
81,02	4	4		46,05	4	4		*o 16,55	6	5	

λ	I			λ	I			λ	I	
	arc	étin- celle			arc	étin- celle			arc	étin- celle
2913,19	$\frac{1}{2}$	1		2814,81	3	3		2676,60	2	3
12,79	1	1		14,48	4	4		71,22	3	4
09,91	5	5	(Ti)	13,88	4	4		68,02	5	4
o* 04,84	5	5		12,33	2	2		68,30	4	3
o* 04,44	5	5		09,61	1	1		65,98	5	5
o*2898,79	5	4		08,02	5	5		61,89	5	5
o* 98,31	6	5		2786,33	3	4		57,86	5	5
o 94,88	1	1		84,50	$\frac{1}{2}$	1		57,51	4	4
94,04	—	1		79,39	5	5		52,79	3	2
92,59	4	3		75,28	4	3		52,35	1	2
89,65	5	5	(Mn)	*o 74,07	5	4		49,13	3	4
87,56	4	3	(Ti)	*o 73,42	6	6		* 47,31	6	6
87,16	4	4		73,01	3	3		42,74	5	3
85,52	3	4		72,36	3	4		* 41,43	6	6
79,14	4	4		70,47	4	4		*o 38,72	6	6
76,37	5	5		66,98	4	3		37,00	4	3
73,66	3	2		64,56	$\frac{1}{2}$	1		35,81	3	4
67,79	1	2		62,72	4	3		26,96	3	4
o* 66,38	6	6		61,68	5	4		22,76	6	6
* 63,39	3	2		56,95	3	4		20,95	1	2
o* 61,72	6	6		51,87	5	5		16,64	4	3
* 61,06	5	6	(Nb)	43,64	4	3		14,31	1d	2
60,59	3	3		* 38,77	5	6		13,63	4	5
60,34	1d	3		*o 37,84	3	2		12,60	3	2
58,71	1	2	(Mn)	35,09	—	1		10,01	3	2
57,67	4	4		31,13	1d	2		08,46	3	3
51,24	5	4	(Ti)	29,11	4	3		07,31	2d	2
50,94	4	3		27,45	3	2		* 07,06	5	5
50,13	3	3		18,58	5	5		06,42	5	5
49,20	5	5		13,88	4	3		02,90	3	3
45,81	5	5		13,50	$\frac{1}{2}$	1		02,70	3	3
34,16	4	3		06,72	6	5		2599,18	1	2
33,32	5	4		05,64	6	5		95,61	1d	2
29,34	3	4		03,17	1	2		91,33	5	5
22,71	6	6		2697,09	2	2	(Nb)	82,52	5	5
*o 20,24	6	6	(Ti)	88,37	2	1		78,19	5	5
19,77	4	3		85,21	3	4		76,85	5	5
18,96	4d	3d		83,41	5	6		74,93	1	2
17,72	5	3		78,38	1	2		73,94	5	5
16,11	1	2		77,59	2	3		72,97	1	2

λ	I		λ	I		λ	I	
	arc	étin- celle		arc	étin- celle		arc	étin- celle
2571,72	5	6	2469,17	4 $\frac{1}{2}$	6	83,58	1	1
70,73	2	3	65,03	3	3	81,05	2	3
63,65	4	5	(Mn) 64,20	5	5 $\frac{1}{2}$	80,35	4	5
59,26	4	5	63,88	—	3	77,63	—	1
51,40	5	6	60,47	6	6	66,02	2	2
49,14	—	2	59,43	—	2	51,24	5	6
49,00	—	1	55,18	1	2	47,45	5	5
48,54	1	2	53,99	1	2	2343,32	4	4
48,20	4	4	53,33	3	4 $\frac{1}{2}$	37,33	3	4
37,34	5	5	52,28	2	3	36,44	—	2
32,97	4	4	49,42	4	4 $\frac{1}{2}$	32,95	2	3
32,14	—	1	47,24	5	6	24,86	3	4
31,19	5	5	(Nb) 41,04	1	2	23,23	3	4
21,50	3	4	34,75	1	3	★ 22,44	4	5
17,88	1	2	33,52	3	5	21,13	3	4 $\frac{1}{2}$
★ 16,89	6	6	28,96	3	5	18,46	—	1
15,51	4	4	25,95	4	4 $\frac{1}{2}$	13,43	—	1
13,03	6	5	17,67	5	6	2298,34	—	2
12,72	6	5	10,13	5	6	91,64	1	2
10,44	—	2	06,43	3	4	84,57	1	2
02,68	4	3	★ 05,43	4 $\frac{1}{2}$	5 $\frac{1}{2}$	★ 77,15	3	5
00,76	3	4	04,57	2	3	73,13	2	3
2497,04	5	5	03,61	1	2	66,81	2	4
95,15	1	3	00,80	4	4	66,51	1	3
94,38	—	2	★ 2393,81	4	5	55,11	1	3
★ 81,41	2	3	93,36	4	5	53,98	2	4
73,90	4	5	93,19	2	3			

l'existence d'erreurs légèrement supérieures; il en est de même avec les régions où les bandes du cyanogène sont très intenses et où il ne nous a pas été possible de donner plus que les raies du hafnium les plus prononcées.

Les raies d'intensité inférieure à 1, appartenant soit au spectre d'arc, soit au spectre d'étincelle, n'ont pas été publiées; parmi les raies dont l'intensité est 1, les auteurs se sont décidés d'enregistrer toutes celles qui semblaient

appartenir au spectre du hafnium, bien qu'elles soient parfois douteuses; ces raies faibles peuvent, en effet, présenter de l'intérêt dans la recherche de séries spectrales.

La notation B.H., dans le tableau, désigne une tête de bande du hafnium, dont l'intensité décroît vers les longueurs d'onde plus grandes.

Quelques mois après la découverte du hafnium, et après que HANSEN et WERNER eussent publié des mesures relatives au spectre lumineux, M. BARDET¹ présenta une liste de 82 raies, situées dans la région comprise entre 2300 à 3500 U. A. Presque toutes ces raies coïncident avec celles mesurées par HANSEN et WERNER. Notons toutefois que quelques-unes des raies les plus intenses du hafnium n'ont pas été relevées par M. BARDET; il semble donc que la substance dont disposait cet auteur n'avait qu'une faible teneur en hafnium. Quant à la composition de cette substance, tout ce que nous en savons, c'est qu'elle était formée de zirconium tiré de la monazite du Brésil et qu'elle ne contenait, comme impureté, que du plomb, en petite quantité.

Il nous semble que l'interprétation donnée par M. BARDET au spectre obtenu est étrange. Tandis que M. URBAIN s'était servi, pour l'étude du spectre du celtium, d'un échantillon d'ytterbium absolument purifié du zirconium² et, par conséquent, dépourvu de hafnium, M. BARDET sans doute influencé par le fait que l'on découvrit le hafnium sous l'aspect d'un constituant du zirconium, a choisi pour l'examen des raies spectrales un zirconium débarrassé de toute trace de terres rares: il a trouvé, conséquemment, un spectre qui ne contenait pas une seule

¹ BARDET, *Comptes Rendus* 176, 1711, 1923.

² *Nature*, 17 février 1923.

raie commune avec le spectre de M. Urbain, mais il ne l'a pas moins désigné comme »spectre du celtium«.

2. Le spectre lumineux et les propriétés magnétiques du celtium.

Ainsi qu'il a déjà été dit à la page 7, M. URBAIN annonça sa découverte du celtium en se basant sur la présence dans le spectre de son échantillon d'ytterbium de 24 raies nouvelles, dont quelques-unes étaient très intenses. La comparaison des spectres lumineux du hafnium et du celtium a révélé que ces deux spectres n'avaient pas une seule raie en commun. Il importait de déterminer l'élément auquel appartenaient les raies mesurées par M. URBAIN. La réponse à cette question fut bientôt fournie par MM. HANSEN et WERNER, qui trouvèrent presque toutes les raies du celtium dans des préparations pures de cassiopeium (71) et rappelèrent que la plupart de ces raies avaient déjà été mesurées par M. EDER¹ dans un échantillon de cassiopeium, préparé par M. AUER VON WELSBACH.

Dans le tableau ci-contre, on trouvera les longueurs d'onde des raies du celtium et leurs intensités relatives, d'après la note de M. URBAIN; on a qualifié les lignes par les nombres 2, 4, 6, 8 au lieu des définitions d'intensité: »moyenne«, »assez forte«, »forte«, »très forte«, employées par URBAIN; on y trouvera également les longueurs d'onde et les intensités correspondantes, d'après les mesures effectuées par EDER sur le spectre du cassiopeium et rapportées à l'échelle Rowland.

On remarquera la concordance étroite existant dans les deux tableaux entre les valeurs des intensités relatives; cette concordance justifie, selon HANSEN et WERNER, d'iden-

¹ Wien. Ber. 124, 712, 1915.

TABLEAU 20.

Raies Ct d'URBAIN		Raies Cp obser- vées par EDER		Raies Ct d'URBAIN		Raies Cp obser- vées par EDER
2459,4	2	2459,71	1	2885,1	4	2885,23
2469,3	2	..		2903,9	4	..
2481,6	4	2481,79	2	2931,7	3	2931,56
2536,9	4	2537,09	2	2949,5	4	2949,82
2677,7	2	2677,35	1	3080,7	8	3080,22*
2685,2	8	2685,24	3			3081,59
2729,1	6	2729,08	3	3118,6	8	3118,56*
2737,9	2	..		3171,4	6	3171,49*
2765,8	8	2765,88	3	3197,9	8	3198,25*
2834,3	4	2834,37	1	3326,0	4	..
2837,3	4	..		3391,5	6	3391,73
2845,2	6	2845,23	2	3665,6	2	..
2870,2	2	..				

tifier les raies du celtium avec les raies du cassiopeium même dans les cas, — peu nombreux —, où l'écart entre les longueurs d'onde est légèrement supérieur à celui qui correspondrait à la précision que M. URBAIN donne généralement à ses mesures des longueurs d'onde des terres rares. Quelques unes, seulement, parmi ces raies, se trouvent représentées dans la première liste des raies du lutécium (cassiopeium), donnée par M. URBAIN; elles sont signalées dans le tableau ci-dessus par un astérisque. Sur sept raies du celtium non observées par EDER, deux ont été données par MM. EXNER et HASCHECK dans leur spectre du cassiopeium (ce sont les raies 2469,37 et 2903,17). Les mêmes auteurs font remarquer¹, au sujet des onze raies trouvées par eux dans le spectre du cassiopeium, qu'elles coïncident avec les raies du celtium, observées par M. URBAIN.

Dans le but de vérifier l'origine des raies d'EDER et de rechercher la raison de l'absence de ces raies dans la liste primitive de M. URBAIN, MM. HANSEN et WERNER entre-

¹ EXNER und HASCHK, Die Spektren der Elemente, vol. II, 38. 1911.

priront l'examen du spectre lumineux d'un échantillon de cassiopeium offerte à l'institut de Physique théorique de l'Université de Copenhague par M. AUER VON WELSBACH. En même temps, M. COSTER photographiait le spectre des rayons X de la même substance mais il n'y trouva aucune trace d'un élément ayant 72 pour nombre atomique. Les photographies, réalisées par MM. HANSEN et WERNER, firent apparaître, dans la région considérée (2500—3500 U. A.), toutes les raies observées par M. EDER; elles dévoilèrent certaines particularités qui feraient saisir la raison pour laquelle ces raies n'avaient pas été observées lors de la première étude du spectre du lutécium publiée par M. URBAIN en 1907. A la suite d'une exposition durant laquelle le sel avait été placé à l'anode en charbon, les raies du celtium apparurent bien nettes, avec des intensités relatives sensiblement pareilles à celles obtenues par EDER. Mais quand on disposait le sel à la cathode, on voyait apparaître la plupart des raies du celtium avec une intensité bien plus grande; ces raies devenaient, en même temps, très diffuses et s'élargissaient, notamment dans la partie de l'arc immédiatement voisine de la cathode. Seules les quatre raies déjà mentionnées et marquées, dans notre tableau, d'un astérisque, se détachaient avec une netteté égale à celle des autres raies — qu'EDER attribue au cassiopeium. Cette particularité rendra très difficile l'observation de la plupart des raies du celtium dans des préparations moins pures. Des photographies, obtenues avec un échantillon, dont on avait réduit la concentration à 10 p. c. en ajoutant un sel de scandium à la préparation d'AUER, donnèrent, en effet, seules les raies déjà connues, alors que les raies du celtium ne manifestaient leur présence que par un léger obscurissement du fond de la plaque. On s'explique donc, aisément, les résultats d'URBAIN: il suffit

de supposer que la préparation étudiée par lui en 1907 contenait une proportion relativement faible de l'élément désigné par le nombre atomique 71, que ce n'est qu'après traitement ultérieur que la concentration en devient suffisante pour produire les raies diffuses. Ce sont ces raies diffuses que M. URBAIN attribuait, en 1911, à une terre rare, à laquelle il donnait le nom de »celtium«. Parmi les cinq raies attribuées au celtium, mais non pas identifiées dans le spectre du cassiopeium (v. le tableau 20), la raie 2737,9 U. A. pourrait bien être identique à la raie faible 2738,1 U. A. que HANSEN et WERNER trouvèrent dans la préparation de cassiopeium d'AUER. Une autre de ces raies (3326,0) est visible dans le spectre du mélange de scandium et de cassiopeium dont il a été question plus haut, mais ne se trouve pas dans le spectre fourni par la préparation pure d'AUER: restaient donc les trois raies (2870,2; 2837,3; 3665,6). M. URBAIN, ayant mentionné qu'il y avait du scandium dans ses préparations, MM. HANSEN et WERNER ont pris une exposition prolongée du scandium, dont le spectre n'est connu qu'imparfaitement; cependant aucune des trois raies n'apparut et leur présence restait inexplicquée. Probablement, ces raies ont la même origine que les raies du celtium, mais comme elles sont plus faibles, elles exigeront des expositions plus prolongées, surtout si leur aspect est diffus.

Indépendamment de MM. HANSEN et WERNER, M. URBAIN, lui-même, traitant de la découverte de l'élément hafnium, attire l'attention sur le caractère particulier de ces raies, qu'il attribue au celtium; il suppose que ces raies, dont l'observation l'avait conduit à admettre la présence d'un élément nouveau et à proposer, pour cet élément le nom de celtium, pourraient bien constituer, en réalité, le spectre

d'étincelle de l'élément 71 pour lequel, à une date antérieure il avait proposé le nom de lutécium.

Les considérations données ci-dessus sont confirmées d'une manière éclatante par les recherches faites sur les propriétés magnétiques des préparations diverses. Remarquons d'abord que si le paramagnétisme possédait une valeur trois ou quatre fois moins élevée dans les préparations employées par URBAIN en 1911, que dans celles antérieurement étudiées par le même savant, cela n'indique pas, nécessairement, la présence d'un nouvel élément, le fait pouvant être expliqué par la concentration progressive de l'élément cassiopeium (lutécium) contenu dans la préparation. C'est ainsi, qu'au cours de ses recherches sur les propriétés magnétiques des terres rares, STEPHAN MEYER¹ avait déjà trouvé en 1908, pour le paramagnétisme d'une préparation de cassiopeium, une valeur presque aussi faible que celle obtenue par URBAIN² dans la préparation la plus concentrée de celtium qu'il lui avait été donné d'étudier.

A ce sujet, nous ferons remarquer que, d'après la théorie des quanta, on doit expecter que l'élément 71 sera diamagnétique dans ses composés chimiques trivalents, l'élément 70 étant paramagnétique. En effet, les ions à charge triple de l'élément 71 constituent le premier exemple d'un système où la configuration des orbites 4-quantiques est complète. C'est une suite de cette conclusion théorique qui a permis de prévoir que l'élément 72 devait avoir des propriétés différentes de celles des terres rares et qu'il serait l'homologue du zirconium.

Tout récemment ST. MEYER a déterminé la susceptibilité

¹ *Wiener Sitzungsberichte* 117, p. 955; 1908.

² *Comptes Rendus* 147, 759, 1907.

magnétique des échantillons Yb et Cp, qui lui avaient été données par AUER VON WELSBACH, l'un en 1916, l'autre plus tard; il trouva pour le magnétisme atomique (k) les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} (70) \text{ Yb} \dots\dots\dots & \overset{k \cdot 10^6}{+ 8,8} \\ (71) \text{ Cp} \dots\dots\dots & - 0,037. \end{aligned}$$

5. Les spectres des rayons X du hafnium.

L'étude du spectre des rayons X du hafnium a été faite par M. COSTER¹ à l'aide d'un spectrographe à vide Siegbahn. Un échantillon concentrée de hafnium, étudiée avec un analyseur de calcite, a donné, en expositions prolongées, toute la série L (tableau 21 et 22). En outre, on a obtenu

TABLEAU 21.

Série L du hafnium.

Spectre d'émission.

Raie	Angle de réflexion, calcite	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
L	17° 3' 39"	1777,4	512,70	22,643
α_2	15 5 21	1577,04	577,84	21,038
α_1	14 58 54	1566,07	581,89	24,125
η	14 31 40	1519,7	599,66	24,488
β_4^2	13 15 28	1389,3	655,91	25,611
β_1 — β_6	13 4 53	1371,1	664,60	25,780
β_3	12 52 22	1349,7	675,20	25,985
β_2	12 37 10	1323,5	688,51	26,238
β_7	12 24 55	1302,5	699,65	26,451
γ_5	11 32 31	1212,1	751,80	27,419
γ_1	11 11 54	1176,5	774,55	27,831
γ_2	10 51 32	1141,3	798,46	28,257
γ_3	10 48 16	1135,6	802,48	28,328
γ_4	10 27 47	1100,1	827,68	28,769

¹ Phil. Mag. 46, 956, 1923.

² Coïncide avec $K\beta_1$ du Cu.

quelques raies de la série M en se servant d'un analyseur en gypse (tableau 23).

TABLEAU 22.
Série L du hafnium.
Spectre d'absorption.

Limite	Angle de réflexion, calcite	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
L _I ¹	10° 24' 59"	1095,3	831,99	28,844
L _{II}	10 57 28	1151,5	791,37	28,131
L _{III}	12 19 25	1293,0	704,77	26,547

¹ Coïncide avec L _{γ_1} du tungstène.

TABLEAU 23.
Série M du hafnium.
Spectre d'émission.

Raie	Angle de réflexion, gypse	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
α	29° 45' 6"	7521	121,15	11,008
β	28 44 19	7286	125,06	11,183

Les raies L _{α_1} et L _{α_2} ont été déterminées par M. HJALMAR, au laboratoire de M. SIEGBAHN, avec un spectrographe destiné aux mesures absolues; la recherche portait sur un échantillon de hafnium que nous avons fournie.

Les autres raies de la série L ont été mesurées par rapport aux raies α , ou aux raies du cuivre ou du tungstène qui apparaissaient sur les mêmes plaques. M. COSTER estime que ces mesures sont exactes à moins de 0,4 unités X près. La précision est moindre pour les longueurs d'onde des raies de la série M, déterminées à l'aide d'un cristal de gypse, l'erreur étant de l'ordre de 2 unités X. La plupart des raies de la série L sont reproduites sur la plaque II (fig. 11). Les raies γ_4 et l sont situées en dehors de la région

exposée. Les raies du cuivre sont dues au cuivre de l'anticathode; les raies du tungstène sont dues au tungstène qui émanait du filament incandescent.

En dehors des raies¹ et des limites d'absorption données par le tableau 22, on connaît la limite d'absorption K du hafnium; cette limite a été mesurée par DE BROGLIE et CABRERA² peu de temps après que nous avons annoncé notre découverte de l'élément 72 dans les minéraux de zirconium. Pour leur recherche, DE BROGLIE et CABRERA utilisaient, comme substance absorbante, un mineral de zirconium dont la teneur en hafnium était manifestement assez élevée. Ils fixèrent la valeur de la limite K à 190,5 unités X.

