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

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 3 (1915)

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

Autor: Garnier, Charles

Kapitel: II: Recherches sur la phosphorescence de quelques terres rares

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

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 02.07.2025

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

IIme PARTIE

Recherches sur la phosphorescence de quelques terres rares.

CHAPITRE I.

A. Conditions physiques et chimiques de la phosphorescence.

Par phosphorescence, on entend généralement la production plus ou moins durable de radiations lumineuses émises par un corps, après une excitation au moyen d'une source appropriée. Pour resserrer un peu plus la définition, la lumière émise doit contenir des radiations de longueurs d'onde quelconques et leur intensité doit être supérieure à celles qu'émettrait le corps noir à la même température ; de plus, la substance phosphorescente ne doit pas subir de transformation chimique appréciable.

On émettait autrefois sur la phosphorescence toutes sortes d'hypothèses, dont quelques-unes très naïves ; et l'on cherchait avant tout à produire des corps aussi lumineux que possible. Depuis la découverte de la célèbre pierre lumineuse

de Bologne, plusieurs matières ont été reconnues comme phosphorescentes, et il y a tout lieu de croire, que dans des conditions convenables d'excitation et de température, la plupart des corps peuvent devenir phosphorescents. De nos jours, la phosphorescence est étudiée d'une façon plus rationelle ; l'influence de la lumière excitatrice, celle de la température et celle aussi de la composition des matières phosphorescentes est examinée plus à fond. C'est à *E. Becquerel*[1] surtout, que nous devons l'essor scientifique de ces recherches, la manière de procéder pour dégager les faits sans arrière pensée métaphysique. C'est lui qui, le premier, a observé systématiquement l'influence des diverses parties du spectre solaire sur le sulfure de calcium et qui a déterminé pour quelle région l'excitation était maximum, observant l'effet activant des rayons de faible longueur d'onde et aussi l'effet destructif des rayons rouges, comparable à une élévation de température. Il étudie le rôle de l'étincelle électrique comme source lumineuse d'excitation et ne se contente pas d'étudier les phénomènes de phosphorescence dans l'air, mais aussi dans le vide, afin de voir si le déclin de la phosphorescence est le même dans les deux cas. Il invente un appareil, le phosphoroscope, servant à observer la phosphorescence de courte durée ; étudie les spectres d'un grand nombre de substances et constate déjà que les radiations émises sont de longueur d'onde plus grande que les radiations de la source excitatrice[2]. Enfin, c'est lui qui constate le premier que les spectres de phosphorescence de certaines substances, telles que l'argile, le phosphate de chaux, les sels d'uranyle,

---

[1] Les travaux de Becquerel sur cette question datent de 1840 et s'étendent sur une période d'une trentaine d'années.

[2] *E. Becquerel* (1859) Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. An. Ch. et phys. (3) *55*, 5-119. « La lumière, ses causes et ses effets. Paris 1867. »

etc., présentent des lignes. Becquerel ne cherche pas à donner une explication de la phosphorescence ; la seule opinion qu'il émette à ce sujet est qu'« elle est produite lorsque l'équilibre moléculaire est troublé. »

La difficulté de reproduire des substances phosphorescentes de même nuance, ou tout au moins d'intensité semblable, avec des matériaux apparemment identiques, a longtemps égaré les savants sur les véritables causes de la phosphorescence. Trop sûrs de leurs procédés, trop confiants dans les purifications chimiques qu'ils avaient faites pour reconnaître si la phosphorescence était due à la présence de substances particulières, ils continuaient leurs recherches, en attribuant la phosphorescence et ses variariations à des causes d'ordre physique. Les quelques observations de *Marggraff*[1], *L'Emery*[2], et *Canton*[3] sur l'influence de certains métaux étrangers n'ont pas réussi à faire admettre, ou même entrevoir le rôle prépondérant de ces derniers.

Ce n'est qu'à partir de 1886, grâce à la polémique scientifique engagée entre Crookes et Lecoq de Boisbaudran au sujet des terres rares, que ce dernier, par une série de travaux, fut amené aux conclusions ci-haut, attribuant la phosphorescence[4] à des traces de métaux étrangers se trouvant dans certaines substances, telles que la chaux ou le sulfure de calcium. Les recherches que *Verneuil*[5] entreprit à la même époque achèvent de familiariser les savants avec cette nouvelle manière de voir ; Verneuil ne trouva pas seulement

---

[1] *A. S. Marggraff* (1750) Hist. de l'Acad. roy. des sc. et belles-lettres de Berlin (1749) T 5, 56-70 ; T 6 (1750) 144-162.

[2] *Nic. L'Emery*, Cours de chimie, 9me éd. Paris, chez Michellet (1697).

[3] *J. Canton*, Phil. Trans, *58*, 337-344 (1768).

[4] Ainsi que les spectres discontinus de phosphorescence.

[5] *A. Verneuil* (1887) Sur les causes déterminantes de la phosphorescence du sulfure de calcium. CR. *504*, 501.

que le bismuth, par exemple, provoquait une belle phosphorescence violette, mais que celle-ci dépendait de la présence de certaines substances fusibles, telles que le chlorure de sodium. « Toute matière, dit-il, capable de vitrifier la surface du sulfure de calcium sans la colorer rend ce produit très phosphorescent ».

Les travaux très complets que *Lenard* et *Klatt* [1] exécutèrent dans la suite ont confirmé ces faits pour les sulfures de Ca, Sr et Ba. Ils concluent à la nécessité de deux adjonctions pour rendre ces sulfures phosphorescents : un métal approprié et un sel fusible incolore. Les métaux qui conviennent le mieux sont : Bi ; Cu ; Mn ; Pb et comme adjonction fusible ils préconisent les sels de Na, Li, K, particulièrement les sulfates, phosphates et borates laissant de côté le chlorure de sodium, comme entraînant trop facilement le métal à l'état de chlorure volatil. Ces mêmes auteurs ont encore étudié l'influence de la température sur la production de la phosphorescence et en particulier sur l'intensité des bandes caractéristiques du métal actif. Ils constatent que certaines bandes apparaissent ou sont plus intenses à de basses températures, tandis que d'autres présentent ces propriétés à des températures beaucoup plus élevées ; certaines bandes aussi paraissent ne pas être dépendantes de la température. Ils se sont aussi occupés de mesurer le déclin de la phosphorescence et d'observer les variations d'intensité des bandes pendant ce déclin. A ce point de vue, chaque bande semble passer par 3 phases, lorsque la substance phosphorescente est excitée et observée à des températures variables ; déclin rapide d'intensité à très basse température ; déclin très lent à une température

---

[1] *V. Klatt et Ph. Lenard* (1889) Ueber die Phosphorescenzen des Kupfers, Wismuth und Mangans in den Erdalkalien. Wiedem. Ann. *38*, 90-107. Ueber die Erdalkaliphosphore Drude's. Ann. (1904) *15*, 225-282, 425-84, 633-672.

donnée, se rapprochant généralement de la température ornaire, et enfin, de nouveau déclin très rapide à une température plus élevée.

