

Les Terres rares à l'aube du XX^e siècle

Yves Dubosc promo 58

Dans la première période, les fractionnements sont restés contrôlés par la mesure des poids atomiques et de la solubilité des sels et les produits obtenus étaient très impurs.

C'est en 1794 que les terres rares furent découvertes dans la gadolinite d'Ytterby par Johan **Gadolin** (1760-1852). Il leur donna le nom d'yttria ; elles contenaient essentiellement l'**yttrium**.

Le **cérium** fut ensuite découvert en 1804 dans la cérite simultanément en Allemagne (Klaproth) et en Suède (Berzelius et Hisinger). En 1814, Berzelius et Gahn séparèrent aussi l'oxyde de cérium de l'yttria. Après de nombreuses recherches sur le cérium et l'yttria, Carl **Mosander** (1797-1858) montra en 1839 que ce cérium était en réalité un mélange d'au moins deux éléments : le cérium et le **lanthane**. Il put ensuite scinder son cérium en cérium vrai et en un mélange complexe appelé didyme. En 1843, Mosander scinda l'yttria en 3 corps distincts : l'yttria vrai (yttrium), la terbine (**terbium**) et l'erbine (**erbium**). Après de nombreuses contestations

L'édition de 1908 du 2^e supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée d'Ad. Wurtz fait l'historique de la découverte des terres rares qui s'étend sur plus d'un siècle, de 1794 à l'aube du XX^e siècle. Elle a consisté essentiellement à les isoler et à les caractériser à partir de mélanges complexes au moyen de méthodes d'abord chimiques puis physico-chimiques. Elle s'est déroulée en 3 périodes caractérisées par les méthodes de mesure utilisées.

concernant les résultats de Mosander, Jean-Charles **Galissard de Marignac** (1817-1894) reprit les travaux de Mosander et réussit à isoler en 1878 le terbium, le samarium, le **gadolinium** et l'ytterbium.

Dans la seconde période, les fractionnements furent alors suivis au spectroscope (spectres d'absorption, d'étincelle et de fluorescence) mais, les séparations demeurant généralement très incomplètes, les produits obtenus n'étaient pas encore très satisfaisants.

Avec Paul-Émile (dit François) **Lecoq de Boisbaudran** (1838-1912), l'histoire des terres rares entra dans une ère nouvelle où les nouveaux éléments furent décou-

verts spectroscopiquement. Ce fut d'abord en 1879 le **samarium** isolé du didyme de la samarskite, identifié postérieurement à ce même élément isolé par Marignac. En 1879 également, Soret et Clève, après examen au spectroscope des produits obtenus par Marignac, conclurent que l'erbium était un mélange d'au moins 2 éléments et identifia ainsi l'**holmium**. Puis, la même année, Clève donna le nom de **thulium** à un élément non isolé situé entre l'erbium et l'ytterbium.

En 1885 parurent les travaux de Carl **Auer von Welsbach** (1858-1929) qui dédoublait le didyme en **néodyme** et **praseodyme**.

L'ensemble de ces découvertes successives amena les chimistes qui traitèrent

les terres rares en suivant leur fractionnement au spectroscope à chercher si les bandes d'absorption des éléments admis ne subissaient pas des variations d'intensité relative, indice probable d'un commencement de scission. C'est ainsi que Lecoq de Boisbaudran montra en 1886 que l'holmium précédemment caractérisé renfermait en fait 2 éléments : l'holmium et le **dysprosium**.

À l'aide des spectres d'étincelle, Lecoq de Boisbaudran et Eugène **Demarcay** (1852-1904) découvrirent en 1901 l'**europium** puis isolèrent le dysprosium lors du fractionnement des terres rares.

Dans la troisième période, les méthodes de recherche s'étant perfectionnées et les matières premières étant devenues abondantes grâce à l'industrie, la plupart des terres rares purent être isolées et correctement définies.

Le développement de l'industrie du bec Auer contribua largement au développement de la chimie des terres rares. En effet, la presque totalité du thorium utilisé pour la fabrication des manchons à incandescence provient de la monazite, phosphate complexe renfermant outre le thorium une grande quantité de terres rares.

Jusqu'à la fin du XIX^e siècle, les diverses terres rares avaient été isolées très approximativement et pratiquement aucune à l'état pur. C'est essentiellement grâce aux travaux de Demarcay que les premières terres rares, notamment le néodyme et le samarium, furent obtenues à l'état pur.

À l'Exposition Universelle de Paris en 1900, plusieurs fabricants de produits chimiques exposèrent des spécimens très purs de la plupart des terres rares alors connues : cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium.

Ce furent ensuite les travaux de **Georges Urbain** (1872-1938) entre 1900 et 1907 qui permirent de montrer en 1907 que l'ytterbium était en réalité un mélange d'ytterbium et de **lutécium**, et d'obtenir à l'état pur beaucoup de terres rares : europium, gadolinium, terbium, holmium, dysprosium, ytterbium et lutécium par cristallisation fractionnée.

Nota : Yves Dubosc a pu consulter la collection complète des dictionnaires de chimie pure et appliquée d'Ad. Wurtz et leurs suppléments. Cette publication, sous la direction de Charles Friedel, s'est déroulée de 1878 à 1908. Elle représente une vingtaine d'ouvrages offerts par J. Thauront (promo 57) à la bibliothèque de l'École.