Il serait intéressant de trouver une explication pour les deux raies trouvées par DAUVILLIER³ dans un échantillon de terres rares. Les longueurs d'onde données par DAUVILLIER pour ces raies sont de 1561,8 et 1319,4 unités X. Les écarts entre ces longueurs et celles enregistrées dans le tableau 21, pour les raies L_{α_1} et L_{β_2} du hafnium sont respectivement 4,3 et 4,1 unités X et correspondraient à environ $0^{\text{mm}},7$ sur les plaques de DAUVILLIER ($1^{\text{mm}} = 6$ unités X). Cependant, les longueurs d'onde de différentes autres raies trouvées par DAUVILLIER sur la même plaque et attribuées par lui aux éléments Yb et Cp, concordent exactement avec celles trouvées par COSTER. En admettant, dans le cas spécial des raies du celtium, des écarts de l'ordre de 4,3 unités X entre les mesures précises faites au laboratoire de SIEGBAHN et celles de DAUVILLIER, M. COSTER arrive aux interprétations complémentaires que voici:

¹ Les lignes β_9 et β_{10} ont été déterminées récemment par M. NISHINA. Les longueurs d'onde sont respectivement 1287,0 et 1296,7.

² *Comptes Rendus* 176, 433, 1923.

³ *Comptes Rendus* 174, 1347, 1922.

1561,8	:	2 ^e	ordre	Zr-K $_{\alpha_1}$,	Sr-K $_{\beta_1}$,
		3 ^{me}	»	Pd-K $_{\beta_1}$,	
		4 ^{me}	»	Ba-K $_{\alpha_2}$,	I-K $_{\beta_1}$;
1319,4	:	1 ^{er}	»	Pt-L $_{\alpha_2}$,	Ta-L $_{\beta_1}$,
		3 ^{me}	»	I-K $_{\alpha_2}$,	
		4 ^{me}	»	Nd-K $_{\alpha_1}$,	

Aucune de ces interprétations possibles n'a été examinée dans la première note de DAUVILLIER.¹

Il est souvent très difficile de tirer des conclusions définitives en s'appuyant sur la présence de raies X extrêmement faibles. En effet, elles peuvent provenir de fautes des cristaux.²

Même si on admet que les raies sont réelles et pas dues à l'erreur dont nous venons de signaler la possibilité, il y a toujours des objections très graves.

La ligne 1561 coïncide avec Zr-K $_{\alpha_1}$ du 2^{me} ordre. Cet origine se comprendrait aisément, le potentiel employé par DAUVILLIER étant suffisant pour exciter cette ligne.

Remarquons d'ailleurs que si la raie 1319,4 était identique à la raie L $_{\beta_2}$ du hafnium, on ne voit pas pourquoi la raie β_1 du même élément, bien que plus intense, ne serait pas visible sur la plaque de DAUVILLIER.³ Admis

¹ *Comptes Rendus*, **174**, 1347, 1922. Lors d'une discussion ultérieure des résultats auxquels nous étions arrivés dans la question de l'identification de l'élément 72, DAUVILLIER a, toutefois, envisagé les hypothèses Ta, Zr, Pd, Ba, Nd, mais non pas celles Pt, Sr ou J.

² Comp. les remarques de SIEGBAHN et RAY (*Archiv für Math., Astron. och Fysik*, **18**, Nr. 19, p. 1, 1924): »It seems that D... generally uses rock salt crystal which is not thrustworthy in view point of the workers in X-ray spectroscopy and these bad crystals sometimes produce false lines as discussed by Bragg and Bragg in their book on X-rays and crystalline structure.«

³ Sur une photographie du spectre d'un mélange de Hf et Cp, on voit que la raie HfL $_{\beta_1}$ ne coïncide avec aucune des raies du Cp, contrairement à ce que pensait DAUVILLIER. Une distance correspondant à

encore que la raie 1561,8, déjà discutée, serait pourtant à identifier avec HfL_{α_1} , elle était, selon DAUVILLIER, si faible, qu'elle se trouvait à la limite de visibilité et on ne comprendrait pas pourquoi la raie L_{β_2} , bien moins intense, n'aurait pas complètement échappé à la vue.

plus de 4 unités X et sensiblement égale à celle qui existe entre les deux raies du cuivre K_{α_1} et K_{α_2} (voir planche I) sépare les raies HfL_{β_1} et CpL_{β_2} ; quant au satellite trouvé par DAUVILLIER à la distance de 1 unité X de la raie CpL_{β_2} et désigné par CpL'_{β_2} , COSTER n'a pu le découvrir même sur une plaque ayant subi une pose prolongée.

Il est intéressant de remarquer que l'argument présenté par DAUVILLIER comme preuve de ce que la raie α_1 du celtium, qu'il a observée, ne coïncide pas avec la raie β_2 du holmium, est le même argument dont s'était servi COSTER pour montrer que la raie désignée par DAUVILLIER comme étant la raie β_2 du celtium, ne saurait être attribuée à l'élément 72. DAUVILLIER écrit: »La raie du celtium ne saurait non plus être due à la présence d'une trace d'holmium (β_2), car la ligne β_1 de cet élément n'est pas apparue«. Il dit également: »Tout autre impureté du groupe des terres rares est exclue.« Mais il n'explique point comment on peut constater l'exclusion effective de la fraction $\frac{1}{100}$ p. c. de ces éléments, ou des autres éléments cités par COSTER, exclusion qui constitue une opération extrêmement difficile; il affirme, cependant, que l'élément 72 n'entraîne que pour environ 0,01 p. c. dans la préparation qu'il a étudiée (Chemistry and Industry **42**, 1182, 1923).

CHAPITRE V.

1. Les méthodes de détermination de la teneur en hafnium du zirconium.**1. La spectroscopie quantitative des rayons X.**

En raison de la similitude des propriétés chimiques du zirconium et du hafnium, il n'était guère facile de trouver, pour l'élément qui venait d'être découvert, un procédé de dosage purement chimique et suffisamment simple. Nous avons donc cherché à perfectionner l'analyse spectroscopique des rayons X, de façon à pouvoir en tirer profit.

La méthode consiste à placer successivement sur l'anticathode en cuivre de différentes substances contenant l'élément en question. On expose des plaques photographiques aux rayons X qui émanent de ces substances et on les compare les plaques. On trouve des relations entre les quantités de l'élément dosé et l'intensité des raies spectrales correspondantes, les conditions d'expérience (voltage, intensité de courant, durée d'exposition etc.) restant, bien entendu, les mêmes dans tous les cas.

Pareille comparaison représente, cependant, une approximation grossière, car l'intensité des raies peut être très inégale, alors même que les conditions de l'expérience seraient identiques, ce qui n'arrive pas toujours; cette intensité dépend, en effet, de l'épaisseur et de la nature de la couche examinée, des substances qui composent la couche et qui absorbent, en partie, les rayons X, enfin de l'adhé-

rence, plus ou moins parfaite, de la couche à l'anticathode. On peut, toutefois, éliminer ces sources d'erreur en recourant à l'artifice suivant, imaginé par M. COSTER:¹ on ajoute à la préparation étudiée une quantité connue d'un élément ayant un nombre atomique voisin de celui de l'élément à doser, et l'on compare les intensités des raies cor-

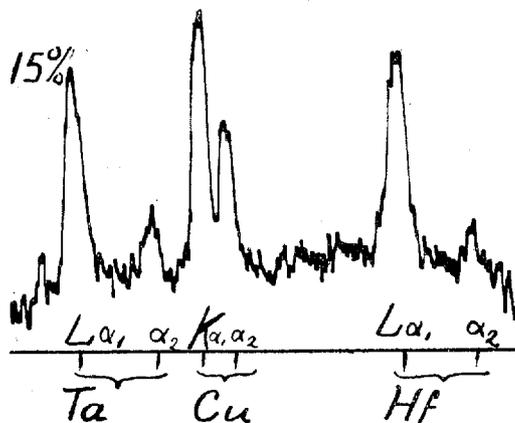


Fig. 12.

respondantes. Dans le cas du hafnium, on adjoindrait une quantité déterminée de tantale ou d'un composé de tantale (l'oxyde, par exemple) et on comparerait les intensités des raies L_{α_1} dues, respectivement, au hafnium et au tantale.

En première approximation, on se contenterait d'une comparaison purement visuelle, mais si l'on cherche une grande précision, on pourra photographier les courbes photométriques.

La figure 12 représente le procédé employé pour déterminer la teneur en hafnium de l'oxyde de zirconium. Les courbes du photomètre, qui y sont reproduites, représentent le noircissement de la plaque photographique; elles

¹ COSTER, Chem. News, **127**, 65, 123. COSTER and NISHINA, Chem. News, **130**, 149, 1925.

ont été obtenues avec le microphotomètre Moll.¹ La teneur en hafnium semble d'être environ 15 p. c. Les raies du cuivre proviennent du centre de l'anticathode. Les raies K_{α} du zirconium, en second ordre, qui coïncident sensiblement avec les raies L_{α} du hafnium, n'ont pu apparaître sur la plaque, la tension utilisée pendant l'exposition étant inférieure aux 18,000 volts qui représentent la tension critique des raies de zirconium.

On a procédé de même pour étudier les propriétés chimiques du hafnium.

Voici un exemple pour l'application de la méthode. En vue d'une détermination de la solubilité du phosphate de hafnium par rapport à celle du phosphate de zirconium, une solution d'un mélange de zirconium et de hafnium fut précipitée par le phosphate de sodium en 11 fractions égales. Dans le mélange initial, la teneur en hafnium était de 4 p. c. environ; à chaque fraction, on ajouta 10 p. c. de l'oxyde de tantale; on procéda, ensuite, à l'examen des spectres des rayons X. La figure 13 reproduit les courbes obtenues par l'application du photomètre aux spectres des fractions 1, 4, et 8. Il en ressort nettement que la solubilité du phosphate de hafnium est sensiblement moindre que celle du phosphate de zirconium.

En vue d'obtenir une plus grande précision, il serait également désirable de prendre, autant que possible, l'élément de comparaison en quantités égales à celles de l'élément étudié. On n'y arrivera, évidemment, qu'après des essais répétés. Nous ferons, d'ailleurs, observer qu'il n'est point nécessaire de relever les courbes photométriques de toutes les plaques. Avec un peu d'assiduité, on parvient facilement à évaluer, à simple vue et sans grandes

¹ W. J. H. MOLL, Proc. Phys. Soc. London **33**, 207, 1921.

erreurs, l'intensité relative des raies. D'ailleurs, une différence, même faible, dans le noircissement des raies sera aisément mise à jour, sur la plaque, par l'apparition des différentes raies à des instants correspondant à des phases distinctes du processus de développement.

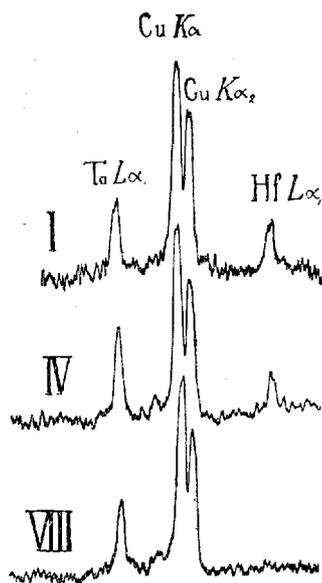


Fig. 13.

Le procédé d'investigation décrit ci-dessus est rapide et donne des résultats exacts quand on s'en sert pour comparer la teneur en hafnium de deux produits ayant la même composition chimique; mais il peut conduire à des conclusions erronées si l'on a affaire à différents composés. Son insuffisance éventuelle doit probablement être attribuée au fait suivant.

Sous l'action des rayons cathodiques, la substance étudiée est dispersée graduellement de l'anticathode, où elle se trouve, la vitesse de dissipation pouvant varier avec la composition de l'échantillon et pouvant, en outre, être inégale, pour la substance à déterminer et la substance qui sert de terme de comparaison.

Il devenait donc nécessaire, pour examiner la teneur en hafnium d'un minéral, de transformer ce dernier en oxyde et d'ajouter à l'échantillon seulement après cette opération la substance servant à la comparaison. Nous avons employé, comme telle, dans toutes nos expériences récentes, l'oxyde de cassiopeïum. Nous avons déterminé le rapport des

intensités des raies du cassiopeïum et du hafnium, en ajoutant successivement à l'oxyde de zirconium des quantités connues de HfO_2 et de Cp_2O_3 jusqu'à ce que les raies $\text{CpL-}\beta_2$ et $\text{HfL-}\beta_1$ eussent présenté les mêmes intensités. Pour arriver à ce but il fallait, à un potentiel de 20000 V., employer un mélange contenant une part de HfO_2 et 2,5 parts de Cp_2O_3 .¹ Les résultats furent des plus satisfaisants, les raies mentionnées ne présentant, sur la plaque photographique, qu'un écart de 0,16 mm, alors que dans nos comparaisons antérieures, l'écart des raies du tantale aux raies du hafnium atteignait 2,1 mm. Il peut arriver, dans ce dernier cas, que les parties de la plaque contenant la raie $\text{HfL-}\alpha_1$ aient à subir une exposition différente de celle des parties contenant la raie $\text{TaL-}\alpha_1$; il en résulte une estimation erronée de la teneur en hafnium. Dans le cas des raies $\text{HfL-}\beta_1$, et $\text{CpL-}\beta_2$, une pareille erreur est fort improbable.

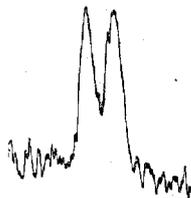


Fig. 14.

La courbe photométrique de la fig. 14 se rapporte à une plaque qui contenait ces deux dernières raies et représentait la teneur en hafnium du zirconium extrait du minéral naégitte. Comme nous y avons ajouté 18 p. c. de Cp_2O_3 , et le rapport entre les intensités des deux lignes étant égal, 2,5 parties de Cp_2O_3 correspondent à une partie de HfO_2 , on conclut que le ZrO_2 extrait du minéral contient 7 p. c. de HfO_2 .

Chaque fois que nous avons eu à évaluer la teneur en

¹ Pour l'oxyde de tantale noir (TaO_2 ?), ce coefficient se trouvait égal à l'unité si l'échantillon étudié consistait essentiellement en ZrO_2 et HfO_2 . La plus part des échantillons historiques ont été étudiés d'après cette méthode (voir p. 117). De même, nous avons employé cette méthode dans le contrôle de l'effet de séparation obtenu par les différents procédés (voir p. 91).

zirconium de préparations concentrées de hafnium, nous avons choisi l'yttrium comme élément de comparaison et nous avons comparé la raie Y-L- β_1 à la raie Zr-L- α_1 . Si l'on ajoutait à l'oxyde de hafnium des quantités égales de Y_2O_3 et de ZrO_2 , les lignes correspondantes à Y et à Zr apparaissaient avec une intensité relative de 2,1.

D'autres procédés commodes pour doser le hafnium contenu dans le zirconium consistent à évaluer le rapport $\frac{Zr(SO_4)_2 + Hf(SO_4)_2}{ZrO_2 + HfO_2}$, ou le rapport $\frac{(NH_4)_4ZrF_6 + (NH_4)_2HfF_6}{ZrO_2 + HfO_2}$ ou, encore la teneur en ammoniac du fluorure double. La mesure des densités des oxydes ou des autres composés constitue, elle aussi, un moyen pratique pour la détermination de la quantité de hafnium entrant dans le mélange des deux éléments.

2. Analyse du sulfate.

En déterminant la valeur du rapport entre le poids du sulfate et le poids de l'oxyde, on a trouvé respectivement 89,6 et 89,7 pour le poids atomique du zirconium débarrassé du hafnium; ce poids a été trouvé égal à 92,7 et 92,3 avant l'éloignement du hafnium dont la teneur, d'après les résultats des mesures par les rayons X, était de 3 à 4 p. c.¹ Des évaluations de ce genre sont faciles à faire, mais elles manquent de précision.

3. Analyse des fluorures doubles d'ammonium.

Un autre procédé de détermination de la teneur en hafnium, commode et expéditif, consiste dans la détermina-

¹ HEVESY, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **56**, 1515, 1923. Le même procédé a été récemment utilisé par MM. E. et G. URBAIN (C. R. **178**, 265, 1924), lorsqu'il s'est agi de déterminer la teneur en hafnium du zirconium provenant de différents minéraux. On pourra consulter aussi les remarques faites, à ce sujet, par HÖNIGSCHMID, ZINTL et GONZÁLEZ (Zs anorg. Chem. **139**, 294, 1924).

tion du rapport entre le fluorure double et l'ammoniac contenu dans le composé. En voici des exemples.

a. Analyse du $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$.

Après avoir séché le sel à 60° et l'avoir pesé, on a déterminé sa teneur en ammoniac par distillation. On a trouvé ainsi 0,1149 pour la valeur du rapport de l'ammoniac au sel; il s'ensuit que la préparation contient 73,4 p. c. de HfO_2 et 26,6 p. c. de ZrO_2 .

b. Analyse du $(\text{NH}_4)_3\text{HfF}_7$.

Appliqué à la même substance transformée en heptafluorure, l'analyse a donné les résultats suivants :

Rapport $\frac{\text{ammoniac}}{\text{sel}}$ 0,1534 correspondant à 73,5 p. c. de HfO_2
et 26,5 p. c. de ZrO_2

Rapport $\frac{\text{oxyde}}{\text{sel}}$ 0,5344 correspondant à 73,6 p. c. de HfO_2
et 26,4 p. c. de ZrO_2

4. Les mesures de densité.

Considérations générales sur la densité de l'oxyde de zirconium.

Les nombreuses déterminations de la densité du ZrO_2 qui ont été faites, ont donné des valeurs comprises entre 5,45 et 5,89; des écarts aussi grands ont été enregistrés dans les mesures des densités d'autres oxydes, et leur explication présente un intérêt général. On avait supposé, tout d'abord, que les oxydes en question possédaient des variétés allotropiques de densités distinctes; on en déduisait que les oxydes obtenus par des procédés différents, n'étant que des mélanges de ces diverses variétés, devaient forcément avoir des densités inégales. Cette explication s'est trouvée, cependant, en défaut dans le cas des oxydes Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Co_3O_4 , NiO , MgO , ZnO , CuO et SnO_2 , ainsi que l'ont

prouvé les recherches faites récemment par HEDVALL¹ sur la structure cristalline de divers oxydes. On a préparé les oxydes par des procédés variés et on a comparé leurs densités à celles des oxydes naturels; on s'est constamment trouvé en présence du même diagramme de rayons X, ce qui prouve de façon éloquente que les différences de densité des diverses préparations ne peuvent être attribuées, dans le cas actuel, à la présence de mélanges distincts, composés de variétés allotropiques. On dirait plutôt que ces différences sont dues soit à la présence, en quantités considérables, de matières amorphes que l'analyse par rayons X ne peut révéler, soit à des vides existant dans la matière pulvérulente constituée par les oxydes calcinés. On devrait donc considérer comme valeur vraie la valeur la plus grande. C'est celle-ci qui doit être la plus voisine de la densité »réelle« que donnent les mesures basées sur l'examen de la structure au moyen des rayons X.

Dans le cas de Fe_2O_3 , HEDVALL détermina la structure de l'oxyde préparé en produisant l'ignition des composés du fer à la température 600—700°. Après avoir été porté à la température de 1150°, l'oxyde présenta un accroissement considérable de densité ainsi qu'une altération de la couleur; il devint, en même temps, »insoluble« dans les acides, mais la structure des cristaux resta ce qu'elle était. On n'a pas examiné le ZrO_2 . Pour cette raison il sera impossible de décider si les écarts de densité observés dans les différents oxydes de zirconium que l'on avait obtenu

¹ Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologie 8, Nr. 11, 1921; voir aussi M. LE BLANC et K. RICHTER, Z. phys. Chem. 107, 357, 1923.