Afin d'assurer une meilleur répartition du métal actif dans la masse du sulfure, *Wiedemann et Schmidt*[1] précipitent ensemble à l'état de carbonate le métal et la terre alcaline. Le sel fusible favorise ainsi la dissolution solide, mais comme l'ont montré *Lenard et Klatt*[2], il exerce encore une action importante sur l'intensité de telle ou telle bande, et par conséquent, sur la couleur de la phosphorescence. Un sulfure sans adjonction fusible n'est que faiblement phosphorescent ; il lui faut une certaine proportion d'un sel fusible, variant entre 1,5 à 5 $^0/_{00}$ du sulfure, cette proportion pouvant être augmentée dans le cas où le métal actif est en abondance.

Ces recherches ont été complétées par *Waentig*[3], qui a précisé les meilleures conditions pour l'obtention de sulfures phosphorescents. Il se place complètement sur le terrain des solutions solides[4] et reporte aux substances phosphorescentes toutes les considérations qui s'appliquent à ces solutions : influence de la température sur la solubilité, les cas de solutions sursaturées, la cristallisation par refroidissement d'une solution saturée à chaud, etc. C'est sans doute, par suite de la très prochaine répartition de certaines substances actives sous forme de dissolution solide, qu'un grand nombre de minéraux présentent une phosphorescence

---

[1] *E. Wiedemann et G. C. Schmidt* (1895) Ueber Luminescenz. Wied. Ann. *54*, 604-625. Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen. Wied. Ann. *56*, 201-254.

[2] *Lenard et Klatt*, loc. cit. 646.

[3] *P. Waentig* (1905) Zum Chemismus phosphorescierender Erdalkalisulfide ; Z. f. phys. Ch. *51*, 435-472.

[4] Cette expression a été employée pour la première fois par Van t'Hoff en 1890.

plus ou moins durable lorsqu'on les a excités par une source appropriée. C'est le cas pour le diamant, le rubis et nombre de pierres précieuses, en les excitant par les rayons cathodiques et même par la lumière solaire, pourvu que dans ce dernier cas, on amène ensuite ces substances à la température la plus favorable à la production de la phosphorescence.

Une confirmation de cette manière de voir a été apportée par les travaux de *G. Urbain* [1] ; par des considérations spectrales il a établi que la phosphorescence de la fluorine était due à un mélange de diverses terres rares (Sa, Gd, Tb, Dy), à l'état de traces, dans le fluorure de calcium. L'hypothèse qu'un métal actif, réparti sous forme de dissolution solide, est nécessaire à la phosphorescence, s'applique, pour un grand nombre de substances, entre autres pour les sulfures et les oxydes alcalino-terreux. Une explication de ce genre échoue par contre avec les sels d'uranyle, pour lesquels *H. Becquerel* [2] a trouvé une relation entre leurs spectres de phosphorescence et leur spectre d'absorption ; elle n'explique pas non plus la phosphorescence des platino-cyanures, ni celle des composés organiques.

B. Les substances phosphorescentes envisagées comme des dissolutions solides.

Pour la phosphorescence des sulfures *alcalino-terreux* qui font l'objet de ce travail, deux adjonctions sont donc indispensables et doivent se trouver en faible quantité, intimement liées à la masse principale du sulfure : 1) un *sel*

---

[1] *G. Urbain* (1906) CR. *143*, 825.
[2] *H. Becquerel* (1885) CR. 102, 1252.

métallique — et nous verrons que certaines terres rares conviennent très bien — 2) un *fondant* qui permette une parfaite diffusion du métal dans le sulfure. Quant à ce dernier, il n'est pas nécessaire qu'il constitue toute la masse, une certaine proportion de la terre alcaline pouvant se trouver à l'état de carbonate, de sulfate ou d'oxyde.

La *température* joue un rôle important dans la préparation des sulfures alcalino-terreux ; car si l'on considère ces corps comme des dissolutions solides, il n'est pas indifférent que la température agisse d'une manière prolongée ou courte, ou encore, qu'elle soit plus ou moins élevée. On conçoit que pour des températures très élevées, la diffusion du métal actif puisse mieux se faire, mais qu'il puisse aussi se produire des pertes, par volatilisation du métal. On admettra aussi qu'un sulfure, maintenu longtemps à une température convenable, devienne très homogène, puisque l'une des conditions pour obtenir une bonne dissolution solide, est réalisée. Mais, pour que, à la température ordinaire le sulfure soit phosphorescent, il faut encore que le refroidissement soit brusque, afin de ne pas laisser à la matière active le temps de cristalliser ; elle reste ainsi, autant que possible, dans les conditions de dissolution sursaturée.

On voit donc la complexité du phénomène, puisqu'il ne dépend pas seulement des matières en présence. mais aussi de leur contact plus ou moins parfait, de leur meilleur état de diffusion. Lenard et Klatt ont établi que les sulfures alcalino-terreux donnaient un maximum de phosphorescence, lorsque le métal actif se trouvait en certaines proportions, variable entre d'étroites limites pour les différents métaux actifs, mais proportion généralement très faible. Elle est, pour la plupart d'entre eux, de l'ordre du millionième et peut-être même dix fois plus petite pour le nickel, le manganèse et le bismuth. Sous de si grandes dilu-

tions, le sel fusible, même en faible quantité, joue un rôle très important en favorisant la diffusion.

De Visser[1], par des recherches très minutieuses, avait déjà établi pour les sulfures de calcium et de baryum, qu'un gramme-atome de Bi pour 1 000 000 de grammes-atomes de Ca déterminait la phosphorescence et que celle-ci devenait plus intense, lorsque la proportion croissait jusqu'à devenir 10 fois plus grande.

Jusqu'ici, les données sur la température à laquelle les sulfures ont été préparés sont assez peu précises, certains auteurs indiquant un rouge-vif, d'autres se contentent de parler d'une température élevée ou d'une température convenable. Généralement la calcination se fait en deux ou trois fois, soit pour transformer d'abord le carbonate ou l'oxyde en sulfure et permettre ensuite, après l'adjonction du fondant, une bonne répartition du métal, soit pour obtenir ce même résultat par une série de calcinations à des températures de plus en plus élevées. Jusqu'à un certain point, la luminosité des sulfures dépendra donc non seulement de la quantité et de la qualité du métal actif, mais encore de la température de préparation, puisque c'est un moyen de mettre ce métal dans les conditions les plus favorables à son activité lumineuse. Le fondant a évidemment pour effet de suppléer à l'action de la température, en permettant de chauffer moins longtemps et moins fort ; mais encore, faut-il atteindre une certaine température à laquelle il sera complètement fondu. Cette température variera donc aussi avec la nature du fondant et devra, par exemple, être plus élevée pour un sulfate ou un fluorure, que pour un phosphate ou un borate. Enfin, comme je

---

[1] *L. E. O. de Visser* (1901) Sur la phosphorescence du calcium bismuthifère préparé en présence de traces de sodium. Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, *22*, 133-138.

l'ai déjà fait observer, le mode de refroidissement n'est pas non plus indifférent sur le pouvoir phosphorescent du sulfure. J'aurai d'ailleurs l'occasion de revenir sur quelques-uns de ces points à propos de la préparation des sulfures aux terres rares. Avant d'aborder cette partie plus spéciale, il me reste à dire quelques mots sur le mode d'excitation des sulfures alcalino-terreux.