L'examen aux rayons X des oxydes de plomb jaunes et rouges, fait par KOHLSCHÜTTER et SCHERRER [Helvetia Chimica Acta VII, 334, 1924], a prouvé qu'il s'agissait effectivement de variétés allotropiques.

de composés distincts, sont dus à l'existence de différentes variétés allotropiques ou non.

Détermination de la densité des oxydes de zirconium et de hafnium.

Le pycnomètre utilisé durant cette recherche avait un volume de 10,0599 cm. cubes. On pesa d'abord le pycnomètre vide, ensuite le pycnomètre chargé d'une faible quantité d'oxyde (1 à 4 gramme); enfin, on détermina le poids de l'appareil avec son contenu d'oxyde et d'eau. Le pycnomètre contenant l'oxyde fut rempli d'eau à environ 15° (dans le vide), par l'intermédiaire d'un tube capillaire, et placé pour quelques heures dans un thermostat que l'on maintenait à la température de 20°.

On a enregistré les valeurs suivantes¹:

A. ZrO_2 , obtenu du sulfate normal

Densités: 5,73, 5,74, 5,72; moyenne 5,73

B. HfO_2 , obtenu du sulfate normal

Densités: 9,70, 9,66, 9,69; moyenne 9,68

Connaissant les densités des deux oxydes, on pourra calculer en p. c. la quantité de HfO_2 faisant partie du mélange, d'après la formule

$$x = \frac{d - 5,73}{0,0394},$$

d étant la densité à 20° du mélange des oxydes.

Partant des sulfates, nous avons préparé les oxydes en éliminant à 400° l'excès d'acide sulfurique et en calcinant le sel d'abord à une température d'environ 500°, et ensuite à 1000°. On avait soigneusement purifié l'oxyde de hafnium en effectuant des cristallisations répétées de l'oxychlorure, en transformant celui-ci en sulfate et en

¹ HEVESY and BERGLUND, J. Chem. Soc. 125, 2373, 1924.

faisant subir à ce dernier une hydrolyse; on transformait alors, à nouveau, le sulfate obtenu en sulfate normal et on reprenait l'opération.

M. HÖNIGSCHMID, qui nous a offert l'oxyde de zirconium, l'avait d'abord purifié avec soin, en vue de déterminer le poids atomique du zirconium; il s'était servi de procédés analogues à ceux décrits plus haut. Nous avons reconnu que la dite préparation était pratiquement dépourvue de hafnium.

Afin de déduire des mesures de densité la teneur en hafnium, il est nécessaire de suivre exactement la même voie dans la préparation des oxydes. On obtient alors, pour la densité, des valeurs constantes; c'est ainsi, qu'en transformant de nouveau l'oxyde ($d = 5,73$) en sulfate, et en calcinant ce composé, on obtena un oxyde de densité 5,75.

On arrive à des valeurs plus faibles, quand on prépare l'oxyde en partant du sulfate basique ou de l'oxychlorure. Voici le tableau des valeurs obtenues.

ZrO ₂ obtenu de l'oxychlorure de	d_{20°			moyenne
zirconium	5,66,	5,67,	5,67	5,67
ZrO ₂ obtenu du sulfate basique	5,75,	5,75,	5,79, 5,78	5,77
» » du sulfate normal.	5,90,	5,85,	5,90	5,88

L'oxyde qui a servi à ces mesures contenait 3 p. c. de HfO₂. On avait préparé le sulfate basique en maintenant la solution, de 5 p. c. du sulfate normal pendant quelques jours, à la température de 40°. ¹ Les valeurs contenues dans le tableau ci-dessus expliquent suffisamment les écarts existants entre les densités de l'oxyde de zirconium données par les différents auteurs. C'est ainsi que VENABLE et BELL ², partant de l'oxychlorure, ont trouvé 5,49, alors

¹ O. HAUSER, Z. anorg. Chem. **45**, 194, 1905.

² VENABLE and BELL, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1598, 1917.

que NILSON et PETERSON¹, donnent une valeur bien plus grande (5,85) à la densité de leur oxyde de zirconium, obtenu par ignition du sulfate.

Nous avons voulu vérifier l'exactitude de la méthode des densités appliquée à la détermination de la teneur en hafnium et, à cet effet, nous avons comparé les densités de trois préparations dont l'une, déjà citée, était entièrement purgée du hafnium, l'autre consistait en un oxyde de zirconium à 1 p. c. de HfO₂ et la troisième en ZrO₂ avec 3 à 4 p. c. de HfO₂. Voici les valeurs que nous avons trouvées:

HfO ₂ (en p. c.)	Densités			Moyenne
0	5,73,	5,72,	5,74	5,73
1	5,77,	5,78,	5,76	5,77
3	5,85,	5,90,	5,90	5,88

En examinant ces valeurs de la densité, on distingue nettement les différentes teneurs en hafnium. Au cours d'une cristallisation fractionnée, on pourra donc suivre la marche du processus de la séparation du hafnium, dans le mélange, en procédant à des mesures de densités. Ainsi les densités respectives 8,67, 7,51, 6,18 des fractions I, VI et XIII d'une cristallisation correspondent à 75, 45 et 11 p. c. d'oxyde de hafnium.

On peut également, suivre le progrès obtenu pendant la marche de la cristallisation en déterminant les densités des fluorures doubles. Un menu cristal suffit aux mesures, quand on emploie le procédé de flottation. Malheureusement, ce procédé de contrôle ne s'applique pas aux préparations de hafnium concentrées, à défaut d'un liquide suffisamment dense pour permettre de surnager à d'aussi lourds cristaux.

¹ NILSSON and PETERSON, Ber. **13**, 1460, 1880.

Il est déjà difficile de trouver, pour le zirconium, une réaction chimique qui soit caractéristique; à plus forte raison, doit-il en être ainsi lorsqu'il s'agit de trouver une réaction chimique qualitative opérant sur le hafnium, mais laissant indifférent le zirconium. Aussi les micro-réactions, pratiquées au laboratoire d'Emmich, n'ont pas donné de résultat.¹

¹ F. STEIDLER, Mikrochemie, 2, 81, 1924.

CHAPITRE VI.

Méthodes suivies pour séparer le hafnium du zirconium.**1. Cristallisation des fluorammoniates et des fluorpotassiates.**

Pour séparer le hafnium du zirconium, nous nous sommes, d'abord, servis de la cristallisation du fluorure double de potassium; par la suite, quand nous avons eu affaire à des quantités de minéraux plus considérables, nous avons abandonné cette méthode et nous avons procédé par cristallisation du sel d'ammonium correspondant.¹ Ce composé, dont la solubilité est environ quinze fois plus élevée que celle du sel de potassium, est très stable; on peut donc opérer dans des cristallisoirs en porcelaine sans que ceux-ci en soient aucunement attaqués; on obtient de beaux cristaux. Pour les préparer on traite d'abord le minéral pulvérisé par de l'acide chlorhydrique concentré en vue de le débarrasser du fer et d'autres impuretés solubles qu'il pourrait contenir. Le minéral, ainsi purifié, est mélangé en petites doses, à du fluorure acide d'ammonium en fusion, contenu dans un vaste creuset de platine.

Dans le cas de l'alvite, minéral de zirconium, on a constaté qu'une partie du zirconium et du hafnium contenus est dissoute par l'acide hydrochlorique concentré; on a donc dû, dans la préparation du sel double d'ammo-

¹ HEVESY and THAL IANTZEN, Chem. News. **127**, 353, 1923.

nium, procéder par les deux opérations successives que voici :

(a) On fit fondre la fraction insoluble dans l'acide chlorhydrique, en présence d'un poids sensiblement quadruple d'acide de fluor hydrate de fluorure ammonique ;

(b) la solution acide chlorhydrique fut évaporée à sec, ce qui rendait la silice insoluble, après quoi, le mélange $ZrOCl_2 + HfOCl_2$ fut extrait, à froid, avec de l'eau, et soumis à la cristallisation qui le débarrassait du fer et des autres impuretés ; il fut converti ensuite en fluorure double d'ammonium et de zirconium resp. d'ammonium et de hafnium.

Nous donnons ci-après une description détaillée du traitement qu'on fit subir à la portion (a).

Après avoir fait fondre le minéral avec du fluorhydrate de fluorure ammonique, on le lavait à plusieurs reprises par de l'eau bouillante ; celle-ci dissolvait le zirconium, le hafnium, le titanium, le niobium, le tantale, le vanadium, le germanium, le fer et le manganèse. Quelques-uns de ces éléments ne s'y trouvaient qu'en proportions minimes ; l'eau dissolvait également des quantités considérables de fluosilicates ammoniaques. Mais le thorium, homologue supérieur du hafnium, de même que les terres rares contenues dans l'échantillon, restaient insolubles, mélangés à une partie, non attaquée, du minéral et à certains composés insolubles des fluorures de zirconium et de hafnium, tels que les sodiates.

En faisant refroidir la solution désignée dans le schéma ci-contre par I, 1, on obtient la cristallisation de la plus grande partie des fluorures doubles, fournissant les cristaux représentés par II, 1 et une eau mère I, 2. L'étape suivante consiste en la dissolution de II, 1 dans de l'eau bouillante,

ce qui donne, après refroidissement, les cristaux III, 1 et l'eau mère II, 2. A ce moment, on évapore partiellement l'eau mère I, 2 qui fournira, après refroidissement, les cristaux II, 2 et l'eau mère I, 3. L'eau mère II, 2 est utilisée

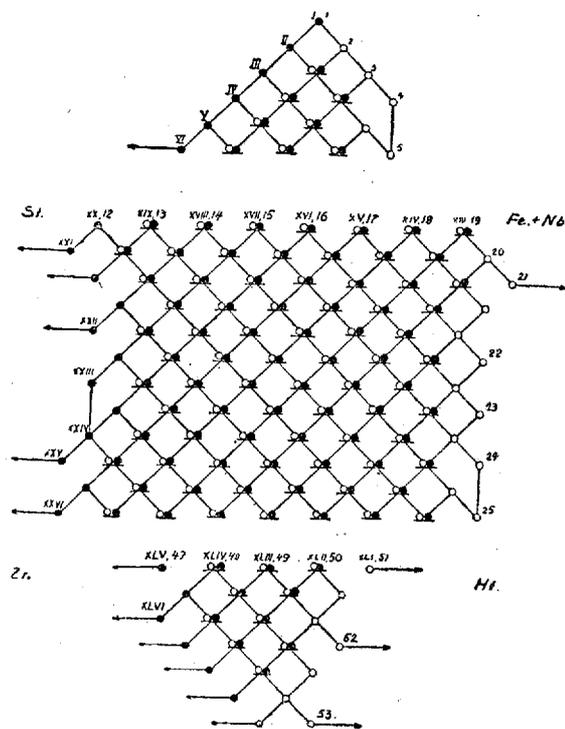


Fig. 15.

pour dissoudre les cristaux II, 2. Les étapes successives de la cristallisation se trouvent indiquées dans le diagramme ci-contre, les cercles noirs désignant les cristaux, les cercles blancs représentant les eaux mères.

Les premières fractions étaient constituées, pratiquement, par du fluosilicate ammoniac. A mesure que l'on

avance dans le schéma, on voit diminuer la proportion (en p. c.) de ce composé; la fraction XXXV/29 était composée, pratiquement, de sel de zirconium pur, avec une teneur en hafnium d'environ 2 p. c.

Ce n'est qu'à partir de la fraction XLIII/45 que la proportion de hafnium augmente de façon notable; elle atteint, en effet, 9 p. c. dans les fractions cristallisées.

La plupart de ces fractions, obtenues par le procédé décrit, étaient pratiquement dépourvues de hafnium, la majeure partie de celui-ci restant dans les eaux-mères sous une forme assez concentrée. La première fraction d'eau mère prélevée était celle représentée par V, 11. Elle comprenait surtout des impuretés très solubles (fluorures doubles de fer, de manganèse et de niobium et 4 à 5 p. c. de sel de hafnium). La fraction XIII/21 contenait encore près de 10 p. c. d'impuretés, en même temps que 20 p. c. de ZrO_2 et 70 p. c. de HfO_2 . Quant à la fraction XXXVI/48, elle contenait du hafnium avec des traces de zirconium; il s'y trouvaient, en outre, des traces de titanium, de niobium et de manganèse, ainsi que des traces minimales de vanadium et de germanium. La présence de ces vestiges d'éléments était décelée à l'aide de la spectroscopie optique. La fraction XLI/51 contenait 95 p. c. de hafnium.

Quand on chauffe, avec précaution, un mélange de fluorures doubles de hafnium et de niobium, en le traitant ensuite par de l'eau bouillante et du fluorure acide d'ammonium, on dissout uniquement le sel de hafnium. Nous avons fréquemment tiré profit de cette circonstance pour éliminer, de nos préparations, le niobium. (Comp. aussi p. 37.)

Au début, les cristallisations du fluorure d'ammonium ont donné des résultats très inégaux. Quand on faisait

fondre le minéral en présence d'un excès de fluorhydrate de fluorure ammonique, on obtenait le composé $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ et le composé correspondant de hafnium, de solubilités très voisines (comp. p. 40). Il a été constaté, au cours des expériences, que pour assurer une séparation relativement rapide du hafnium et du zirconium, il fallait convertir d'abord ces composés en $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ et en $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$ et les séparer ensuite par des cristallisations répétées. Ce n'est qu'après ébullition prolongée de la solution que l'on parvient à convertir l'heptafluorure en hexafluorure; c'est ce qui explique la contradiction des résultats. En chauffant la solution du premier sel et en prolongeant les cristallisations, on obtenait une proportion plus considérable du dernier sel; la cristallisation donnait, dans ces conditions, un rendement meilleur que celui obtenu par une cristallisation rapide, laquelle ne convertissait en $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ qu'une faible portion de $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$.

En cristallisant le hexafluorure, nous avons réalisé des séries de séparation nombreuses. Fig. 16 montre le contenu de hafnium dans les différentes phases des deux dernières séries de séparation effectuées. Les points noirs se rapportent à la dernière, les cercles à l'avant dernière série. En abscisse, on a porté le nombre de la fraction, en ordinate le contenu en hafnium. La substance initiale était 2,7 resp. 4,5 kg de hexafluorure de zirconium, contenant 4 p. c. resp. 5 p. c. de hafnium. Les fractions moins solubles éliminées au cours du procès de séparation contenaient moins de 0,5 p. c. de hafnium. Le fait, que les points relatifs aux deux expériences se trouvent sur la même courbe, prouve que les résultats des cristallisations se laissent reproduire assez exactement.

Dû à la petite concentration du hafnium dans la sub-

stance initiale, les dernières fractions seront assez parcimonieuses comparées avec les fractions initiales. Pour cette

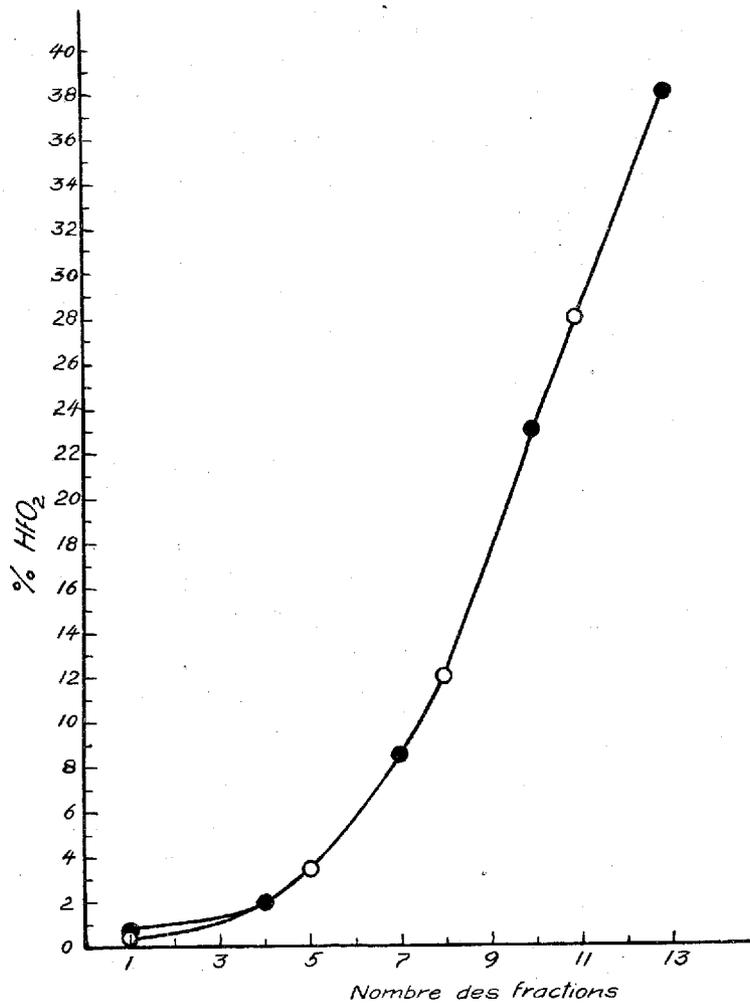


Fig. 16.

raison il parut avantageux et commode de remplacer l'ammonium, dans le sel double, par le potassium, parce que

le sel de potassium est beaucoup moins soluble que le sel d'ammonium. Aussi la différence relative des solubilités des sels doubles du zirconium et du hafnium est elle plus accentuée dans le cas composés de potassium.

Pour nos premières expériences, nous avons pris quelques grammes de zircon norvégien. Par la suite, nous avons effectué nos préparations avec du minéral alvite, dont une portion nous avait été offerte par le professeur GOLDSCHMIDT d'Oslo; nous avons fait venir le reste de Kragerö (Norvège). Tout dernièrement, nous avons entrepris le traitement de grandes quantités de zircon, séparé de monazite et de malacon (comp. p. 20).

En outre, nous avons essayé la séparation, par cristallisation, de divers sels complexes de cobalt et nous avons obtenu la concentration du hafnium dans l'eau mère; cette concentration était particulièrement intense dans le cas des luteohexafluorates.

2. Cristallisation des oxalates.

Il est intéressant de comparer la façon dont se comportent les oxalates de zirconium et les oxalates de hafnium, le zirconium étant très soluble dans un excès d'acide oxalique, alors que le thorium ne l'est que faiblement. On pourrait s'attendre à voir le hafnium occuper, sous ce rapport, un rang intermédiaire, puisqu'il se trouve placé entre le zirconium et le thorium dans la quatrième rangée verticale du système périodique. Il n'en est, cependant, rien, et l'on est conduit à constater, de nouveau, que la similitude entre le hafnium et le thorium est insignifiante, comparée à celle qui existe entre le hafnium et le zirconium; nous avons pu remarquer que la solubilité de

l'oxalate de hafnium est légèrement supérieure à celle de l'oxalate de zirconium; la différence est, d'ailleurs, très faible. Ainsi, la solubilité de l'oxalate complexe, de même que celle du fluorure du hafnium, dépasse légèrement la solubilité des composés du zirconium et est bien supérieure à celle des composés du thorium.

A. Cristallisation de l'oxalate complexe.

Dans une première expérience, on a dissout 1 mol. de $Zr(OH)_4$ contenant 1 p. c. de $Hf(OH)_4$ dans 3 mol. d'acide oxalique; la solution fut placée dans un dessiccateur à vide, chargé d'acide sulfurique. L'examen des 1^{re} et 3^e fractions cristallisées a prouvé que dans la première fraction, la teneur en hafnium atteignait, à peu de chose près, 1 p. c., tandis que dans la troisième, elle était légèrement supérieure à 1 p. c.