C. Les procédés d'excitation et d'observation de la phosphorescence.

Laissant de côté les moyens mécaniques qui provoquent la *triboluminescence* et les moyens calorifiques qui déterminent la *thermoluminescence*, il reste à considérer la phosphorescence produite par la lumière (photoluminescence), par les rayons catodiques (catodoluminescence), par les rayons Röntgen, les rayons canaux et les substances radioactives.

D'une manière générale, le mode d'excitation ne produit pas sur le spectre de phosphorescence de changements essentiels ; il n'a pas été constaté de déplacement sensible des bandes, mais on remarque souvent un changement d'intensité de ces dernières, quelques-unes étant plus fortes, d'autres plus faibles ou pouvant même rester invisibles.

Depuis le dispositif peu agréable de *Beccari*, les moyens d'exciter et d'observer la phosphorescence ont considérablement progressé. C'est surtout à Becquerel que nous devons, par son invention du phosphoroscope, de pouvoir observer les phosphorescences de faible durée (1 : 10000 sec) et d'allonger la liste des matières phosphorescentes.

Il ne serait pas de grand intérêt de savoir que tel ou tel corps est plus phosphorescent que tel autre ; mais pour

tirer quelque profit de ces phénomènes au point de vue de l'analyse chimique, par exemple, il faut que la phosphorescence soit assez intense pour pouvoir supporter une décomposition spectrale. On se posera donc la question : quels sont les meilleurs modes d'excitation ? Le plus simple et le plus anciennement connu, celui qui donne les résultats les moins discutables et celui qui détermine une intensité suffisante, à condition d'employer certains artifices, c'est le procédé d'excitation par une source lumineuse, soleil, lampe à arc, ou étincelle électrique. S'il ne donne pas une phosphorescence aussi vive que celle que l'on peut produire avec les rayons catodiques, il a sur ceux-ci et sur les rayons Röntgen, canaux et autres, l'avantage d'éviter un échauffement de la substance par bombardement d'èlectrons ; il suffit pour cela d'éliminer les radiations de trop fortes longueurs d'onde, radiations qui sont une cause d'échauffement. C'est de ce mode d'excitation que je me suis servi, comme donnant les résultats les plus comparables.

Dès les premières recherches sur la phosphorescence, on a essayé d'utiliser le mieux possible la lumière du soleil par l'emploi de miroirs concaves, de lentilles, etc., mais on s'est rendu compte que ces moyens, au lieu de rendre la phosphorescence plus durable — et c'était surtout ce qu'on avait en vue autrefois —, produisaient après une courte période d'émission plus active, une extinction rapide. *Englefield*[1] en 1803, faisant une extension de quelques observations sur les substances phosphorescentes, excitées par les rayons bleus et violets, émet déjà l'opinion que les rayons de longueur d'onde encore plus faible doivent agir encore mieux que les rayons violets. *Ritter*[2] confirme expérimentalement cette supposition et ajoute encore que les rayons de

---

[1] *Englefield* (1803) Gilb. Ann. *12*, 399-408.

[2] *J. W. Ritter* (1803) Journ. f. Ch. u. Phys. von A. Gehlen, *6*, 633-719.

grande longueur d'onde détruisent la phosphorescence. Ces faits ont été confirmés dans la suite, soit par *Biot et Becquerel*[1], soit par *Stokes*[2] et d'autres savants ; et il était à prévoir que l'excellence de l'étincelle électrique comme moyen d'excitation, était dûe à sa richesse en rayons ultraviolets. C'est ainsi, qu'observant la phosphorescence du sulfure de calcium lorsqu'il est excité par des portions limitées du spectre solaire, Becquerel trouve qu'il y a maximum d'éclat, lorsque ces régions sont comprises entre G et H (λ 4307—3968) et O à P(3441—3361) ; qu'il y a extinction pour les rayons F $^1/_2$ G (vers λ 4400), jusque dans l'ultra-rouge. Il trouve que le sulfure de strontium est excité au maximum par λ 3580 et que les radiations qui provoquent le mieux la phosphorescence du sulfure de baryum sont λ 3950 et 3720.

Ces observations, sur l'action extinctrice de certaines radiations et l'action excitatrice des autres, ont conduit à l'emploi des filtres ; ceux-ci absorbent, il est vrai, la plupart des rayons nuisibles, mais ils diminuent aussi l'intensité des rayons utiles. Cette faible perte d'énergie est par contre compensée par la commodité des observations, le spectre de phosphorescence n'étant plus masqué par le spectre continu de la source. On sait que le spectre solaire ne fournit pas de radiations au-delà de λ 3000 ; cette source peut avantageusement être remplacée par une lampe à arc au charbon, ou encore mieux par une étincelle oscillante, entre électrodes métalliques. Ces sources, très riches en

---

[1] *Biot et Becquerel* (1839) Sur la nature de la radiation émanée de l'étincelle électrique qui excite la phosphorescence à distance CR. 8, 223-229. — *J. B. Biot* (1839) Continuation des expériences sur la nature des radiations qui excitent la phosphorescence, et qui déterminent certaines actions chimiques CR. 8, 315-327.

[2] *G. G. Stokes* (1882) Proc. Roy. Soc. *34,* 63-68.

rayons ultra-violets, sont celles que j'ai utilisées pour mes recherches et seront décrites ultérieurement.

Parmi les autres procédés d'excitation de la phosphorescence, celui qui met à profit les particularités de la décharge électrique dans l'air raréfié est le plus important ; mais comme je l'ai déjà fait remarquer, la phosphorescence produite par les rayons catodiques n'est pas analogue à celle due à l'action des radiations de faible longueur d'onde. On se trouve en face d'un phénomène plus complexe, qui a, pour facteurs importants, le bombardement de la substance par des particules électrisées, la production de rayons secondaires et l'échauffement de la substance. C'est encore *E. Becquerel*[1] qui, le premier, fit usage de ce mode d'observation si puissant, avant que les propriétés des rayons catodiques aient été définies par Hittorf et par Crookes. Ce procédé fut, dans la suite, employé par Crookes et Lecoq de Boisbaudran pour l'étude des phosphorescences d'un grand nombre de substances et fit faire de nombreuses découvertes dans la chimie des terres rares. De nos jours encore, il rend des services très appréciés dans la purification de ces éléments[2].

La phosphorescence peut être observée de bien des manières. On n'emploie plus guère l'ancien procédé, qui consiste à éclairer la substance par la lumière du jour et à l'examiner aussitôt dans la chambre noire. Ce genre d'observation ne convient en effet qu'aux phénomènes de longue durée, telle que la phosphorescence des sulfures de calcium au bismuth. Plusieurs substances phosphorescentes changent assez rapidement de nuance pendant le déclin ;

---

[1] *E. Becquerel* (1859) Ann. Ch. et phys. (3) *55*, 5-119.

[2] *G. Urbain* et *Brunnighaus* ont fait une série de travaux sur la phosphorescence catodique de divers corps, mais particulièrement des terres rares, diluées dans la chaux ou dans la gadoline. Il en sera question plus loin.

ce fait étant dû à l'inégale extinction des bandes. Le moyen précédent ne permet donc pas d'observer certaines bandes qui auraient pu s'éteindre peu après l'excitation. Dans ce cas et dans le cas des phosphorescences de courte durée, l'on fait usage de phosphoroscopes rotatifs, dont les différents modèles sont tous construits d'après le même principe : un dispositif tournant contenant la substance ; celle-ci reçoit de la lumière au moment où elle passe devant la source .et l'observateur perçoit la phosphorescence à l'instant où la région éclairée de la substance se déplace devant lui, c'est-à-dire après une fraction de seconde très petite. Par un système d'engrenages multiples, on arrive à augmenter la vitesse de rotation et à s'opposer au déclin de la phosphorescence.

Veut-on étudier l'influence des diverses radiations sur un corps, dont la phosphorescence est d'assez longue durée, on peut l'étaler en poudre sur une feuille de papier (en maintenant les grains liés par du collodion, par exemple) et projeter le spectre solaire ou celui d'une lampe Nernst. On peut aussi faire des observations du même genre avec un phosphoroscope ; mais l'emploi de ce dernier peut devenir inutile, si l'on excite la substance par des rayons de très courte longueur d'onde. Les rayons ultraviolets convenablement filtrés de toute lumière visible, remplacent en quelque sorte le phosphoroscope, puisqu'ils permettent d'étudier la phosphorescence pendant l'excitation.

Enfin, un dispositif très pratique dont j'ai fait usage, consiste à se servir d'un monochromateur ; cet appareil permet d'envoyer sur la substance un groupe étroit et bien déterminé de radiations. On se sert alors avantageusement de l'étincelle oscillante entre électrodes de zinc ou d'aluminium, certaines raies de ces métaux ayant dans l'ultra violet une grande intensité.

CHAPITRE II.

La phosphorescence des terres rares.

A. Généralité et préparation du matériel.

J'ai déjà relevé que les terres rares pouvaient donner dans certains diluants des phosphorescences très remarquables et que cette propriété avait été découverte au moyen des rayons catodiques. Un grand nombre de travaux, dûs à Crookes et à Lecoq de Boisbaudran, ont paru sur cette question[1]. Les substances observées sont le plus souvent des oxydes ou des sulfates, donc des corps de composition chimique bien définie ; il ne s'agit pas encore de sulfures.

Demarcay s'associa à ces études et plusieurs années durant, la chimie des terres rares put enregistrer des découvertes d'éléments nouveaux. Des terres, caractérisées alors

[1] Les premiers travaux de Crookes à ce sujet datent de 1879 et portent d'abord sur la phosphorescence des diamants, des rubis, du saphir, du corrindon, de l'alumine, etc.; les spectres caractéristiques qu'il obtient le conduisirent à l'étude des terres rares.

Lecoq de Boisbaudran étudie parallèlement avec Crookes les spectres de catodoluminescence. En 1885, il publie aux CR. (*100*, 1437-1440) une note sur un nouveau genre de spectres métalliques. Il s'agit d'une fluorescence particulière, que l'on obtient en faisant éclater une étincelle électrique dans une dissolution saline, le pôle positif étant relié au liquide. C'est ce qu'il appelle le spectre de renversement.

par des bandes de phosphorescence rouge, orangée, jaune-citron, bleu ou verte et dénommées provisoirement par des symboles de tous genres, furent, au cours de ces recherches, identifiées. Pour n'en citer qu'un petit nombre, Y β de Marignac fut reconnu et isolé par Lecoq de Boisbaudran : c'était le samarium ; le gadolinium, découvert par Marignac, correspondait à Y α de Delafontaine. Urbain, après la mort de Demarcay, continua dans ce domaine et nous lui devons déjà d'avoir identifié et isolé un certain nombre d'éléments, entre autres l'europium (Z ε et Z ϱ de Lecoq de Boisbaudran, Σ de Demarcay, S δ de Crookes) et le terbium (Zβ, Zδ de Lecoq, Γ de Demarcay).

Les spectres de phosphorescence des terres rares ont été étudiés jusqu'ici au moyen des rayons catodiques, et généralement avec des oxydes ou des sulfates. En vue de rechercher si l'optimum de phosphorescence ne dépendait pas du mode d'excitation et de la nature du diluant, *M. L. Brüninghaus*[1] s'est occupé des sulfures alcalino-terreux, préparés par la méthode de Lenard. Qu'il me soit permis d'observer ici que M. L. Brüninghaus a cru constater, contrairement aux expériences que *M. de Kowalski* et moi avons faites[2], une constance de l'optimum de phosphorescence dans ces divers cas : il avait préparé ses substances dans des conditions de température qui n'étaient pas les nôtres et il les avait observées aux rayons catodiques. La question de l'optimum de la phosphorescence ne peut en effet avoir un sens, que si toutes les conditions de préparation et d'observation sont comparables. Il est très possible qu'un des facteurs importants soit la quantité de substance active, le *phosphorogène,* comme l'appelle M.

---

[1] *M. L. Brüninghaus,* Recherches sur la phosphorescence (Gauthier-Villars, 1910).

[2] *J. de Kowalski* et *Ch. Garnier* (1907) Sur la phosphorescence des terres rares, CR. 144, 836-839.

Brüninghaus ; mais précisément, en se plaçant comme cet auteur sur le terrain des solutions solides, l'intensité de la phosphorescence doit dépendre non seulement de la quantité de phosphorogène, mais aussi de la manière dont il est réparti dans le diluant ; il y aurait donc lieu de tenir compte de la diffusion, laquelle dépend de la température.