Dans une autre expérience, une solution bouillante d'acide oxalique fut saturée de $Zr(OH)_4$ contenant 1 p. c. de $Hf(OH)_4$; la solution fut abandonnée dans un dessiccateur à vide, comme dans la première expérience. Les deux premières fractions consistaient surtout en acide oxalique. La troisième, que l'on avait fait cristalliser deux fois en solution aqueuse, accusait une teneur en hafnium inférieure de très peu à 1 p. c.; dans la septième, la teneur dépassait de très peu 1 p. c.; la cinquième fraction, qui occupait le milieu de la série, présentait une teneur en hafnium intermédiaire entre celles des 3^e et 7^e fractions. Les cristaux prismatiques faisant partie de la troisième fraction avaient la composition discutée par VENABLE et BASKERVILLE¹, à savoir $Zr(C_2O_4)_2 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 8H_2O$. La dernière fraction contenait, cependant, des cendres en quantité moindre que ne

¹ J. Amer. Chem. Soc. **20**, 321, 1898.

le faisait prévoir la formule ci-dessus. La cristallisation, dans l'eau, de ce composé détermina une altération dans le même sens.

Au lieu d'entreprendre la cristallisation fractionnée de l'oxalate complexe, nous avons tenté de le précipiter par fractions, en ajoutant de l'acide oxalique à une solution d'oxychlorure, ou de nitrate de zirconium. Par ce procédé, on obtenait un précipité gélatineux, auquel nous avons appliqué la séparation centrifuge. Dans de semblables cas, la précipitation fractionnée présente des difficultés, le précipité obtenu devenant facilement ou trop abondant, ou absolument nul.

Finalement, nous avons mêlé à des nitrates de zirconium, contenant du hafnium, un mélange de nitrates de terres rares, riches en yttrium et en cérium; nous avons ajouté à ce mélange un excès d'acide oxalique. On pourrait supposer qu'au cours de l'opération, une certaine quantité de zirconium et de hafnium serait entraînée par les terres rares; l'examen du filtrat, après précipitation, devait, d'ailleurs, montrer lequel des deux oxalates avait été entraîné dans des proportions plus grandes, autrement dit, lequel des deux oxalates était le moins soluble.¹ On a constaté dans la liqueur filtrée une altération, bien qu'excessivement légère, du rapport initial Zr/Hf, en faveur du hafnium. Il est donc permis d'en conclure que l'oxalate de hafnium présente une solubilité un peu plus accentuée que l'oxalate de zirconium. En outre, il ressort de cette expérience que, dans le cas de terres rares purifiées de zirconium au

¹ A titre de comparaison, nous renvoyons aux recherches faites par F. PANETH (Phys. Zs. **15**, 924, 1914) sur l'occlusion des éléments radioactifs dans les réactions par précipitation et les remplacements des ions à la surface d'une particule. Il en résulte avec évidence que l'occlusion des composés et leur solubilité sont des phénomènes connexes.

moyen d'acide oxalique¹, un produit absolument dépourvue de zirconium² sera, à coup sûr, également privée de hafnium.³

3. Cristallisation des oxalates doubles d'ammonium et de potassium.

On a dissout 1 mol. d'hydroxyde de zirconium dans 4 mol. d'acide oxalique et on a neutralisé la solution par de l'ammoniac. On a, ensuite, fait cristalliser les fractions obtenues par évaporation dans un dessiccateur à vide, d'après le schéma suivant (fig. 17).

Les fractions désignées par de petites astérisques sont celles soumises à l'analyse par les rayons X. Un seul astérisque indique la fraction la plus riche en hafnium, deux astérisques signifient que la teneur en hafnium était légèrement inférieure; trois signifient que les fractions considérées ont été reconnues moins riches en hafnium que ne l'était la substance initiale. On voit que l'eau mère présentait une certaine concentration en hafnium. L'analyse chimique du

¹ G. URBAIN, *C. R.* **152**, 141, 1911.

² G. URBAIN et A. DAUVILLIER, *Nature* **111**, 218, 1923.

³ A ce propos, nous citerons les remarques de M. B. BRAUNER (*Chem. and Ind.* **42**, 885, 1923): Messrs. Coster and Hevesy always speak of their »hafnium« as being an analogue of zirconium, but they never say that its higher analogue is thorium and it must possess properties lying between the two elements

IV.	Zr	Ct-Hf	Th
	90	180	232

But we must not forget that Th being more positive is quantitatively precipitated as oxalate.

The chief »chemical argument« of Coster and Hevesy against Urbain is that the solutions of Hf are not precipitated by oxalic acid. It may be that in certain circumstances it is true of the pure salt solutions (see the analogous behaviour of Zr), but if they conclude that the fraction in which cerium was found by Urbain were purified by precipitation with oxalic acid and could not therefore contain any element 72, they are perfectly wrong. An element having the properties between Zr and Th must be precipitated by oxalic acid when other rare earths are present and will go down with them into the precipitate. So this great and heavy »chemical« argument disappears like fog.

composé cristallisé dévoila une teneur en zirconium dépassant celle qui correspond au composé tel qu'il est défini par VENABLE et BASKERVILLE¹ et par d'autres auteurs; la formule de ce composé est, en effet, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4](\text{NH}_4)_4$.²

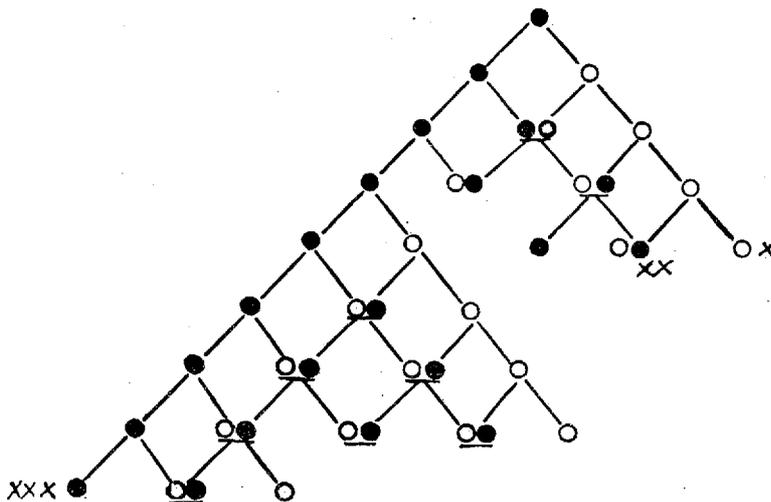


Fig. 17.

Des résultats analogues ont été obtenus dans la cristallisation du sel double de potassium; la séparation des sels de hafnium et de zirconium obtenue par le procédé était cependant moins prononcée.

4. Cristallisation des sulfates doubles de potassium et d'ammonium.

Premier procédé. On a mélangé une solution de 40 gr. de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, contenant environ 3 p. c.³ de $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ dans

¹ J. Amer. Chem. Soc. **19**, 12, 1897.

² Selon WERNER («*Neuere Anschauungen aus dem Gebiete der anorganischen Chemie*». Braunschweig 1913, p. 136), on se trouve en présence d'un sel oxalique où l'acide oxalique résiduel prend seulement une position coordinative: $\text{Zr}(\text{OCOCOONH}_4)_4$.

³ Par pourcentages de hafnium on entend les pourcentages de HfO_2 dans $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$.

80 cm³ d'eau, avec 76 grammes de KHSO₄ dissouts dans 120 cm³ d'eau. En laissant reposer cette solution dans un dessiccateur, on obtient une cristallisation progressive en aiguilles blanches d'aspect soyeux; on sait, depuis les recherches de ROSENHEIM et PINSKER¹, que ces cristaux sont composés de K₄Zr(SO₄)₄ · nH₂O, le coefficient n variant de 2 à 7. Le composé ainsi préparé fut dissout dans de l'eau; quatre fractions cristallisèrent d'après le schéma suivant, où les petits cercles noirs indiquent la fraction cristallisée et où les cercles blancs marquent une eau-mère. La dissolution des cristaux dans de l'eau chaude donna

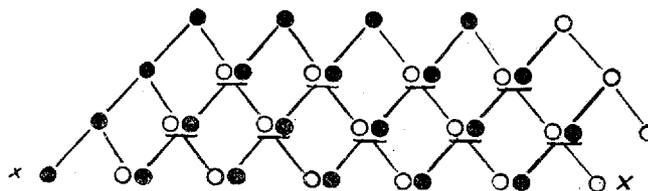


Fig. 18.

un solution claire que l'on refroidit par de la glace; le sel, peu soluble à froid, forma des cristaux. Le sulfate double normal de potassium et de zirconium, qui avait été préparé au moyen d'une solution d'acide sulfurique (KHSO₄), subit une hydrolyse partielle quand on le dissout dans l'eau; si l'on répète cette dernière opération, le phénomène d'hydrolyse augmente, la composition se rapprochant, de plus en plus, de la composition du sel potassique K₂(Zr₄(OH)₆(SO₄)₅) 8H₂O, qui dérive de l'acide zirconsulfurique complexe.²

On calcina alors celles des fractions qui sont désignées par des astérisques (voir Fig. 18), on enleva le sulfate de potassium avec de l'eau et on soumit l'oxyde de zirco-

¹ Zs. anorg. Chem. **106**, 9, 1919.

² O. HAUSER et H. HERZFELD, Zs. anorg. Chem. **106**, 8, 1919.

nium restant, à l'examen spectroscopique par les rayons X, après l'avoir mélangé avec de l'oxyde de tantale. L'examen dévoila dans l'eau mère une concentration de hafnium certaine, bien que légère (voir Fig. 19 et 20).

Second procédé. Quarante grammes de la même sub-

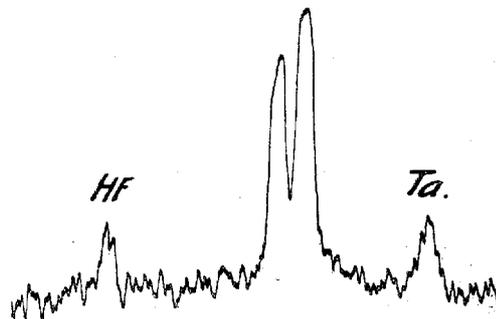


Fig. 19.

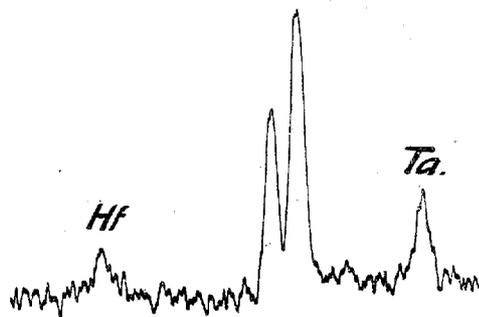


Fig. 20.

stance que celle employée lors du premier procédé furent dissoutes dans 80 cm³ d'eau et mélangées avec une solution composée de 56 grammes de sulfate d'ammonium et de 100 cm³ d'eau. Tout d'abord, on obtint des cristaux en forme d'aiguille ayant, suivant ROSENHEIM et PINSKER¹, la composition $(\text{NH}_4)_4(\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{SO}_4)_6) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; on constata

¹ l. c.

en même temps une augmentation en acide sulfurique, due à la dissociation hydrolytique. Ensuite apparaissent des croûtes rigides formées de prismes et ayant la composition $(\text{NH}_4)_4[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ces croûtes, dont le schéma de cristallisation est donné ci-après (voir Fig. 21), étaient, également, très solubles à froid; leur solution, chauffée, présentait relativement aux composés potassiques des tendances à l'hydrolyse plus marquées. On s'arrêta donc à 40° . Le sel obtenu est encore très soluble à froid; on a donc eu recours à la glace pour amener la cristallisation des solutions qui

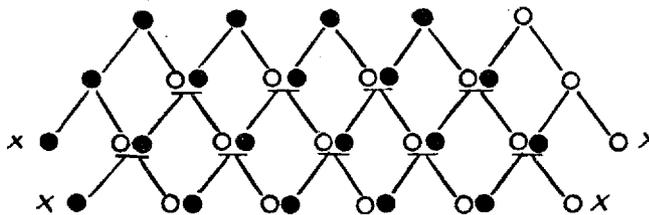


Fig. 21.

avaient été saturées à chaud. De même que dans le cas des sels de potassium, l'hydrolyse, suivie de la formation de sels basiques, allait en s'accroissant à mesure que l'on répétait les opérations de dissolution.

L'analyse des rayons X des fractions désignées par un astérisque a montré que la concentration de hafnium augmentait légèrement dans l'eau mère. On se rend compte que l'on ne peut guère compter sur la cristallisation de ces sels, pour séparer complètement le hafnium du zirconium.

Bien que nous ayons réalisé dix fois la précipitation fractionnée du sulfate par l'alcool, nous n'avons pu constater aucune variation du rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$.

5. Cristallisation de l'oxychlorure.

Le tétrachlorure de zirconium¹ réagit avec l'eau, de même que le font tous les composés normaux, non-complexes, de cet élément. L'oxychlorure de zirconium, ainsi formé, cristallise particulièrement bien dans une solution

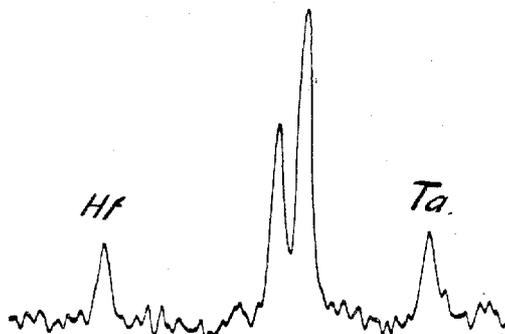


Fig. 22.

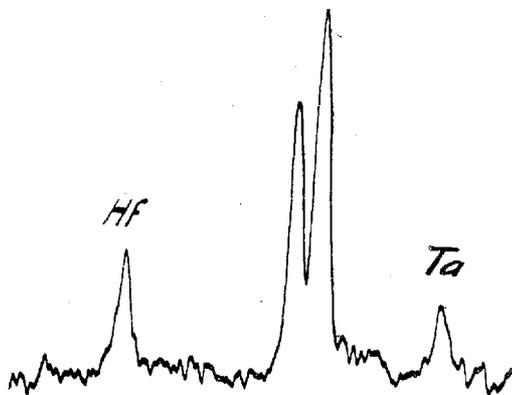


Fig. 23.

d'acide chlorhydrique. Il est à peu près insoluble à froid et très soluble dans l'acide chlorhydrique chaud; on l'a souvent utilisé pour débarrasser le zirconium du fer et des

¹ Nous avons essayé de séparer le hafnium du zirconium par sublimation des tétrachlorures; on eut des effets peu prononcés. Nous avons démontré cependant que le composé du hafnium était moins volatile.

autres impuretés qu'il aurait pu contenir. Comme sa solubilité à froid est très faible (elle atteint, à peu près, 1 p. c. à 15°) et comme cette solubilité est grande à chaud (50 p. c. à 100°), nous avons préféré à la cristallisation systématique, le procédé qui consiste à préparer de différentes fractions en résolvant les cristaux à plusieurs reprises à chaud et en éloignant chaque fois les eaux-mères à froid. Partis d'un échantillon contenant 0,8 p. c. de hafnium (voir fig. 22) nous en avons trouvé 1,5 p. c. dans la vingtième fraction (voir fig. 23); les cristaux constituant cette fraction représentaient encore un tiers de la substance primitive. Nous avons préparé l'oxychlorure en dissolvant l'hydroxyde dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le procédé, qui vient d'être décrit, présente le grand avantage de débarrasser le hafnium du fer et des autres impuretés et de le concentrer en même temps.

6. Précipitation fractionnée, par les bases.

On sait, qu'une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium, très diluée, subit une hydrolyse¹, dont on peut se rendre compte de différentes façons, entre autres, par l'accroissement progressif de la conductibilité électrique.

Quand on mélange des solutions, très diluées d'oxychlorure de zirconium et d'ammoniac, on obtient un précipité visqueux qu'il n'est pas possible de filtrer; c'est, probablement un composé basique. De fait, on ne peut transformer ce précipité en oxychlorure, en le traitant par de l'acide chlorhydrique, comme on l'a fait pour l'hydroxyde de zirconium. En opérant avec de l'ammoniac plus concentré on obtient de l'hydroxyde de zirconium directement

¹ R. RUER, Zs. anor. Chem. **43**, 282, 1905. Voir aussi Wo. PAULI, Die Naturwiss. **12**, 422, 1924.

au lieu du chlorure basique. On a donc dissout 4 grammes de $ZrOCl_2 + 8H_2O$, contenant 2 p. c. de $HfOCl_2 + 8H_2O$ dans 500 cm^3 d'eau à la température de la glace fondante,

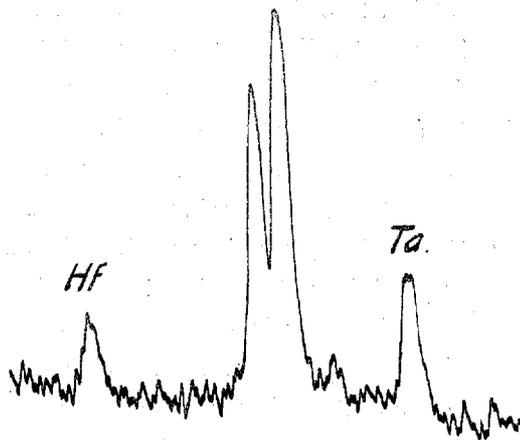


Fig. 24.

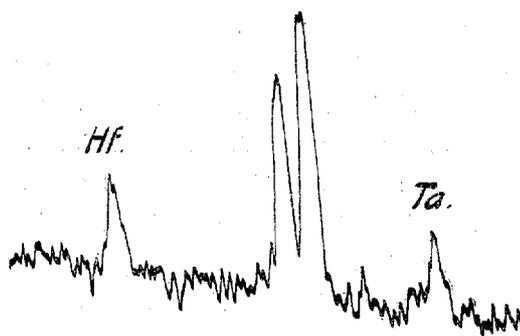


Fig. 25.

et l'on y ajouta, goutte à goutte, 120 cm^3 d'une solution ammoniacale à $\frac{1}{4}$ de p. c. Après avoir placé la solution sur de la glace et l'y avoir laissée pendant un jour, nous avons recueilli un précipité visqueux, que nous avons centrifugé et qui laissa, après ignition, 350 mg d'oxyde. Une nouvelle addition de 50 cm^3 de solution ammoniacale donna de l'hy-

droxyde de zirconium sous forme de précipité se prêtant au filtrage et laissant, après ignition, 650 mg. de ZrO_2 . Ce dernier précipité contenait plus de hafnium, que le premier (voir figs. 24 et 25). Le rapport sera environ 1,8 : 1. Une précipitation par l'aniline donna des résultats analogues. La concentration avait varié dans un sens favorable, ce qui nous incita à examiner de plus près la précipitation partielle des composés de l'oxychlorure plus basiques; on trouvera à la page 109 la discussion de cette opération.

Quand il s'était agi de précipiter le K_2ZrF_6 par l'ammoniac, le premier précipité obtenu n'était pas de l'hydroxyde; c'était un mélange d'hydroxyde et de fluorure basique dans lequel ce dernier prédominait toujours si la précipitation avait eu lieu à chaud. Ce précipité ne se laissait pas transformer en oxychlorure, et il dégagait du fluorure d'hydrogène quand il était traité par de l'acide sulfurique. Voici deux exemples de précipitation.

a) On a dissout 15 grammes de K_2ZrF_6 dans 1,2 litres d'eau et on a produit la précipitation par une solution de NH_3 à 0,25 p. c. On n'enregistra l'apparition du premier précipité qu'après avoir ajouté plus de 30 cm^3 de solution ammoniacale. Quinze fractions furent recueillies, en tout; la première donna 6 p. c. de hafnium, après traitement par de l'acide sulfurique suivi de calcination et d'un traitement par de l'eau bouillante, opérations ayant pour but de déterminer la séparation du sulfate de potassium, toujours présent; la quinzième fraction donna, par contre, 9 p. c. de hafnium.

b) On effectua la précipitation à la température de l'ébullition, mais le précipité n'apparut qu'après refroidissement. Le rapport de la teneur en hafnium de la quinzième fraction à celle de la première était de 3 à 2.