Il a paru à M. *de Kowalski*[1], d'après ses recherches théoriques sur la phosphorescence, que les terres rares devaient être douées du caractère luminophore : Je fus ainsi conduit à rechercher jusqu'à quel point ce caractère se manifestait dans les sulfures alcalino-terreux.

D'après M. de Kowalski[2] le mécanisme de la phosphorescence pourrait s'expliquer comme suit. Cet auteur suppose que deux groupements atomiques sont nécessaires à la production de la phosphorescence : 1. le *luminophore,* constitué par le métal actif, Bi, Mn, Cu, etc. ou par certaines terres rares jouissant des propriétés requises ; 2. *l'électronogène* composé de systèmes corpusculaires ayant la propriété d'expulser des électrons ,sous l'influence d'une énergie étrangère, lumière ou électricité ; il est constitué par le sulfure et joue aussi le rôle de diluant. Ce dernier doit être transparent et électriquement isolant ; transparent, afin de laisser passer les radiations qui excitent la phosphorescence, isolant, afin que les électrons localisés dans certains centres ne soient expulsés que dans certaines conditions. Or, les systèmes luminophores sont, d'après cette théorie, doués d'une énergie qui est très proche de ce que J.-J. Thomson appelle l'énergie critique, cette propriété étant en quelque sorte une propriété atomique du corps.

---

[1] *J. de Kowalski* (1907) Essai d'une théorie de la phosphorescence et de la fluorescence. CR. *144*, 266-269.

[2] *J. de Kowalski* (1908) Etude sur la luminescence. Le Radium, *4*, 229.

Certains corps seront de bons luminophores parce qu'ils répondent à cette condition : tels sont le bismuth et le samarium.

L'électronogène envoie des électrons, lorsque son énergie interne atteint un certain maximum, ce qui a lieu chaque fois qu'une source de radiations assez intenses et appropriée agit sur lui. Les sulfures alcalino-terreux sont à ce point de vue d'excellents électronogènes ; car ils présentent l'effet photo-électrique aussi bien que la photoluminescence. Pour qu'il y ait émission de lumière avec les sulfures alcalino-terreux, il est nécessaire que les électrons expulsés des groupements électronogènes soient absorbés par les groupements voisins, les luminophores. Dès que la valeur critique de luminosité est atteinte par ces derniers, il y a production de lumière[1]. Cette valeur critique peut être atteinte plus ou moins vite et de bien des manières différentes pour une même substance : par l'action de la lumière (photoluminescence), par élévation de température (thermoluminescence), par action mécanique (triboluminescence) ou par l'action des rayons α du radium, par l'action des rayons β du radium ou par les rayons catodiques (catodoluminescence). L'existence de ces deux groupements dépendant du milieu dans lequel ils se trouvent, soit de certains paramètres électriques, rend compte des différences que l'on observe pour l'optimum de phosphorescence dans une série à dilutions diverses, suivant que l'excitation a été

---

[1] M. de Kowalski distingue deux espèces de photoluminescence : 1) celle qui se produit avec les corps dont le spectre d'émission est relié par une loi simple avec le spectre d'absorption et qu'il appelle photoluminescence primaire ; c'est le cas des sels d'uranyles étudiés par H. Becquerel, de la vapeur de sodium étudiée par Wood, etc. 2) la photoluminescence secondaire, qui nous occupe spécialement et où la production de lumière est subordonnée à la présence d'un groupement auxiliaire, les groupes luminophores.

produite par la lumière ou par les rayons catodiques. Pour que la phosphorescence puisse avoir lieu, il faut en effet que les électrons soient absorbés par le luminophore, ou du moins que l'énergie interne de celui-ci soit accrue au-delà d'une certaine limite. Il n'est pas indifférent que la vitesse des électrons soit petite ou grande ; car si elle est petite, il y aura choc au contact des luminophores et production de rayons Röntgen très mous, qui augmenteront d'une certaine valeur l'énergie interne du luminophore. Si la vitesse des électrons est grande, ils traverseront le luminophore en augmentant son énergie d'une valeur notable durant leur passage. Enfin, si la vitesse des électrons est dans un certain rapport avec les paramètres des luminophores, ceux-ci pourront les absorber en élevant considérablement leur énergie interne ; dès lors les électrons seront partiellement expulsés des luminophores jusqu'à ce que l'état d'équilibre primitif se rétablisse.

On admet que la phosphorescence est produite par des traces de matière active, et que souvent elle peut ne pas se produire si certaines matières nuisibles se trouvent incorporées dans le sulfure : J'ai donc soumis tous mes produits à un travail de purification très minutieux. Les ustensiles dont je me servais étaient en matériaux qui résistent le mieux aux agents chimiques : verre de Iéna, quartz, platine, porcelaine de Berlin.

L'eau : Les dissolutions et lavages ont toujours été faits à l'eau distillée ; les précipités de carbonates ont été repris et lavés avec de l'eau distillée deux fois ; de même pour la purification des sels fusibles. J'ai également employé de l'eau purifiée par congélation, mais les résultats étaient identiques au point de vue de la phosphorescence. Les impuretés de l'eau qui peuvent produire la phosphorescence sont surtout du plomb ou de cuivre (tuyaux de plomb ou de laiton) ; on les éliminait facilement par de bonnes distillations.

Les divers réactifs tels qu'acide nitrique, acide sulfhydrique, ammoniaque, carbonate d'ammonium, etc. ont tous été préparés avec le plus grand soin.

L'acide nitrique fut obtenu par distillation de l'acide concentré du commerce dans une cornue en verre de Schott, en ne recueillant, comme pour l'eau et l'ammoniaque, que le second tiers du distillatum.

L'ammoniaque a été préparée en distillant une solution à 20 % du commerce ; le gaz était amené dans de l'eau distillée deux fois.

Le *carbonate d'ammonium* fut préparé avec de l'ammoniaque purifié, en y faisant passer un courant d'anhydride carbonique (provenant de l'attaque du marbre par l'acide chlorhydrique puis lavage dans l'eau et filtrage à travers de l'ouate).

Les *matières premières:* carbonates alcalins, soufre, terres rares et sels fusibles ont été de même traitées par diverses méthodes afin d'éliminer autant que possible toute trace d'impureté : le soufre, par plusieurs cristallisations dans le sulfure de carbone ; les fondants par l'action de l'acide sulfhydrique suivie de cristallisations, les terres rares par les procédés que j'ai décrits, les carbonates alcalins comme il suit :

1. *Préparation du carbonate de chaux pur.*

Je me suis servi dans ce but de différentes méthodes :

a) transformation du marbre blanc de Carrare en nitrate, purification par l'acide sulfhydrique et le sulfure d'ammonium, puis précipitation par le carbonate d'ammonium.

Les sulfures préparés avec cette matière donnent la phosphorescence rose très intense du manganèse.

b) même traitement en partant du calcium obtenu électro-

lytiquement ; la phosphorescence est encore très vive et blanche (spectre continu).

c) La méthode de purification employée par *de Visser*[1] ; celle-ci m'a fourni les carbonates les plus purs : 100 gr. de carbonate de calcium, (« Kahlbaum ») furent dissous dans la quantité suffisante d'acide nitrique ; la solution fut ensuite additionnée d'un cm^3 d'acide sulfurique, puis filtrée.

Le liquide fut, après cela, évaporé jusqu'à consistance sirupeuse sur un bain de sable et la dessication fut achevée dans une étuve, jusqu'à apparition de vapeurs nitreuses. Le nitrate encore chaud a été introduit ensuite dans un flacon contenant $^1/_2$ litre d'alcool mélangé à $^1/_2$ litre d'éther anhydre. Après avoir agité à plusieurs reprises le flacon bien bouché, j'ai filtré la solution après trois jours et chassé l'alcool et l'éther au bain de vapeur. Le nitrate fut alors dissout dans un litre d'eau pure.

Cette solution, acidulée par l'acide acétique, est alors Cette solution, acidulée par l'acide acétique, est alors traitée à chaud par l'acide sulfhydrique et filtrée (il se forme un précipité insignifiant) ; on ajoute à la solution claire quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque, élève la température, puis laisse reposer ; après 24 heures, on filtre (le papier est faiblement noirci). On ajoute un litre d'eau pure et on précipite le calcium avec 1,5 litre d'une solution contenant un faible excès de carbonate d'ammonium. Lorsque le précipité est devenu cristallin, on le décante et on le lave jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction ammoniacale ; on le porte ensuite sur le filtre où il est encore lavé avec 3 litres d'eau. Le précipité est enfin séché au bain-marie dans une capsule en porcelaine.

---

[1] *L. E. O. de Visser* (1901) Rec. trav. ch. P.-B. *20;* 435.

Le carbonate ainsi préparé, fournit un sulfure qui possède encore une phosphorescence blanche assez forte et de longue durée. Après en avoir préparé 500 gr. par ce procédé, je l'ai redissout dans l'acide nitrique pur et soumis à quelques séries de cristallisation fractionnée en solution acide. Les fractions 2, 3 et 4, contenant ensemble environ 120 gr. de carbonate pur, ont été employées à la fabrication des sulfures décrits plus loin. Sans adjonction de sel fusible, ces sulfures ne donnaient plus qu'une très pâle phosphorescence lorsqu'ils étaient excités par les rayons ultraviolets. En les chauffant avec 1 $^0/_0$ de sulfate de sodium, la phosphorescence devenait plus forte, mais sans cependant être comparable à celle du sulfure obtenu avec le calcium n'ayant pas subi la purification par cristallisation fractionnée.

2. *Préparation du carbonate de strontium pur.*

Du carbonate de strontium le plus pur du commerce fut traité de la même manière que le carbonate de calcium, en omettant cependant le traitement par l'alcool et l'éther à cause de l'insolubilité du nitrate de strontium dans ce liquide. La phosphorescence des sulfures préparés avec ce carbonate était très faible et se trouvait à peine accrue par la calcination avec des fondants tels que sulfates, phosphates de Na ou de Li. Elle ne présentait pas non plus de spectre discontinu dans les fractions de tête où la phosphorescence était minimum.

3. *Préparation du carbonate de baryum pur.*

J'ai procédé pour le carbonate de baryum comme pour le carbonate de strontium en partant d'un produit commercial déjà très pur. Après avoir effectué les diverses purifications par précipitation et cristallisations fractionnées,

j'ai soumis les 15 fractions obtenues à l'examen. Une petite partie de chacune d'elles a été transformée en oxyde et placée dans un tube à rampe[1] pour en contrôler la pureté aux rayons catodiques. Les fractions qui s'éclairaient le plus faiblement étaient les fractions moyennes ; celles-ci furent choisies pour la confection des sulfures. Cette méthode d'observation fut également employée pour l'examen des oxydes de calcium et de strontium ; elle donne des résultats concordants avec les sulfures, à condition qu'on n'ait pas ajouté aux oxydes de matière luminophore.

B. Confection des «sulfures».

En employant le terme de *sulfure*, je n'entends pas un corps de nature élémentaire combiné uniquement avec le soufre. Je fais usage du terme par lequel on désigne les matières phosphorescentes, préparées selon Lenard et Klatt. Un sulfure alcalino-terreux contient donc, à côté du sulfure proprement dit, un certain mélange d'autres composés, tels que carbonate, oxyde, sulfate, etc. Ceci résulte nécessairement de la méthode de préparation des dits sulfures, ces matières, loin d'être nuisibles, contribuent au contraire à la production d'une bonne phosphorescence.

Je m'en suis tenu aux proportions indiquées par *Lenard et Klatt*[2] pour la confection des sulfures alcalino-terreux et, en ce qui concerne particulièrement le sulfure de calcium, je me suis assuré par l'analyse chimique que ce

---

[1] Le modèle du tube employé était celui écrit dans « Introduction à l'étude de la spectroseopie » par G. Urbain, Paris, Hermann et Fils (1911).

[2] *Lenard et Klatt,* loc. cit. (p. 654). La proportion de $CaSO_4$ formé ainsi que CaS (qui est le groupe indispensable) peuvent varier entre de larges limites.

corps avait bien la proportion de sulfure et de sulfate de *calcium* correspondant à l'équation :

$$4CaO + 4S = 3CaS + CaSO_4$$

Les quantités moyennes trouvées étaient en effet d'environ 62 % de CaS et 38 % de $CaSO_4$ pour un sulfure préparé avec 5 gr. CaO et 3,35 gr. S purs.

Pour incorporer la terre rare à l'élément alcalino-terreux, des quantités connues de carbonates alcalino-terreux furent dissoutes dans l'acide nitrique et ces solutions furent étendues, de façon à contenir 2 grammes de carbonate par 100 cm^3. La terre rare est ensuite ajoutée à diverses portions de 100 cm^3 en prélevant d'une solution nitrique étendue, des volumes déterminés. Le mélange était alors précipité avec une dissolution fraîchement préparée de carbonate d'ammonium très pur, qui entraînait, intimement liées, la terre alcaline et la terre rare[1]. Les dilutions choisies ont été celles exprimées par les nombres inverses d'une série logarithmique, soit 1/21,5—1/100—1/464—1/2150—1/10000—1/46400 ; ces nombres signifient qu'un atome de terre rare est dilué dans 21,5, 100,... etc., atome de Ca, Sr ou Ba. On ajoutait ensuite au carbonate ainsi précipité et desséché, la proportion de soufre nécessaire. Ce mélange était d'abord chauffé lentement sur un brûleur de Bunsen avec une petite flamme, le couvercle étant maintenu fermé ; après environ 10 minutes, l'excès de soufre avait été complètement brûlé et le creuset encore chaud était introduit dans un four de Mecker, où on le maintenait