7. Précipitation fractionnées des chlorures basiques.

Quand on fait précipiter du $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dissout dans l'alcool, et ajoute à cette solution de l'éther, de l'acétone ou d'autres substances semblables, on obtient un produit amorphe qui est du $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.¹ Quand on fait précipiter partiellement, par l'éther, une solution contenant du $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et du $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, le premier précipité est moins riche en hafnium que ne le sont les derniers. Il est donc possible d'obtenir, de cette façon, du hafnium de plus en plus concentré. On s'est servi de 4 grammes d'oxychlorure (teneur de 90 p. c. en hafnium), que l'on a dissout dans 100 cm³ d'alcool de 96 p. c. On prit une fraction en précipitant par addition de 250 cm³ d'éther. On soumit, alors, la solution à l'évaporation jusqu'à ce que son volume fut réduit à 15 cm³ et l'on détermina une nouvelle précipitation en y ajoutant 50 cm³ d'éther; la teneur en zirconium du hafnium, resté en solution, se trouva réduit à moins de 4 p. c. Nous n'avons pas recueilli de précipité en ajoutant de l'éther, ou de l'acétone, à l'oxychlorure dissout dans de l'alcool absolu; ce n'est qu'après addition d'une faible quantité d'eau que le précipité fit son apparition.

L'évaporation de la solution dans un dessiccateur à vide donna des cristaux en forme d'aiguilles, négatifs au point de vue optique et à extinction parallèle; leur indices de réfraction étaient respectivement $n_{(\omega)} = 1,618$ et $n_{(\epsilon)} = 1,628$, selon les mesures faites par M. BÖGGILD. Peut-être avait on affaire à un oxychlorure de zirconium contenant moins de 8 mol. d'eau; des composés présentant 6, 5, 3 et 2 mol. d'eau ont d'ailleurs été décrits.² Au moyen d'une

¹ ENDEMANN, Journ. prakt. Chem. **11**, 219, 1875; CHAUVENET, C. R. **154**, 821, 1234, 1912.

² Venable, Zirconium and its compounds, New York, 1922, p. 67.

recristallisation de la solution aqueuse, nous avons pu obtenir de l'oxychlorure de hafnium d'aspect pareil à celui de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et dont l'indice de réfraction est le même que celui donné à la page 50.

8. Hydrolyse des sulfates.

Quand on fait dissoudre du sulfate neutre de zirconium dans de l'eau, il se produit la réaction $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ accompagnée d'un fort dégagement de chaleur; diluée convenablement, la solution donne lieu à une précipitation du sel basique $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, séparation qui a une certaine importance pour l'industrie du zirconium. C'est ainsi que MARDEN et RICH¹, se servant de $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ extrait de la zircite, ont pu obtenir, par la méthode ci-dessus, un oxyde dont la composition est la suivante:

SiO_2	0,0 p. c.
TiO_2	0,06 »
Fe	0,10 »
ZrO_2	98,4 »

En purifiant le zirconium ainsi qu'il vient d'être dit, on obtient, en même temps, une concentration très légère du hafnium dans les premières fractions.

On se rend compte de la marche suivie, d'après les exemples que voici:

A. On a dissout du $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ à 3 p. c. de $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ dans quarante parties d'eau, après quoi, on a laissé reposer la solution pendant deux jours, en la maintenant à la température de 40° . Le précipité a des propriétés suivantes: α) il contient dans notre cas un quart de la substance dissoute; β) il peut de nouveau être converti en sulfate après

¹ Bureau of Mines Bull. 186. Washington 1921.

traitement par de l'acide sulfurique et après avoir été porté à la température de 450° ; γ) il contient du hafnium en

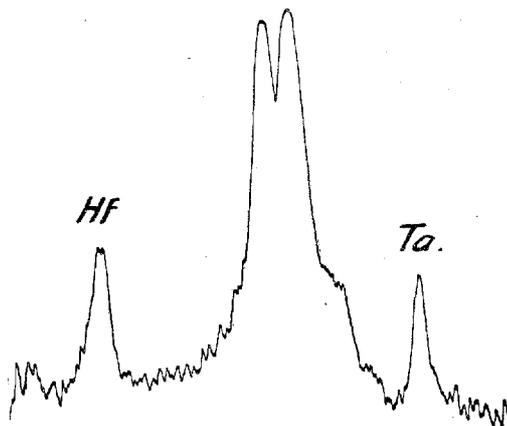


Fig. 26.

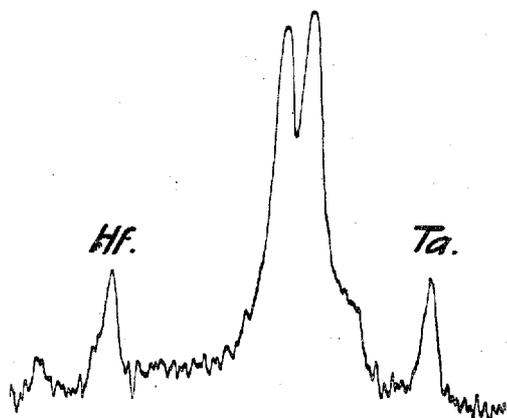


Fig. 27.

quantité légèrement supérieure à celle que renfermait la substance primitive.

On évapora la solution restant après la formation du précipité décrit, on la convertit en sulfate et on la soumit de nouveau à l'hydrolyse : un quart du sel précipité sous forme

de sel basique avait une teneur en hafnium un peu moindre que 3 p. c. On peut voir aux figures 26 et 27 que les différences des teneurs en hafnium sont excessivement légères.

B. Une certaine quantité de $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ à 10 p. c. de zirconium, a été dissoute dans quarante parties d'eau; la moitié précipita sous forme de sel basique et présenta une teneur en zirconium dépassant légèrement 10 p. c. La solution fut évaporée et convertie en sulfate neutre; après une nouvelle hydrolyse, on a pu en recueillir la moitié sous forme de sel basique et le sel resté en solution contenait une quantité de zirconium quelque peu supérieure à 10 p. c.

Nous avons toutefois constaté que le procédé d'hydrolyse des sulfates s'applique un peu mieux sur des échantillons concentrés en hafnium que sur les échantillons pauvres en hafnium.

Selon le mode de préparation du sulfate, et selon les conditions de température, de concentration etc., on recueille, en dehors du composé en question, d'autres composés basiques, tels que: $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $3\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; $7\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; ZrO_2SO_3 etc. Ce point a été, tout particulièrement, mis en évidence par HAUSER.

Au début de nos recherches sur les affinités chimiques du hafnium, nous avons étudié également le phénomène de la séparation déterminée par l'hydrolyse du nitrate de zirconium ayant subi l'ébullition en présence du thiosulfate de sodium. Les expériences prouvèrent que le nitrate de hafnium se prêtait à l'hydrolyse moins facilement que le nitrate de zirconium.

La tendance à l'hydrolyse que présentent les composés du zirconium, et par conséquent leur tendance à s'agglutiner en une matière colloïdale, peut être mise à profit pour

modifier, par dialyse, le rapport $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$. En utilisant un dialyseur on augmentait très légèrement ce rapport dans le dialysate; l'appareil, — du type dont on se sert pour les protéines, — nous avait été aimablement prêté par M. S. P. L. SØRENSEN.

9. Précipitation partielle des phosphates.

Une des méthodes essayées tout au début de nos recherches consistait dans la précipitation partielle des phosphates dans une solution très concentrée d'acide nitrique. Nous avons, en effet, remarqué que le phosphate de hafnium était moins soluble encore que le phosphate de zirconium.

On partit d'un nitrate de zirconium à environ 4 p. c. de hafnium et l'on y ajouta, goutte à goutte, une solution de phosphate de sodium; on chauffa alors la solution, puis on la centrifugea. La fig. 13 (p. 82) donne les courbes photométriques des spectres des rayons X correspondant aux premier, quatrième et huitième précipités et fait voir l'élimination de la teneur en hafnium dans les fractions successives. C'est ainsi que pour la première fraction les raies du hafnium sont presque aussi intenses que celles du tantal (l'oxyde du tantal ayant été ajouté en même quantité à toutes les preuves à titre de comparaison), alors que pour la huitième le spectre est sensiblement exempt de tout hafnium. Cette propriété du phosphate de hafnium est d'autant plus remarquable que, jusqu'à ce jour, on avait considéré le phosphate de zirconium comme étant, parmi tous les phosphates, celui qui se laisse le plus difficilement dissoudre dans les acides concentrés; dans la formation d'un précipité de phosphate au sein de l'acide chlorhydrique ou nitrique concentré, on voyait une des très rares

preuves que l'analyse qualitative pouvait donner de la présence du zirconium.¹ Actuellement, c'est le hafnium qui revendique la première place dans la liste des phosphates peu solubles.²

Il importe, enfin, de noter que le phosphate de thorium n'est pas précipité dans les solutions acides concentrées; que, par conséquent, même à ce point de vue, les propriétés du hafnium ne sont pas intermédiaires entre celles du zirconium et du thorium.

10. Précipitation partielle par le peroxyde d'hydrogène.

On a dissout dans 300 cm³ d'eau, 10 gr de sulfate de zirconium contenant 1,5 p. c. de sulfate de hafnium et l'on a refroidi la solution par de la glace; on y ajouta, ensuite, 20 cm³ d'eau oxygénée, concentrée à 30 p. c. et 60 gr. d'hydroxyde de sodium dissouts dans 250 cm³ d'eau. Quand on a chauffé la solution à 50°, on a pu observer la décomposition graduelle de l'eau oxygénée et la formation d'un précipité que l'on passa au filtre après de nouveau avoir refroidi la solution par de la glace. Un nouveau

¹ BILTZ et MECKLEMBURG, Z. angew. Chem. **25**, 2110, 1912. NICOLARDOT et REGLADE, *Comptes Rendus*, **168**, 348, 1919. LUNDELL et KNOWLES, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1429, 1920.

² Il serait intéressant de comparer cette appréciation, déjà citée le 4 Juillet 1923 dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* (**56**, 1514, 1923), aux remarques suivantes faites par M. B. BRAUNER le 14 Septembre 1923 (*Chemistry and Industry* **42**, 885, 1923): »Parmi les propriétés citées, il n'y en a qu'une qui soit dépourvue de tout intérêt, c'est qu'il se forme un phosphate non soluble dans l'eau. Un simple coup d'œil dans un traité élémentaire d'analyse qualitative aurait été suffisant pour persuader les dits physiciens (COSTER and HEVESY) que tous les éléments — en dehors des alcalis — forment des phosphates insolubles.«

précipité fut obtenu après qu'on eût laissé la solution en repos pendant 24 heures, à la température de 20°.

La comparaison des deux précipités, ainsi obtenus¹, établit que le second contenait environ une fois et demi autant de hafnium que n'en contenait le premier, ce qui prouverait que le peroxyde d'hydrate de zirconium est moins stable que le composé correspondant du hafnium.

11. Précipitation partielle des benzoates, salicylates et tartrates.

On a ajouté, en petites doses, une solution diluée d'acide benzoïque à une solution très diluée d'oxychlorure de zirconium et l'on a pu, ainsi, obtenir successivement sept précipités, dont le quatrième contenait un peu plus de hafnium que n'en possédait le premier et dont le septième en renfermait un peu plus que le quatrième. VENABLE et BLAYLOCK² avaient déjà préparé des benzoates de zirconyle en ajoutant à une solution de chlorure de zirconyle une solution aqueuse d'acide benzoïque. On n'a pas pu obtenir de composé bien défini, mais on a réussi à constituer une série de benzoates basiques de zirconyle tels que $ZrO(OH)_2$, $2ZrO(C_6H_5CO_2)_2 \cdot 6H_2O$ etc. On est également parvenu à découvrir dans les dernières fractions une très légère accumulation de hafnium en précipitant, graduellement, une solution diluée d'oxychlorure de zirconium par de l'acide salicylique ou de l'acide tartrique. Il est difficile d'obtenir des fractions successives partielles quand on ajoute à la solution d'un composé de zirconium des solutions d'acides, tel que nous venons de citer et c'est surtout difficile dans le cas de l'acide tartrique: au début, il n'y a point de préci-

¹ Par M. J. A. CHRISTIANSEN.

² Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1746, 1918.

pité; par la suite, le précipité devient trop abondant. En ce qui concerne le tartrate basique, il y a lieu de noter que celui-ci se déposait sous forme tellement colloïdale que l'on a dû le centrifuger.

Le tableau ci-après réunit les résultats des essais de séparation, dont il a été question dans ce chapitre.

TABLEAU 24.

Composé	Hafnium concentré dans les cristaux (précipités)	Hafnium concentré dans l'eau-mère (filtrat)
Fluorure double.....	...	×
Sulfate double.....	...	×
Oxalate double.....	...	×
Oxalate.....	...	×
Benzoate.....	...	×
Salicylate.....	...	×
Tartrate.....	...	×
Hydroxyde.....	...	×
Chlorure basique.....	...	×
Perhydrate.....	...	×
Oxychlorure.....	×	...
Phosphate.....	×	...

CHAPITRE VII

**La teneur en hafnium de certains échantillons
ayant un intérêt historique.**

L'examen d'un grand nombre de minéraux contenant du zirconium montre que tous, sans exception, renferment du hafnium. Il a été prouvé, de plus, que la séparation des deux éléments constituait une des opérations les plus difficiles de la chimie inorganique. Il nous est donc permis de supposer que tous les composés de zirconium, préparés jusqu'ici, n'étaient que des mélanges de zirconium et de hafnium. C'est la conclusion à laquelle on arrive quand on étudie les nombreux produits en vente et les non moins nombreux composés du zirconium¹, préparés par les chimistes les plus éminents qui peuvent être considérés comme les pionniers de cette chimie : JULIUS THOMSEN, MARIGNAC, NORDENSKJÖLD, LINDSTRÖM, WEIBULL, RAMMELSBERG, AUER VON WELSBACH, VENABLE et d'autres.

1. Le K_2ZrF_6 de Julius Thomsen.

M. EINAR BILMANN, successeur de Thomsen à la chaire de chimie de l'Université de Copenhague, a eu l'amabilité de nous offrir une préparation de K_2ZrF_6 faite par son prédécesseur.

JULIUS THOMSEN avait imaginé une nouvelle façon de représenter le tableau périodique des éléments. Il réunissait par des droites les éléments ayant entre eux la ressemblance

¹ HEVESY et THAL JANTZEN, Die Naturwissenschaften. **12**, 729, 1924.

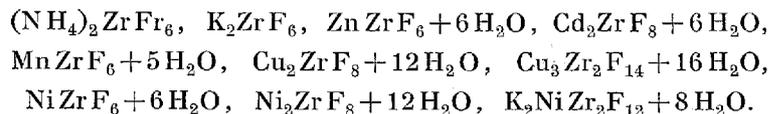
chimique la plus grande; c'est ainsi qu'il avait joint le zirconium à un élément manquant, de poids atomique 180. Thomsen, qui s'intéressait vivement à la recherche d'éléments nouveaux, avait extrait le composé précité, en même temps que le composé similaire NiZrF_6 , d'une eudialite provenant du Groenland. Il était peut être à la recherche d'un élément nouveau et s'il n'a rien publié à ce sujet, c'est qu'il n'a eu à enregistrer que des résultats négatifs.

Or, en traitant ce K_2ZrF_6 par de l'acide sulfurique et après avoir calciné les sulfates et enlevé le sulfate de potassium par de l'eau bouillante, nous avons trouvé, dans le ZrO_2 restant, environ 0,6 p. c. de hafnium. Cette faible teneur ne doit pas surprendre: elle est en parfait accord avec la circonstance que le zirconium extrait de l'eudialyte, c'est à dire du minéral même dont s'était servi Thomsen, ne renfermait que 2 p. c. de hafnium; on aurait déjà perdu une grande partie du hafnium dans l'eau-mère durant la préparation du fluorure double de potassium, préparation qui constitue, d'ailleurs, une des meilleures voies à suivre lorsqu'on se propose de séparer les deux éléments affins.

2. Les fluorures doubles de Marignac.

Grâce à l'obligeance de M. FREUDENBERG, professeur à l'École Technique Supérieure de Karlsruhe, nous avons pu disposer d'une collection unique en son genre: celle des fluorures doubles préparés par MARIGNAC. Ces spécimens sont historiques. Du 3 au 5 septembre 1860, de nombreux chimistes se réunirent à Karlsruhe, parmi eux les plus éminents du siècle: BEYER, BUNSEN, CANNIZZARO, DUMAS, KÉKULÉ, MARIGNAC, MENDELÉIEFF, STAS, STRECKER, THENARD, WELTZIEN, WURTZ et d'autres, venus pour se pro-

noncer sur deux opinions contradictoires concernant les formules chimiques, l'une défendue principalement par BERZELIUS, l'autre par GERHARD. Le congrès était organisé par Weltzien, Wurtz et Kékulé, et ce fut à cette occasion que Marignac offrit la collection de ces préparations à son ami intime Weltzien, lequel occupait alors la chaire de Chimie à l'École Technique. La collection comprenait les composés suivants :

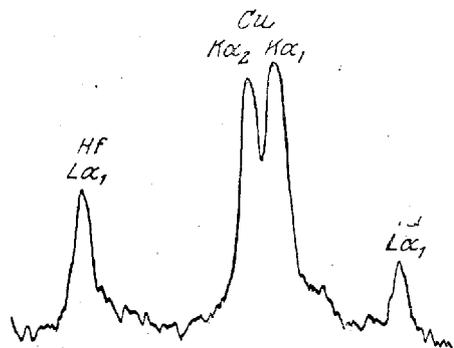


Ces spécimens, tombés entre nos mains, furent convertis en sulfates et calcinés à fond; on en enleva alors, par de l'eau bouillante, ou par de l'acide chlorhydrique, tous leurs constituants, à l'exception de l'oxyde insoluble de zirconium. On mélangea ce dernier à une quantité déterminé d'oxyde de tantale ou d'oxyde de cassiopeium et l'on étudia le mélange au moyen de la spectroscopie des rayons X. Sur la plaque photographique du spectre apparut la raie $L\alpha_1$ correspondant au hafnium, ainsi que la raie $L\alpha_1$, due à l'oxyde de tantale, dont une quantité connue avait été ajoutée au ZrO_2 . De plus, on y rencontrait les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre, puisque l'anticathode contenait ce métal.

Une simple comparaison des raies $L\alpha_1$ du hafnium et du tantale suffit à déterminer la quantité de HfO_2 ; cela peut être fait au moyen du photomètre (voir p. 31). Les courbes obtenues sont représentées dans les figures 28 à 38.

Nous avons, en premier lieu, ajouté l'oxyde de tantale en proportion de 1 p. c. et nous avons ainsi évalué, approximativement, la teneur en hafnium. Passant aux spéci-

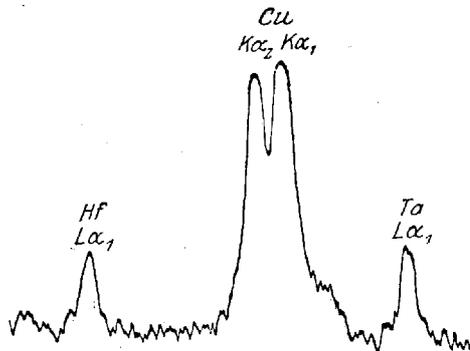
mens ayant une teneur en hafnium relativement grande, tels que ceux tirés de Cd_2ZrF_8 , nous y avons ajouté une



$\text{Cd}_2\text{ZrF}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

Fig. 28. [0,8 % Ta].

dose plus élevée d'oxyde de tantale (2 p. c. par exemple) et nous avons examiné ce nouveau mélange (voir figs. 28

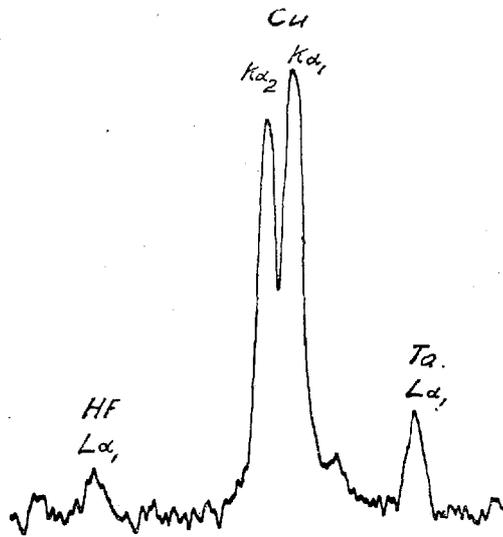


$\text{Cd}_2\text{ZrF}_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

Fig. 29. [2 % Ta].

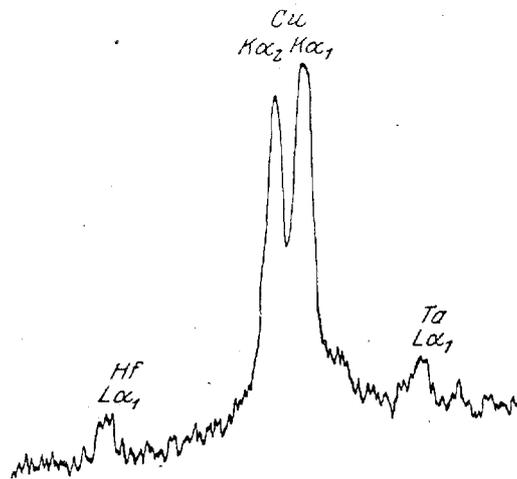
et 29). Quant aux spécimens de faible teneur en hafnium, nous les avons examinés après y avoir ajouté 0,8 p. c. seulement d'oxyde de tantale (voir fig. 30 et 31); tel était, entre autres, le cas du $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_8$.

On pourra constater, ci-après, que c'est le ZrO_2 tiré du composé $Ni_2ZrF_8 + 12H_2O$, qui a fourni la teneur en haf-



$[NH_4]_2ZrF_6$ [Marignac].

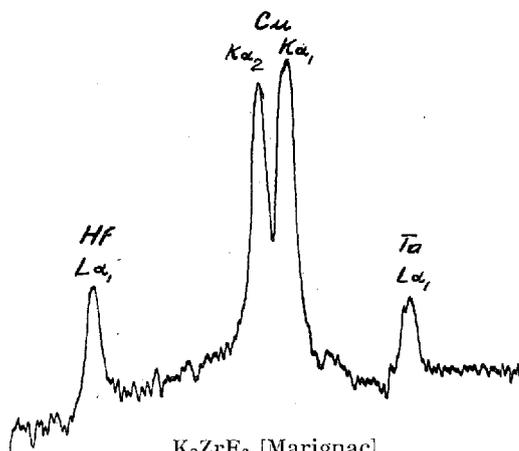
Fig. 30. [0,8 % Ta].



$K_2NiZr_2F_{12} + 8H_2O$ [Marignac].

Fig. 31. [0,8 % Ta].

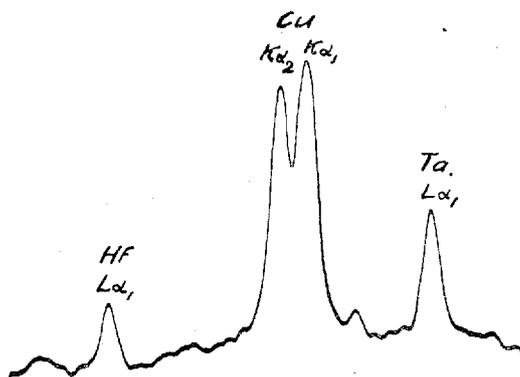
nium la plus élevée et que le spécimen extrait du composé $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ présentait la teneur la plus faible (0,5 p. c.):



K_2ZrF_6 [Marignac].

Fig. 32. [2 % Ta].

En supposant pour le suivant que les matières initiales employées par MARIGNAC aient contenu le hafnium et le

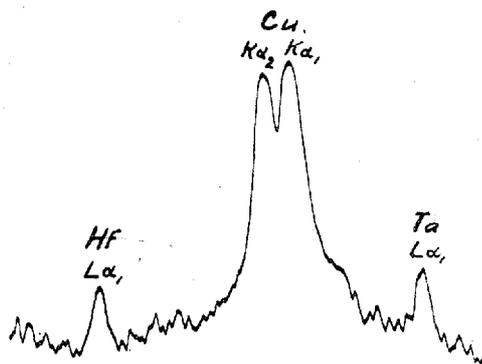


$\text{NiZrF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

Fig. 33. [1 % Ta].

zirconium dans un rapport constant, on dira que les méthodes de préparation qui ont fourni les échantillons les

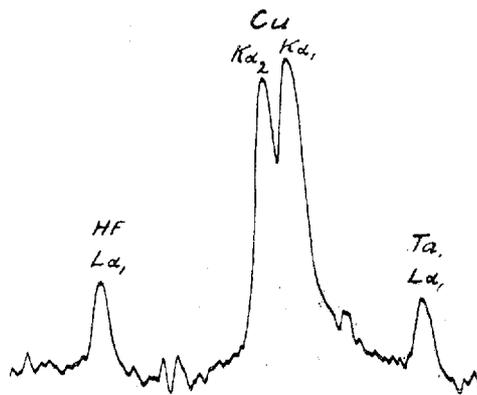
plus dépourvus de hafnium seront les méthodes les plus appropriées pour la séparation. Une comparaison des fig.



$\text{MnZrF}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

Fig. 34. [1 % Ta].

28—38 montre donc immédiatement que la meilleure voie à suivre pour séparer le hafnium du zirconium consiste dans la cristallisation du composé d'ammonium (ou de



$\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 + 12\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

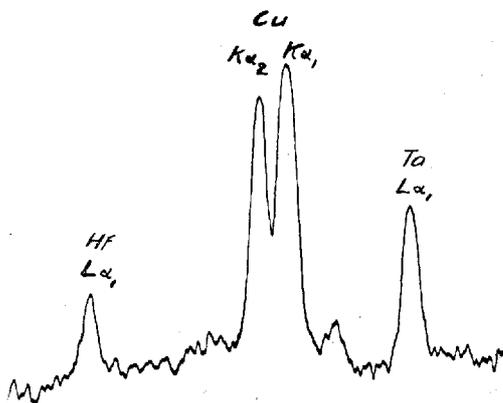
Fig. 35. [1 % Ta].

potassium). Il est intéressant de noter que quelque temps après la découverte du hafnium, nous avons eu l'occasion

TABLEAU I.

Origine du $ZrO_2 + HfO_2$	Pourcentage de HfO_2	Numéro d'ordre de la figure
$Ni_2ZrF_8 + 12H_2O$	2	38
$Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$	2	28 et 29
$ZnZrF_6 + 6H_2O$	$1\frac{1}{2}$	37
$Cu_3Zr_2F_{14} + 16H_2O$	$1\frac{1}{2}$	36
$Cu_2ZrF_8 + 12H_2O$	1	35
$MnZrF_6 + 5H_2O$	1	34
$K_2NiZr_2F_{12} + 8H_2O$	$\frac{1}{2}$	31
$NiZrF_6 + 6H_2O$	$\frac{1}{2}$	33
K_2ZrF_6	$\frac{1}{2}$	32
$(NH_4)_2ZrF_6$	$\frac{1}{4}$	30

de reconnaître que le procédé par cristallisation des fluor-zirconites ammoniques ou potassiques était réellement le meilleur lorsqu'il s'agissait d'effectuer la dite séparation; il nous semble qu'on doit s'en tenir à cette appréciation.

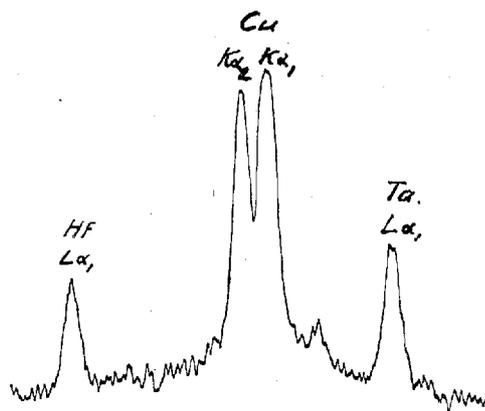


$Cu_3Zr_2F_{14} + 16H_2O$ [Marignac].

Fig. 36. [1 % Ta].

D'une façon analogue, les fig. 28 à 38 montrent qu'en faisant cristalliser les composés $Ni_2ZrF_8 + 12H_2O$ et $Cd_2ZrF_8 + 6H_2O$ on ne sépare pas le hafnium du zirconium

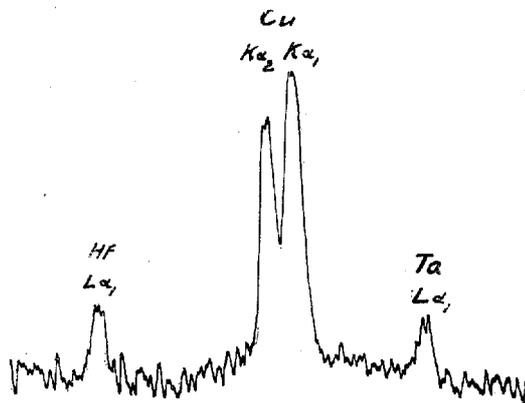
dans une mesure appréciable; une séparation plus complète est obtenue par cristallisation du $\text{Cu}_2\text{ZrF}_8 + 12\text{H}_2\text{O}$



$\text{ZnZrF}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

Fig. 37. [2 % Ta].

ou, encore mieux, du composé potassique, ce qui est entièrement conforme aux résultats que nous avons obtenus.

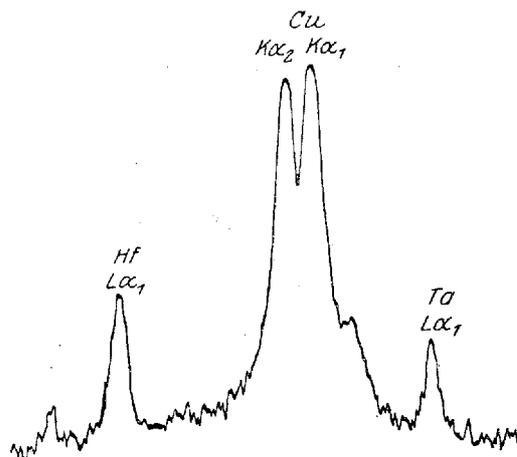


$\text{Ni}_2\text{ZrF}_8 + 12\text{H}_2\text{O}$ [Marignac].

Fig. 38. [2 % Ta].

3. Les oxydes de zirconium de Nordenskjöld et de Lindström.

C'est à la grande obligeance de MM. AMINOFF et BENE-DICKS, professeurs à Stockholm, que nous devons une certaine quantité de ZrO_2 , préparée par NORDENSKJÖLD de l'alvite et une autre extrait de la wöhlerite et de l'eudialite



ZrO_2 de wöhlerite [Lindström].

Fig. 39. [2 % Ta].

par son assistant LINDSTRÖM. L'échantillon de Nordenskjöld contient 5 p. c. de hafnium; ceux de Lindström en contiennent respectivement 3 p. c. et 1,5 p. c. (voir fig. 39).

4. L'oxyde de zirconium de Rammelsberg.

M. MARCKWALD, professeur à Berlin, a bien voulu nous fournir un échantillon d'oxyde de zirconium que RAMMELSBURG avait préparé et défini comme provenant de l'eudialyte; la préparation doit dater de 1844, époque à laquelle fut faite l'analyse de l'eudialyte du Groenland. Le spécimen contient environ 2 p. c. de hafnium.

5. Les zircons de Weibull.

Il était de grand intérêt d'analyser l'échantillon qui nous en a été offert par M. SMITH, professeur à Lund; l'échantillon avait, en effet, servi à WEIBULL pour la détermination du poids atomique du zirconium. WEIBULL avait tiré ses échantillons de zircons d'origines diverses,

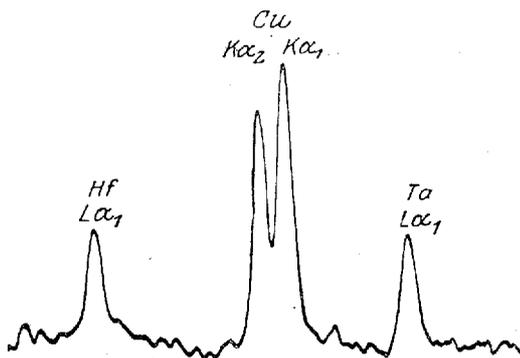
ZrO₂ de zircon [Weibull].

Fig. 40. [2 % Ta].

la substance étudiée ayant été purifiée par cristallisation du sulfate.¹ Puisque ce procédé ne comporte pas, en réalité, une séparation du hafnium et du zirconium, il sera permis d'en conclure que, dans le spécimen en question, le rapport $\frac{Hf}{Zr}$ conservait la valeur qu'il avait eu dans le minéral primitif. En accord avec cette déduction, nous avons trouvé, dans la préparation de Weibull, une teneur en hafnium légèrement inférieure à 2 p. c. (voir fig. 40).

¹ D'après les renseignements que le regretté professeur WEIBULL a fourni à l'auteur.

6. Les échantillons d'Auer von Welsbach.

Nous avons eu l'occasion d'étudier une collection de spécimens que nous devons à l'obligeance de M. AUER VON WELSBACH. M. Auer, qui s'était occupé de la recherche de nouveaux éléments pouvant exister dans le zirconium, a soumis quelques unes de ces échantillons à des traitements particulièrement laborieux, s'étendant sur une période de plusieurs années; les composés du zirconium qu'il a extraits de la fergusonite et de l'euxénite accusèrent une teneur en hafnium de 3 p. c. Quant à ses autres spécimens, ils contenaient tous au moins 0,5 p. c. de hafnium, la teneur moyenne étant de 1 p. c.

7. Les échantillons de Venable et Bell.

Déjà en 1898, VENABLE a déterminé le poids atomique de zirconium par l'analyse du composé $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. 19 années plus tard, VENABLE et BELL ont repris la détermination du poids atomique, en étudiant le composé volatil $ZrCl_4$. La transformation en ZrO_2 donna une valeur moyenne de 92,1 et celle en chlorure d'argent une valeur moyenne 91,70 pour le poids atomique du zirconium. Les écarts entre les valeurs obtenues dans les différentes expériences excédaient les limites permises; mais on n'avait pour le moment aucune explication satisfaisante. Quand le hafnium fut découvert, on imagina que les fluctuations pourraient provenir des différences de la teneur en hafnium. Grâce à l'amabilité de M. VENABLE, nous avons, par la méthode des rayons X, pu étudier trois différentes fractions, employées par VENABLE et BELL; le résultat confirmait entièrement l'hypothèse envisagée: le contenu de hafnium dans trois préparations se trouva: 1 p. c.,

0,95 p. c. et 0,7 p. c. Tenant compte de cette teneur en HfO_2 , VENABLE et BELL¹ trouvent pour le poids atomique du zirconium les valeurs 91,36 et 91,26 respectives aux méthodes du ZrO_2 et du AgCl .

8. Les préparations de Hönigschmid.

Des deux échantillons qui nous ont été transmis par le professeur HÖNIGSCHMID, l'un contenait 0,5 p. c. de hafnium; l'autre, ayant subi une épuration plus complète par le procédé du fluorure double, se présenta comme pratiquement dépourvu de hafnium (moins de 0,02 p. c.). On arrive, dans le premier cas, au poids atomique 91,56 ou, déduction faite du hafnium contenu, à 91,3; dans le second cas, on obtient 91,25.²

¹ J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1833, 1924 M. VENABLE a fait savoir, récemment, que de nouveaux calculs du poids atomique du zirconium l'ont conduit à la valeur 91,3.

² HÖNIGSCHMID, ZINTL und GONZÀLES. Z. anorg. Chemie **139**, 293, 1924.

CHAPITRE VIII.

La découverte du zirconium et les recherches faites antérieurement, en vue de découvrir des éléments nouveaux dans les minéraux de zirconium.

1. La découverte du zirconium par Klaproth.

C'est en 1789, dans la *Naturkunde*¹ de Berlin, que fut publiée la première communication du minéralogiste KLAPROTH², concernant sa découverte du zirconium. L'auteur dit: » Parmi les pierres précieuses brutes de Ceylan, nous rencontrons une qui se distingue des autres par sa couleur vert-pâle, aux reflets jaunâtres ou rougeâtres, entremêlée de teintes sales, caractéristiques du » noir de fumée«; cette pierre est surtout remarquable par son poids spécifique que j'ai trouvé égal à 4,615, par rapport à celui de l'eau.³

» A ma connaissance, ROMÉ DE L'ISLE a été le premier à citer cette pierre précieuse, qu'il désignait sous le nom de Jargon de Ceylan et dont il évaluait la densité à 4,416. Les autres auteurs, qui en font mention, la rangent tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre des groupes suivants: saphir, topaze, rubis, diamant, hyacinthe. M. B.-C.-R. WERNER

¹ Cf. Ann. chim. phys. (1), 6, 1, 1789.

² M. H. KLAPROTH, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper, Berlin 1795.

³ Depuis, j'ai constaté que les échantillons n'avaient pas tous le même poids spécifique; toutefois, je n'en ai point rencontré qui l'aient au dessous de 4,530.

donne à cette pierre le nom de zircon et lui fait dans son système de minéraux une place spéciale, immédiatement après le diamant et le chrysobéryl.

»Les données ci-dessus, concernant les propriétés et les affinités des terres de zirconium, autorisent à supposer qu'il s'agit d'une terre simple, indépendante des autres et demeurée inconnue jusqu'à ce jour; je lui attribue le nom de terre zirconienne (Terra circonia), jusqu'à ce que l'on parvienne à la rencontrer peut-être dans des roches d'une autre espèce et lui découvrir des propriétés nouvelles, grâce auxquelles on pourra attribuer à cette terre un nom plus approprié.

En attendant, je conserve l'espoir que les expériences, auxquelles je viens de faire allusion, sauront attirer l'attention qu'elles méritent, et qu'ainsi il se trouvera, un jour, un maître dans l'art des analyses chimiques — ou même plusieurs — pour reprendre cette étude du zirconium, et pour confirmer, ou pour corriger, par ses propres expériences, les résultats des miennes.«

Quelques années plus tard, les résultats obtenus par KLAPROTH furent confirmés par GUYTON DE MORVEAU¹, VAUQUELIN², TROMMSDORFF³ et, enfin, par BERZELIUS⁴, lequel a posé les bases de la chimie du zirconium.

2. Le „Norium“.

SVANBERG⁵ fut le premier à soupçonner, en 1845, la présence, dans les minéraux zirconiens, d'un élément analogue au zirconium.⁵ Ayant remarqué que les zircons des environs de Stockholm avaient un poids spécifique et une

¹ Ann. chim. phys. **21**, 72, 1797.