---

[1] On peut aussi ajouter la terre rare sous forme de dissolution de chlorure ou du nitrate dans l'alcool ; on verse sur le carbonate alcalino-terreux un nombre de gouttes déterminé de la solution alcoolique étendue. Il se forme une pâte ; elle est triturée soigneusement et séchée à l'étuve. Ce moyen, qui est plus rapide, est cependant moins bon que le précédent, la terre rare étant moins bien incorporée dans le diluant.

encore 15 minutes à une température d'environ 900°. Comme l'intensité de la phosphorescence n'est pas sensiblement modifiée par quelques pour cent, en plus ou en moins, de l'un ou de l'autre des constituants CaS ou $CaSO_4$, et qu'il est beaucoup plus important que le mélange des deux soit très homogène, on obtient de meilleurs sulfures, si le chauffage est interrompu pour pulvériser la substance ; il est alors utile d'ajouter, entre chaque chauffage, environ 10 % de soufre pour compenser les pertes dûes soit à l'évaporation, soit à la réduction par les gaz du foyer. A ce propos, il peut être intéressant de constater que les meilleurs sulfures sont ceux qui sont fabriqués dans des fours à gaz d'éclairage ; qu'ils sont beaucoup plus lumineux que ceux fabriqués au four électrique, où l'on peut pourtant mieux régler la température. Les gaz réducteurs du foyer joueraient là probablement un certain rôle chimique.

Comme *mode de chauffage,* j'ai essayé des brûleurs de Mecker, le four «Kryptol», le four électrique à résistance en platine et enfin le four de Mecker. J'ai fini par adopter ce dernier, comme étant non seulement le plus économique, mais surtout en raison des circonstances réductrices indiquées plus haut. La température était maintenue constante, en réglant l'arrivée du gaz et la pression de l'air ; elle pouvait être mesurée au moyen d'un élément thermo-électrique. J'ai tâché de rester autant que possible dans les conditions égales de température, lorsque je faisais des séries de sulfures à diverses concentrations de luminophore. Une fois la température constante atteinte, les sulfures (préalablement chauffés 5 minutes sur un gros brûleur de Mecker) étaient introduits les uns après les autres dans le four et y étaient tous laissés durant le même temps (15 à 30 minutes). Ils étaient alors immédiatement sortis et refroidis, en les écrasant dans un mortier en agathe ; puis, sans attendre qu'ils aient pris de l'humidité, je les

introduisais dans de petits tubes en verre Uviol fermés à la lampe.

Les sulfures de *strontium* ont été préparés en partant du carbonate de strontium purifié ; pour 5 gr. de ce dernier, j'ai ajouté 2 grammes de soufre et chauffé après incorporation de la terre rare. Les impuretés qui peuvent se trouver dans le carbonate de strontium se font encore mieux remarquer que dans le carbonate de chaux et cependant, la phosphorescence du sulfure préparé sans métal luminophore était plus faible que celle du sulfure de calcium.

Pour préparer les sulfures de *baryum,* j'ai mélangé 5 parties de carbonate de baryum purifié avec 1 partie de soufre et chauffé ce mélange d'abord faiblement pour éviter la formation des polysulfures, puis plus fort (1100°) et plus longtemps que les autres ; le chauffage prolongé détruit les polysulfures et la masse devient plus blanche. La phosphorescence des sulfures préparés ainsi était également très faible et ne pouvait masquer celle des sulfures préparés avec adjonction de terres rares.

En disposant les diverses séries ainsi préparées, dans un ordre quelconque (afin de ne pas être influencé par des opinions préconçues) sur le parcours d'un faisceau homogène de lumière excitatrice, je déterminai, par observation directe, la concentration qui correspondait au maximum de phosphorescence.

C. **Modes d'excitations et d'observations.**

Les sulfures à observer étaient introduits dans une éprouvette en quartz, aplatie dans la partie inférieure, de manière à présenter deux surfaces parallèles ; l'espace compris entre les deux faces de l'éprouvette était très étroit

et n'exigeait que peu de substance. L'éprouvette était placée verticalement et faisait avec la direction des rayons un angle de 45°; on projetait un faisceau convergent de rayons ultraviolets sur le sulfure et l'on observait la phosphorescence normalement à la surface éclairante. La lumière venant de la source pouvait être interceptée avec un obturateur photographique, de manière à pouvoir observer la phosphorescence proprement dite, c'est-à-dire l'émission lumineuse après l'excitation.

Comme *source d'excitation,* j'ai employé les rayons ultraviolets ; ceux-ci furent produits au moyen de 3 dispositifs différents : 1) par une lampe à arc au charbon ; 2) par une puissante décharge oscillante ; 3) par une lampe à vapeur de mercure. La lampe à arc au charbon servait à effectuer un classement des substances par rapport à leur intensité de phosphorescence[1]. La décharge oscillante servait à étudier l'influence des diverses radiations excitatrices sur l'intensité des bandes de phosphorescence. Avec la lampe à mercure qui possède l'avantage de fournir, pendant un temps assez long, une intensité constante de rayonnement, j'ai effectué des mesures d'intensité relative des bandes à diverses températures.

La *lampe à arc au charbon* était constituée par 2 électrodes en charbons, dont l'une était fixée horizontalement. Elle était alimentée par un courant de 20 ampères, à une tension de 110 volts. Le règlage des charbons avait lieu par un dispositif automatique. L'arc était placé au foyer d'une lentille condensatrice en quartz ; le faisceau de rayons parallèles traversait un système de cuves d'absorption[2]. Une cuve cylindrique, de 10 cm. de lon-

---

[1] *J. de Kowalski et Ch. Garnier.* CR. *145,* 391 (1907). Sur l'optimum de phosphorescence.

[2] *Lehmann* (1910) Filter für ultraviolette Strahlen. Phys. Zeits. II, 1903.

gueur et à fermeture en quartz, contenait une solution à 1 $^0/_0$ de sulfate de cuivre, destinée à absorber le rouge. Cette cuve était étroitement unie à une autre cuve en verre bleu Uviol de Iéna qui contenait, sous une épaisseur de 5 millimètres, une solution aqueuse très diluée de nitroso-diméthylaniline[1]. Les radiations visibles restantes étaient encore absorbées par un disque bleu en verre Uviol interposé sur le faisceau. Pour éviter l'échauffement des liquides qui constituaient les filtres, une circulation d'eau entourait la première cuve contenant le sulfate de cuivre.