² Ann. chim. phys. **22**, 179, 1797.

³ Ann. chim. phys. **29**, 223, 1798.

⁴ Afhandl. Fys. Kemi **5**, 86, 1818, etc.

⁵ Ann. phys. **65**, 317, 1845.

dureté notablement moindres que les zircons d'autre provenance, et que, d'ailleurs, les terres zirconiennes préparées en partant de ces minéraux particuliers, se comportaient, durant les expériences, d'une façon complètement distincte, il étendit ses recherches aux zircons norvégiens ainsi qu'à l'eudialyte et proposa de désigner par »terre de Nor« la terre dont il entrevoyait la découverte.

Quand on lit le très intéressant article de SVANBERG¹, ou quand on parcourt le résumé qui en a été publié dans les *Annalen der Physik*, on a, à chaque instant, l'impression que SVANBERG avait déjà découvert le hafnium. Quelques-uns parmi les faits qu'il a observés concordent, en effet, entièrement avec les constatations que nous faisons aujourd'hui; par exemple, les différences observées entre les températures de décomposition des sulfates. Par contre, certaines affirmations de SVANBERG démontrent que sa prétendue découverte d'un élément nouveau dans la zircone était basée sur une erreur. C'est ainsi que SVANBERG dit que la précipitation fractionnée par l'acide oxalique, fournit des fractions de poids équivalents très variés; que les sulfates des terres comparées cristallisent d'une manière très différente, au point de vue de durée du processus et de la forme des cristaux; que les deux terres forment avec les terres alcalines des sels doubles d'aspect différent, etc. Sans sortir du groupe des zircons provenant de Sibérie, de Norvège, de Ceylan, ou d'autres contrées, il a trouvé, par le procédé des sulfates, des poids atomiques variants jusqu'à 30 p. c. Il n'est guère possible d'attribuer des écarts aussi grands à des différences de teneur en hafnium: ces écarts sont dus, sans aucun doute, à la présence d'impuretés dans le zirconium étudié, ou bien à la méthode peu sûre

¹ Svenska Vetenskaps Akad. Förhandlingar (1845 n^o 3, p. 34).

que l'on avait adoptée pour déterminer le poids atomique. Voici le résumé de l'article de SVANBERG :

» Les poids atomiques ont été déterminés en supposant que toutes les terres recueillies étaient composées suivant la formule \bar{R} ; on a trouvé, ainsi, des valeurs comprises entre 938 et 1320; pour quelques unes de ces terres, les poids atomiques se maintenaient entre les limites plus restreintes 1100 et 1150, tout en présentant, parfois, de légers écarts.

» Le poids atomique 1140 de la » terre zirconienne «, déduit de déterminations antérieures, se trouve, apparemment, au milieu entre les nouvelles valeurs extrêmes. On peut donc en conclure que l'ancienne terre zirconienne était composée d'atomes appartenant — en nombre égal — aux terres que l'on obtient aujourd'hui dans un état de pureté plus grande. M. SVANBERG n'est pas de cet avis, bien qu'il n'ait pas étudié la question dans tous ses détails; il avoue de ne pas avoir décelé encore des différences qualitatives suffisamment marquées qui pourraient servir de base à un procédé analytique de séparation applicable aux différentes terres; le nombre de celles-ci est, certainement, supérieur à deux.

» Bien qu'on soit parvenu, par exemple, à faire voir que l'oxalate de l'une des terres est moins soluble dans les acides que l'oxalate de l'autre terre, et bien qu'on ait prouvé que les composés chlorés du radical de l'une sont — eux aussi — moins solubles dans l'acide chlorhydrique que ne le sont ceux du radical appartenant à l'autre, de pareilles constatations ne nous conduisent pas à une méthode de séparation nous permettant d'affranchir complètement une de ces terres de la présence de l'autre. En outre, il a été établi que du sel de l'acide sulfurique formé par une des terres considérées, il se dégage une quantité

d'acide sulfurique bien plus grande que du sel formé par l'autre et que le sel issu de la première terre cristallise bien plus facilement. Ajoutez à cela que ces terres diffèrent par la réaction qu'elles donnent avec les carbonates alcalins. D'autre part, quand, après l'évaporation de l'acide sulfurique, qui était contenu dans ces sels en vertu d'un mélange mécanique, on vient à élever la température, le sel d'une des terres en question perd, en partie, son acide sulfurique et ne subsiste plus qu'à l'état de sel basique bien défini, tandis que le sel de l'autre terre, placé dans des conditions identiques, se comporte d'une façon complètement différente. Enfin, si l'on compare entre eux les chlorures des radicaux des différentes terres et si on les compare ensuite, aux chlorures doubles avec les radicaux alcalins, on s'aperçoit que ces différents sels témoignent des propriétés très distinctes. Il nous semble que nous disposons maintenant d'un ensemble de preuves établissant que le nom générique de »terre zirconienne« cachait, en réalité, les différentes terres dont il est question ici et que l'on n'était point parvenu à séparer nettement.»

Sept ans plus tard, SJÖGREN¹ a cru avoir retrouvé dans le minéral catapléite qu'il étudiait alors, le »norium« de Svanberg. D'après SJÖGREN, le norium se distinguerait du zirconium par les propriétés suivantes: 1° le poids spécifique du norium est de 5,5, tandis que celui de la terre zirconienne ne serait que de 4,3; 2° le norium est précipité par le ferrocyanure de potassium; 3° le norium est facilement dissout dans un excès d'acide oxalique et formerait, avec l'oxalate d'ammonium, un sel double, très soluble. SJÖGREN était mal inspiré en cherchant dans la catapléite un élément nouveau: la catapléite est, parmi

¹ Pogg. Ann. 3, 465, 1852.

les minéraux que nous avons étudiés, un de ceux dont la teneur en hafnium, comparée à la teneur en zirconium, est la plus faible.

BERLIN¹, HERMANN², KNOP et MARIGNAC³ ont prouvé, depuis, l'identité du norium et du zirconium. Les trois premiers se sont bornés essentiellement à montrer que les indications de SJÖGREN ne résistaient pas à la critique; quant à MARIGNAC, il s'était proposé, dans son vaste travail sur les fluorzirconates⁴ (mentionné ci-dessus), de rechercher, entre autres, si le zirconium se laissait scinder.

3. Les recherches de Marignac.

Les notes de MARIGNAC, publiées en 1860 dans les *Annales de Chimie et de Physique*, concernent des recherches des plus importantes dans le domaine de la chimie du zirconium, et l'on peut dire que ces mémoires comptent parmi les plus beaux travaux consacrés à la chimie inorganique en général. MARIGNAC s'était proposé d'étudier l'isomorphisme des composés du silicium, du titane et du zirconium. Il avait reconnu que ce sont les fluorzirconates⁴ qui se prêtent le mieux à ce genre d'études; l'expérience acquise dans la chimie du zirconium durant ces dernières 64 années, n'a fait que confirmer pleinement son avis. Les recherches de MARIGNAC sont, pour nous, du plus haut intérêt, d'abord parce que la voie suivie par ce

¹ Journ. prakt. Chem. **58**, 145, 1853.

² Journ. prakt. Chem. **97**, 321, 1866.

³ Ann. chim. phys. **60**, 257, 1860.

⁴ BERZELIUS avait déjà préparé des fluortitanates et fluorzirconates dont il signalait les excellentes qualités; à MARIGNAC revient l'honneur d'avoir, au cours d'une série de recherches magistrales, préparé et décrit les fluorures doubles de la plupart des éléments appartenant à la quatrième colonne du système périodique.

savant est la même que celle qui nous a conduit à la séparation du hafnium, ensuite parce que, en possession des préparations originales de Marignac, nous pouvons répondre aujourd'hui, aux questions suivantes: quelle a été la teneur initiale en hafnium des préparations de Marignac? quelle modification a subi cette quantité initiale de hafnium par les opérations réalisées par Marignac? pourquoi Marignac n'a-t-il pas pu constater la présence du hafnium dans les échantillons qu'il a étudiés?

Voici ce que dit MARIGNAC:

» On sait que M. Svanberg a annoncé que la zircone était un mélange de trois oxydes métalliques distincts, mais ce résultat n'a été confirmé par aucun autre chimiste. Ceux même qui ont essayé de suivre les méthodes de séparation indiquées par ce savant, comme M. Berlin, n'ont point réussi et ont signalé la cause probable de l'erreur qu'aurait commise M. Svanberg. Mon attention a dû néanmoins se porter sur une question aussi importante. Mais rien, dans mes expériences, ne m'a paru justifier l'idée que la zircone ne fût pas un principe unique et parfaitement homogène. J'ai eu le soin, en opérant sur une portion assez considérable de zircon, de faire passer la totalité de la zircone à l'état de fluorzirconate de potasse, et j'ai constaté que sa solubilité et sa cristallisation demeuraient les mêmes, du commencement à la fin.

» Les zircons que j'ai employés pour ce travail étaient extrêmement purs, à peine colorés; c'étaient des pierres qui avaient jadis un certain emploi dans la bijouterie et dans l'horlogerie, mais qui sont maintenant presque hors d'usage. J'ignore de quelle localité ces zircons provenaient, mais il me paraît probable que c'était de Ceylan. Ils ne renfermaient qu'une trace de fer.«

Les zircons incolores, comme ceux dont parle MARIGNAC renfermeraient, d'après nos expériences, environ 2 p. c. de hafnium, et ce chiffre concorde bien avec la teneur de 2 p. c. en hafnium¹ que nous avons trouvée dans le fluorure double, le plus riche en hafnium parmi ceux qu'a traités MARIGNAC, à savoir le fluorzirconate de nickel (voir p. 124); dans le K_2ZrF_6 de MARIGNAC nous avons trouvé 0,5 p. c. de hafnium (voir p. 122). Le K_2ZrF_6 obtenu directement par MARIGNAC, contenait 2 p. c. dans le cas le plus favorable, tandis que le sel ayant subi plusieurs cristallisations successives n'en contenait qu'environ 0,5 p. c. MARIGNAC compara les solubilités de ces deux dernières préparations, et n'apercevant pas de différence, conclut que le zirconium n'était pas mélangé à un élément qui lui ressemblerait. Étant donné la grande différence des poids moléculaires du zirconium et du hafnium, et considérant la différence qui existe entre les solubilités moléculaires du K_2ZrF_6 et du K_2HfF_6 , on doit admettre que la présence de 1 p. c. de hafnium dans le zirconium correspondrait à une différence de solubilité de 0,7 p. c., évaluée d'après le poids du sel présent dans la solution, comme le faisait MARIGNAC. Lors même que celui-ci se serait servi d'une matière initiale à 2 p. c. de hafnium et serait parvenu, après cristallisation, à une substance contenant 0,5 p. c. de hafnium, la différence qu'il aurait trouvée entre solubilités respectives ne dépasserait pas 1 p. c. Les solubilités qu'indique cet auteur ne prétendent qu'à une précision de 1,4 p. c.; au surplus, le coefficient de température, qui était fort élevé et atteignait 5 p. c. par degré, a dû avoir une influence fâcheuse sur la précision des résultats. En entre-

¹ Par pourcentages de hafnium on entend les pourcentages de HfO_2 contenu dans $ZrO_2 + HfO_2$.

prenant ses expériences, MARIGNAC supposait que dans le cas où le zirconium renfermerait un autre élément, le fluo-
 rure double de ce dernier aurait une solubilité très diffé-
 rente de celle du fluorure de zirconium. Il n'a pas dû pré-
 voir la grande similitude existant entre le zirconium et le
 hafnium. Toutefois, la méthode que MARIGNAC a suivie dans
 la recherche d'un élément éventuellement contenu dans le
 zirconium, était bien une de celles qui présentaient les plus
 grandes chances de réussir, à une époque où la spectroscopie
 des rayons X n'existait point. Le choix de cette méthode
 témoinne, de sa part, d'une intuition géniale.

Les poids atomique du zirconium déterminé
 par Marignac.

En calculant le poids atomique d'après les rapports
 $K_2ZrF_6 : K_2SO_4$ etc., MARIGNAC obtient les valeurs suivantes :

$K_2ZrF_6 : K_2SO_4$	Poids atomique (Zr) =	90,03
$K_2ZrF_6 : ZrO_2$	» » »	= 91,54
$K_2SO_4 : ZrO_2$	» » »	= 90,63

On devra réduire d'environ 0,3 ces résultats, si l'on veut
 tenir compte de la présence de 0,5 p. c. de hafnium
 dans la substance dont MARIGNAC s'était servi. HÖNIG-
 SCHMIDT a trouvé récemment 91,25 comme valeur exacte
 du poids atomique du zirconium.¹ On arrive ainsi à la
 conclusion que la méthode suivie par MARIGNAC, de même
 que les méthodes par le sulfate ou l'oxychlorure dont se
 sont servis différents savants, conduit à des valeurs trop
 faibles; heureusement, dans le cas de MARIGNAC, et dans

¹ HÖNIGSCHMID, ZINTL und GONZÁLEZ, Z. anorg. Chemie **139**, 293, 1924.
 La préparation, étudié par HÖNIGSCHMID et ces collaborateurs avait été
 débarrassée du hafnium par nous.

plusieurs autres cas, la présence du hafnium dans la substance étudiée compensait partiellement l'erreur.

4. Les mesures de densité faites par Nordenskjöld.

On aurait pu également découvrir le hafnium en comparant, entre eux, les poids spécifiques du ZrO_2 tiré et isolé de minéraux différents. On a souvent comparé les poids spécifiques de divers zircons¹, mais la présence d'impuretés constitue, sous ce rapport, une gêne importante. NORDENSKJÖLD² effectua la comparaison des densités du ZrO_2 isolé de minéraux divers. Ses recherches avaient, à nos yeux, un intérêt tout particulier, du moment que nous possédions des oxydes de zirconium que NORDENSKJÖLD avait obtenus en partant de l'alvite et que son assistant tira de la wœhlerite et de l'eudialite. Ces substances, que nous avons actuellement à notre disposition étaient si impures qu'on ne pouvait pas déterminer leur teneur en hafnium par une mesure de densité; elle se prêtaient bien, cependant, à l'analyse des rayons X où la présence de quelques impuretés n'a pas d'importance (voir p. 82). Malheureusement, quand Nordenskjöld a comparé les densités des ZrO_2 , il a pris des preuves extraites de la catapléite, de la zircone (d'Espouilly) et de l'eudialyte, — minéraux qui ont, à peu près, la même teneur en hafnium — mais il n'a pas songé à mesurer la densité des échantillons extraits de l'alvite.

¹ R. KOCKLIN (Min. und petrographische Mitt. **22**, 368, 1903) a déterminé le poids spécifique de 60 zircons; les valeurs obtenues sont comprises entre 4,00 et 4,75. A. PIUTTI, Rend. R. Accad. di Napoli, **38**, 1, 1909. Les valeurs obtenues par ce savant sont comprises entre 4,048 et 4,740. Voir aussi S. STEVANOVIC, Zs. für Kristallographie **37**, 247, 1903.

² Ann. d. Phys. **114**, 626, 1861.

5. L'imperfection des méthodes antérieurement appliquées à la détermination du poids atomique du zirconium.

Une troisième méthode, qui aurait pu conduire également à la découverte du hafnium, consisterait dans la détermination du poids atomique d'échantillons de zirconium provenant de sources diverses. Des déterminations de ce genre ont déjà été faites par plusieurs. On peut dire que si un élément, ayant un poids atomique double de celui du zirconium (son associé) n'a pu être découvert, c'est que les méthodes de détermination du poids atomique n'étaient point exactes.

Une seule détermination a été conduite suivant les principes modernes: celle faite par VENABLE et BELL. Ceux-ci pesèrent du $ZrCl_4$ distillé et déterminèrent le rapport $ZrCl_4 : 4 Ag$.¹ La valeur ainsi obtenue était supérieure à toutes les valeurs antérieurement trouvées. En ce seul cas la méthode résiste à la critique, mais la valeur trouvée pour le poids atomique du zirconium est forcément quelque peu élevée, à cause de la présence du hafnium dans les substances étudiées. Les méthodes anciennes avaient donné des valeurs trop faibles, mais la présence du hafnium compensait, en grande partie, l'erreur commise. Si VENABLE et BELL n'ont pas pu trouver le hafnium, bien qu'ayant suivi la méthode correcte, c'est parce qu'ils se servaient constamment de la même matière initiale. D'autres savants, tels que HERMANN², WEIBULL³ et HAUSER⁴

¹ Tout récemment, HÖNIGSCHMID, ZINTL et GONZÁLEZ (Z. anorg. Chem. **139**, 293, 1924) ont déterminé le poids atomique du zirconium au moyen du rapport $ZrBr_4/4 Ag$.

² (J. prakt. Chemie **31**, 75, 1844). HERMANN a pu démontrer la présence du zirconium dans le malacon; mais il ne profita pas de l'occasion pour déterminer le poids atomique de ce zirconium, relativement riche en hafnium.

³ M. WEIBULL, Acta Univ. Lundensis **18**, 29, 1884.

⁴ O. HAUSER et F. WIRTH, Ber. d. d. Chem. Ges. **43**, 1810, 1910.

ont étudié des zircons d'origines divers, mais les méthodes, dont ils s'étaient servis pour déterminer le poids atomique, étaient peu sûres. Dans son étude sur le zirconium, WEIBULL dit expressément qu'ayant obtenu avec des zircons de provenances diverses la même valeur pour le poids atomique, il fut convaincu que l'on ne pourra tirer des terres zirconiennes ni la »terre de Nor«, ni aucune autre terre nouvelle. Les recherches de WEIBULL ne portaient que sur les zircons; par contre, un autre savant spécialisé dans la chimie du zirconium, HAUSER, se proposa de séparer cet élément des minéraux les plus divers et de déterminer les poids atomiques des différents échantillons par la méthode des sulfates, déjà adoptée par BERZELIUS. L'emploi de cette méthode, peu sûre, a causé l'échec de HAUSER dans la question de la découverte du hafnium. Voici la liste des minéraux qu'il a étudiés:

Zircon (Minsk), zircon (Caroline), wöhlérite (Lövö), uhligite (Njarasa), eudialite (Kola), basalte (Unkel sur Rhin), écolithe-syénite (New-Jersey), chalcolithé-syénite (Powzac), sodalithe-syénite (Kangerdluarsuk), catapléite (Langesund), mosandrite (Barkewik), terres zirconiennes (Sao Paolo).

Les valeurs obtenues par HAUSER pour les poids atomiques présentent des écarts maximum de 3 p. c.¹ Vu l'inexactitude de la méthode employée, on pourra attribuer ces écarts plutôt à des fautes d'analyse qu'à des fluctuations dans la teneur en hafnium.

D'autres chimistes, ayant eu à s'occuper de la question, avaient trouvé les valeurs suivantes:

¹ HAUSER et WIRTH ont, en outre, soumis leurs échantillons à une hydrolyse fractionnée, d'après la réaction $Zr(SO_4)_2 + aq = 4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$; celle-ci n'entraîne, pourtant, qu'une légère modification du rapport Zr/Hf (comp. p. 110).

Auteur	Rapport	Poids atomique	Origine du zirconium étudié	Pourcentage de HfO ₂ dans l'oxyde du zirconium employée
Berzelius	Zr(SO ₄) ₂ :ZrO ₂	89,46	Hyacinthe	2 (?)
Weibull	»	89,54	Zircons d'origines divers	2
Bailey	»	90,65	Zircons de la Caroline du Nord	6 (??)
Weibull	Zr(SeO ₄) ₂ :ZrO ₂ . . .	90,79	Zircons d'origines divers	2
Marignac	K ₂ ZrF ₆ :K ₂ SO ₄	90,03	Zircons presque incolores (Ceylan?)	1/2
Marignac	K ₂ ZrF ₆ :ZrO ₂	91,54	»	1/2
Marignac	K ₂ SO ₄ :ZrO ₂	90,68	»	1/2
Hermann	ZrOCl ₂ :ZrO ₂	89,98	Zircons des monts Ilmen et de Ceylan ¹	1 (?) 3 (?)
Venable	ZrOCl ₂ ·3K ₂ O:ZrO ₂	90,81		1
Hermann	ZrCl ₄ :Ag(?)	88,64	Zircon des monts Ilmen	1 (?)
Venable	ZrCl ₄ :Ag(?)	91,76	Zircons de la terre monazite	1

Nous avons examiné les échantillons étudiés par MARIGNAC, WEIBULL et VENABLE (voir p. 126). Ils ont une teneur en hafnium de 0,5 à 2 p. c. Quant aux autres préparations obtenues d'autres zircons, il est très probable qu'elles renferment 1 à 6 p. c. de hafnium.¹

La publication par HOFMANN et PRANDTL², concernant leur découverte d'une terre nouvelle («terre euxénienne»), apparentée au zirconium et obtenue de l'euxénite, incita HAUSER à entreprendre des recherches à son tour. Selon Hofmann et Prandtl, la terre euxénienne aurait un poids

¹ Étant donné qu'un des procédés de séparation les plus efficaces est celui qui consiste dans la séparation du K₂ZrF₆ — le hafnium se concentrant en partie dans l'eau mère —, il nous semble très probable que les substances dont s'étaient servis Berzelius, Bailey et Hermann aient contenu plus de hafnium que la substance étudiée par Marignac.

² Ber. d. chem. Ges. **34**, 1064, 1901.

équivalent plus élevé que la terre zirconienne. Comme les réactions chimiques, auxquelles elle donne lieu, diffèrent essentiellement de celles qui caractérisent le zirconium, et comme on peut la séparer facilement de ce dernier — par exemple, en la faisant précipiter par le $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — il ne nous semble guère admissible que cette terre puisse être identifiée au hafnium.

D'après nos essais, le zirconium, isolé de l'euxénite, renferme environ 3 p. c. de hafnium. La teneur en zirconium de l'euxénite est minime; le plus souvent, l'analyse chimique est pratiquement impuissante à déceler le zirconium, probablement à cause de la présence, en quantités considérables, de tantale, de niobium et d'autres éléments qui gênent l'identification de l'élément cherché.

6. Nipponium, jargonium etc.

Quelques années plus tard, OGAWA¹ crut avoir trouvé, dans la thorianite, le silicate d'un élément nouveau, le nipponium. M. R.-B. MOORE, chimiste principal du Bureau des Mines à Washington, a eu l'extrême obligeance de nous adresser quelques-uns des cristaux de silicate de nipponium obtenus par Ogawa. Ces cristaux se composaient, essentiellement, de silicate de zirconium ayant une teneur de 2 p. c. en hafnium.

Au cours de la seconde moitié du XIX^e siècle, plusieurs auteurs avaient déjà cru découvrir dans les minéraux zirconiens une terre nouvelle. Leurs conclusions se basaient sur des observations dont on ne tarda pas à reconnaître l'inexactitude et qui n'ont, d'ailleurs, aucun rapport avec la présence du hafnium dans ces minéraux. C'est ainsi que NYLANDER, se basant sur une détermination du poids ato-

¹ Chem. News, 98, 261, 1908.

mique effectuée sur plusieurs fractions, trouva dans l'eucolite, à côté du zirconium, une autre terre, d'un poids atomique moins élevé. SORBY¹ eut l'occasion d'observer un spectre d'absorption dans du zircon provenant de l'île de Ceylan; tout d'abord, le spectre lui sembla nouveau, mais il ne tarda pas à reconnaître que le »jargonium«, ce prétendu nouvel élément auquel le spectre était dû, était identique à l'uranium. En attendant, FORBES² avait cru pouvoir séparer le jargonium du zirconium, en se basant sur la solubilité plus grande de son chlorure dans l'acide chlorhydrique concentré³; enfin CHURCH⁴ annonçait la découverte du »nigrium« en partant, lui aussi, d'observations spectroscopiques.

La comparaison des spectres lumineux de zirconiums d'origines différents aurait pu, également, amener la découverte du hafnium. Cependant, si l'on songe que même dans les préparations de zirconium dont la teneur en hafnium atteint 10 p. c. — celles, par exemple, qui ont été isolées de l'alvite — les raies les plus fortes du hafnium sont encore bien plus faibles que les raies, si intenses, du zirconium, on ne saurait nier que la découverte, par voie optique, d'un élément nouveau, associé au zirconium, serait hérissée de difficultés. Aussi bien, HAUSER, après avoir étudié les spectres lumineux de 12 échantillons de zirconium, préparés en partant de minéraux différents, ne découvrit aucune raie pouvant être attribuée à un élément nouveau.

¹ Chem. News, 19, 121, 1869.

² Chem. News, 19, 277, 1869.

³ Récemment T. J. WALKER a repris la discussion de l'identité du hafnium et du jargonium (*Nature*, 172, 831, 1923).

⁴ Chem. News, 19, 121, 1869.

7. La recherche de l'élément 72.

Les réflexions faites ci-dessus au sujet de la nature complexe du zirconium étaient suggérées par l'expérience, et ne dépendaient point de considérations théoriques. Les cas sont rares où le chimiste, livré à la recherche d'un homologue du zirconium, se soit laissé inspirer par les prévisions de la théorie. Dans la plupart des systèmes périodiques proposés, la place du hafnium est occupée par le cérium. C'est probablement pour cette raison que l'on a accordé jusqu'ici peu d'attention aux arguments théoriques qui pourraient militer en faveur de l'existence d'un élément parent au zirconium. JULIUS THOMSEN¹, admettait explicitement l'existence d'un homologue supérieur du zirconium, situé entre les terres rares et le tantale. Plus tard, KIRCHHOFF², ainsi que BURY³, assignèrent à l'élément manquant la place d'un homologue du zirconium; KING⁴ fit remarquer, de son côté, qu'il était peu probable que le celtium d'Urbain fût l'élément cherché, caractérisé par le nombre atomique 72. La preuve décisive de ce que l'élément cherché devait être, nécessairement, similaire au zirconium fut fournie, en premier lieu, par la théorie de BOHR, discutée en détail à la page 9.

Les recherches faites à l'institut de M. SIEGBAHN établirent que les deux constituants de l'ytterbium de Marignac avaient respectivement les nombres atomiques 70 et 71, et que l'élément 72 faisait partie des éléments qui restaient à trouver. A défaut d'autres indications théoriques, il devait paraître naturel de chercher l'élément inconnu parmi les

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem. **9**, 190, 1895.

² Zeitschr. f. phys. Chem. **94**, 259, 1920.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1602, 1921.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 323, 1922; *Nature*, **112**, 9, 1923.

terres rares, et de prévoir l'existence d'un troisième constituant de l'ytterbium, suivant l'hypothèse d'AUER VON WELSBACH¹, dont les tentatives pour découvrir ce troisième constituant n'avaient, cependant, pas abouti. De son côté, URBAIN croyait l'avoir découvert et l'a nommé « celtium ». Après la découverte du hafnium, il a été établi que le celtium, découvert en 1911, n'était que du 71 concentré².

Les éléments correspondants des 4^e et 5^e groupes horizontaux présentent, entre eux, une grande similitude, laquelle atteint son maximum pour le couple zirconium-

¹ Voir SPENCER, *The metals of the rare earth*. London 1919, p. 10.

² M. URBAIN en convient, mais, se basant sur la recherche spectroscopique des rayons X, réalisée en 1922 par M. Dauvillier, il estime que sa préparation renfermait une trace de hafnium ($1/10000^e$ environ, d'après la dernière communication de Dauvillier) et exprime le souhait tardif — alors que notre découverte avait déjà été rendue publique — que l'on donne le nom de « celtium » à cette impureté. Nous avons vu, à la page 76, que ni la position, ni l'intensité des raies de Dauvillier n'autorisent à tirer des conclusions définitives, relatives à la présence de l'élément 72 dans l'échantillon d'Urbain. Nous avons montré, en outre, que la prétendue absence complète de zirconium (URBAIN et DAUVILLIER, *Nature*, **38**, 219, 1923) dans l'échantillon excluait nécessairement la présence du hafnium. Supposons, cependant, que nos arguments ne soient pas assez décisifs et admettons, pour l'instant, que la préparation d'Urbain ait contenu, à titre d'impureté, 0,01 p. c. de hafnium; enfin, qu'Urbain ait réussi, — inconsciemment et accidentellement, — à séparer le zirconium du hafnium, bien que cette séparation constituait un des problèmes les plus ardues de la chimie inorganique, alors il faut se demander si la constatation de la présence d'une pareille impureté peut être considérée comme la découverte d'un élément. Il est certain que si l'on venait à reprendre la recherche d'URBAIN, en débarrassant les terres rares de toute trace de zirconium, on pourrait chercher en vain le hafnium dans la préparation ainsi obtenue. A la question ci-dessus, il ne nous est donc pas possible de répondre autrement qu'en citant les paroles de PANETH (*Ergebnisse der Naturwissenschaften* t. 2, p. 163, 1923): » L'observation, dans une région prévue par la théorie, ou dans son voisinage immédiat, de deux raies X extrêmement faibles, attribuées, à tort, à une terre rare non existante, n'enrichirait en rien nos connaissances d'histoire naturelle; elle constituerait plutôt une entrave à toute recherche de l'élément 72, que l'on voudrait entreprendre en dehors du groupe des terres rares.«

hafnium. Cette grande similitude, et, d'autre part, les difficultés inhérentes à la chimie du zirconium, firent que la nature complexe du dit élément n'a pu être découverte plus tôt. Les recherches de MOSELEY avait montré, qu'en dehors de cinq autres éléments, l'élément 72 restait à découvrir. Ce fut, en réalité, BOHR qui indiqua qu'il ne fallait point chercher l'élément parmi les terres rares, ainsi que le voulait une opinion répandue, mais qu'il fallait, surtout, lui supposer des propriétés sensiblement pareilles à celles du zirconium. Et c'est ainsi que la recherche, orientée par la théorie de BOHR et s'appuyant sur ce puissant moyen d'investigation qu'est l'analyse spectroscopique des rayons X, conduisit rapidement à la découverte du hafnium.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I.

Le système périodique.

	Page
1. Les terres rares. Nature complexe de l'ytterbium de Marignac...	4
2. L'élément 72 et la théorie des quanta appliquée à la structure des atomes.....	9
3. Distribution probable de l'élément manquant.....	13

CHAPITRE II.

La découverte du hafnium et la teneur en hafnium
des différents minéraux.

1. La découverte du hafnium.....	16
2. Teneur en hafnium des minéraux.....	18
3. La constitution des minéraux et le rapport Hf/Zr	26
4. Teneur en hafnium de l'écorce terrestre.....	31
5. Absence du hafnium dans les minéraux de thorium.....	34

CHAPITRE III.

Propriétés du hafnium.

1. Poids atomique.....	36
2. Volume moléculaire de l'oxyde et des fluorures doubles.....	37
3. Solubilité des fluorures doubles.....	38
4. Solubilité des oxychlorures.....	45
5. Susceptibilité magnétique de l'oxyde.....	49
6. Indice de réfraction.....	49
7. Conclusions générales.....	51

CHAPITRE IV.

Les spectres du hafnium.

1. Le spectre lumineux du hafnium.....	58
2. Le spectre lumineux et les propriétés magnétiques du celtium..	69
3. Les spectres des rayons X du hafnium.....	74

CHAPITRE V.

Les méthodes de détermination de la teneur en hafnium
du zirconium.

1. La spectroscopie quantitative des rayons X.....	79
2. Analyse du sulfate.....	84
3. Analyse des fluorures doubles.....	84
4. Mesures de la densité.....	85

CHAPITRE VI.

Page

Méthodes suivies pour séparer le hafnium du zirconium.

1. Cristallisation des fluorammoniates et des fluorpotassiates	91
2. Cristallisation des oxalates	97
3. Cristallisation des oxalates de potassium et d'ammonium	100
4. Cristallisation des sulfates de potassium et d'ammonium	101
5. Cristallisation des oxychlorures	105
6. Précipitation fractionnée par les bases	106
7. Précipitation fractionnée des chlorures basiques d'ordre élevé, par l'éther etc.	109
8. Hydrolyse des sulfates	110
9. Précipitation partielle des phosphates	113
10. Précipitation partielle par le peroxyde d'hydrogène	114
11. Précipitation partielle des benzoates, salicylates et tartrates ...	115

CHAPITRE VII.

La teneur en hafnium de certains échantillons ayant
un intérêt historique.

1. Le K_2ZrF_6 de Julius Thomsen	117
2. Les fluorures doubles de Marignac	118
3. Les échantillons de Nordenskjöld et de Lindström	126
4. L'oxyde de zirconium de Rammelsberg	126
5. Les zircons de Weibull	127
6. Les échantillons d'Auer von Welsbach	128
7. Les échantillons de Venable et Bell	128
8. Les échantillons de Hönigschmid	129

CHAPITRE VIII.

La découverte du zirconium et les recherches faites anté-
rieurement, en vue de découvrir des éléments nouveaux dans
les minéraux de zirconium.

1. La découverte du zirconium par Klaproth	130
2. Le «Norium»	131
3. Les recherches de Marignac	135
4. Les mesures de densité faites par Nordenskjöld	139
5. L'imperfection des méthodes antérieurement appliquées à la dé- termination du poids atomique du zirconium	140
6. «Jargonium», «Nipponium» etc.	143
7. La recherche de l'élément 72	145

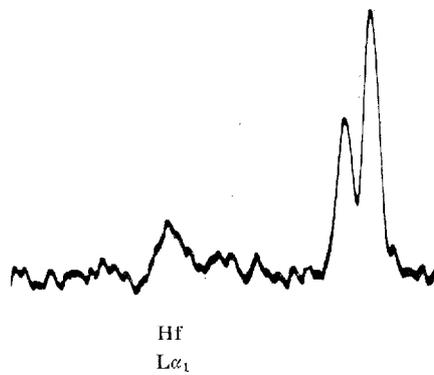
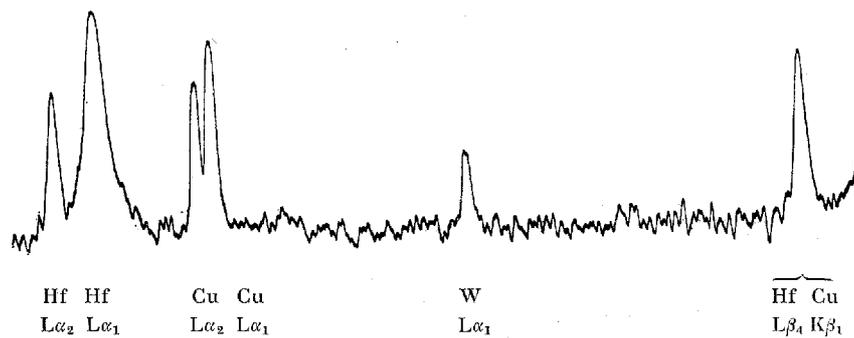
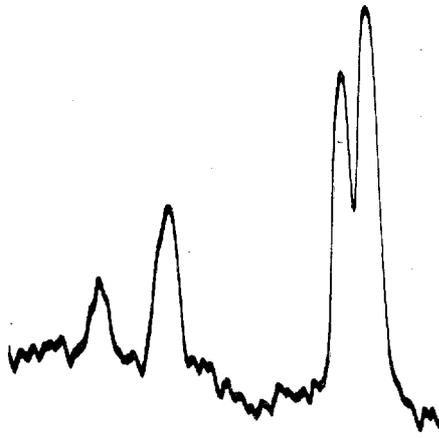


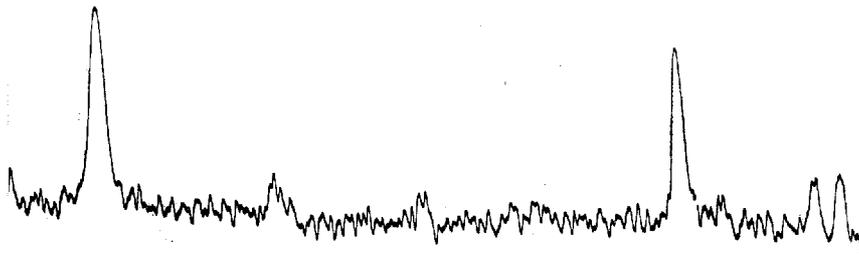
Fig. 2.



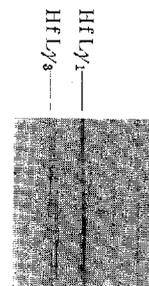
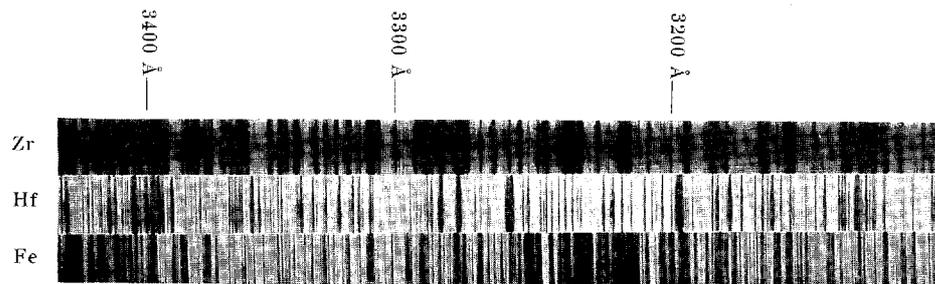
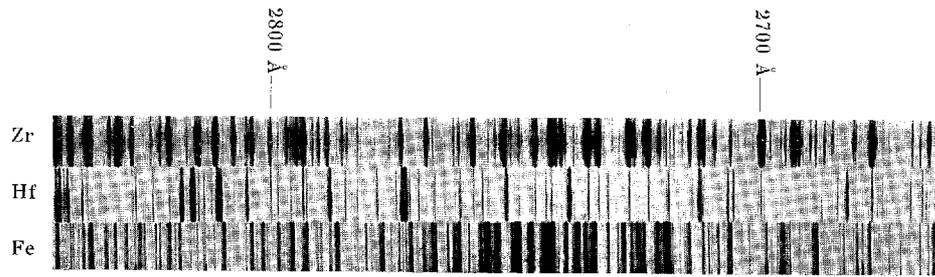


Hf Hf
Lα₂ Lα₁

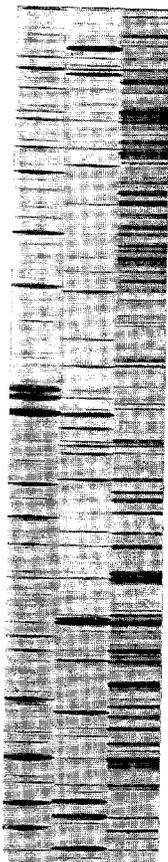
Fig. 3.



Hf W W Hf Hf Hf Hf
Lβ₂ Lβ₁ Lβ₂ Lγ₅ Lγ₁ Lγ₂ Lγ₃

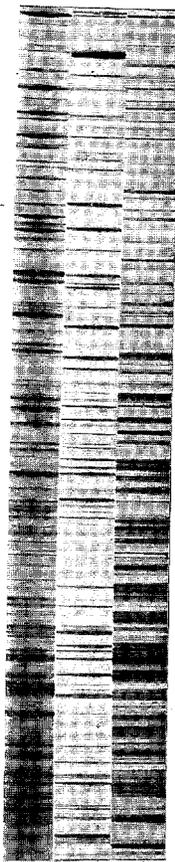


2600 Å



2900 Å

3000 Å



HfL α_1 —
Cu K α_1 —