Le tout était enfermé dans une caisse en tôle percée d'une ouverture dans laquelle le dernier filtre était adapté. Un grand voile noir recouvrait la caisse et assurait l'obscurité dans la chambre. Une lentille en quartz de grand diamètre et de court foyer, permettait de rassembler les rayons ultraviolets sur la substance étudiée. Au moyen de ce dispositif, on peut, durant l'excitation, déceler les luminescences les plus faibles, car le faisceau ultraviolet agissant est constitué d'une très grande quantité de radiations dont on utilise la somme globale.

Pour isoler les radiations particulières et étudier leur influence sur l'intensité de telle ou telle bande de phosphorescence, j'ai adopté un autre dispositif d'excitation. Comme en sélectionnant les radiations je n'utilisais qu'une très petite portion du spectre, un groupe étroit de radiations ultraviolettes, il fallait employer une source d'une intensité beaucoup plus forte. Je me suis servi de la *décharge oscillante* entre électrodes de fer, de zinc et d'aluminium.

Une batterie de 50 condensateurs (système Moscicki) groupés en parallèle et présentant une capacité de 0,18

---

[1] *Wood* (1903) Phil. Mag. *6*, 257. Le filtre de Wood sous 5 mm d'épaisseur laisse passer les radiations de $\mu\mu$ 400 à $\mu\mu$ 280.

microfarad est chargée par un transformateur. Celui-ci, dit transformateur à résonnance de Boas, est à circuit magnétique ouvert et ses bobinages peuvent être groupés de diverses façons. Les condensateurs étaient déchargés à travers une distance explosive de 3 cm., ce qui correspond approximativement à 50000 volts efficaces. Les électrodes étaient munies d'ailettes pour éviter un trop grand échauffement. Les conditions électriques étaient réglées de manière à obtenir environ 10 décharges à la seconde ; ce réglage était opéré, soit en modifiant le coefficient de couplement, soit en agissant sur la vitesse de la machine alimentant le circuit primaire. A l'encontre des transformateurs à circuit magnétique fermé, où l'état de résonnance s'obtient par l'adjonction au primaire ou au secondaire se self-inductions appropriées[1], la raisonnance s'obtient dans ce transformateur, par réglage de la vitesse de la machine, en égalant la période du courant dans le primaire à la période propre du secondaire. L'énergie envoyée dans le circuit primaire était d'environ 3 kilowatts.

La lumière de l'étincelle est projetée au moyen d'une lentille en quartz sur la fente d'un *monochromateur*. Le prisme et les lentilles du monochromateur sont également en quartz. Après dispersion, les diverses radiations peuvent, suivant la disposition du prisme, venir se projeter sur une seconde fente, derrière laquelle peut être introduit un oculaire servant à l'observation directe, ou une échelle fluorescente. Le prisme est à déviation constante ; il est de plus solidaire des déplacements de la seconde fente et des lentilles, grâce à un dispositif spécial d'engrenage, qui met automatiquement au minimum de déviation la

---

[1] *J. Bethenod* Eclair. Elect. (1907) v. *53*, p. 454. Sur le transformateur à résonnance.

ligne se projetant sur la fente. — La vis qui commande le système d'engrenage est munie d'un tambour divisé, se déplaçant devant une échelle micrométrique. On détermine la longueur d'onde des radiations sélectionnées, en se reportant sur une courbe établie d'après les méthodes connues. On peut donc, avec cet appareil, isoler les radiations particulières les plus intenses du spectre ultraviolet et les faire agir sur les sulfures.

Pour les mesures nécessitant la constance de la source pendant un temps assez long, je me suis servi d'une lampe *à vapeur de mercure,* en quartz, système Westinghouse ; elle marchait au régime de 220 volts, 4 ampères. A part le réfrigérant à circulation d'eau en moins, l'installation était la même que pour la lampe à arc au charbon. En modifiant de temps en temps les résistances, l'éclairage de cette lampe restait constant pendant une période assez longue pour permettre de mesurer l'intensité des bandes de phosphorescence à diverses températures.

Ces mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre de Schmidt et Haensch. Il était constitué par un spectroscope ordinaire à vision directe et par un photomètre sphérique muni d'une petite lampe Osram de 4 wolts. La lumière provenant de cette lampe traversait deux nicols, dont on pouvait noter la position relative, puis venait se projeter par un système de prismes à réflexion totale, sur la moitié supérieure de la fente du spectroscope ; l'autre moitié de la fente était éclairée par la lumière étudiée. Afin de pouvoir observer plus facilement une région déterminée du spectre, l'oculaire avait été muni de volets. Chaque radiation du spectre de phosphorescence était ainsi isolée et le courant de la lampe était alors réglé de façon que la valeur des angles, correspondant à l'égalité des teintes, se trouvât dans la région où la mesure était la plus précise. Pendant la détermination, on s'assurait de la

constance de la lampe à vapeur de mercure au moyen d'un voltmètre et d'un ampèremètre ; la lampe de comparaison était elle-même munie d'un voltmètre sensible.

D. Etude particulière de quelques sulfures.

1. *Sulfures au néodyme.*

Le néodyme ne semble pas être, à la température ordinaire un bon luminophore pour les sulfures alcalino-terreux excités par les rayons ultraviolets. Son spectre de phosphorescence catodique visible dans le sulfate de chaux donne, d'après *Urbain*[1], une bande à limites mal déterminées : de λ 577 à environ λ 501.

J'ai préparé une série de sulfures de *calcium* au néodyme sans fondant dans les conditions décrites précédemment, avec des dilutions croissantes (de 1 atome Nd : 21 atomes de Ca jusqu'à 1 atome Nd : 46400 atomes Ca). En excitant cette série de sulfures pendant 10 secondes avec la lampe à arc, on constate que le plus concentré est à peine phosphorescent ; le suivant (1/100) ne l'est guère plus ; les plus phosphorescents sont ceux qui ont comme dilution 1/464 et 1/2150. Leur durée de phosphorescence est plus longue que celle des deux premiers, mais plus courte que celle des suivants. Cette série, assez peu intense, émet une phosphorescence rose pâle.

Le *spectre* à la *température ordinaire,* pendant l'excitation, pour la plus intense (1 Nd : 464 Ca) comprend les groupes :

$\mu\mu$ 615-597 bande faible, diffuse, maximum à 610.
555-525 » » un peu plus nette, maximum à 525.

---

[1] *G. Urbain,* l. c.

Excités à la *température de l'air liquide* et observés pendant qu'ils reprennent la température ordinaire, les sulfures de calcium au néodyme donnent une phosphorescence plus vive ; leur spectre présente des bandes plus nettes : $\mu\mu$ 620—600 et $\mu\mu$ 539—500 ; la bande jaune est un peu déplacée vers le violet.

Les sulfures de *strontium* au néodyme sont un peu plus intenses que ceux de la série précédente ; par contre ils déclinent beaucoup plus rapidement. Le plus phosphorescent est aussi celui qui dure le plus ; il contient 1 atome Nd : 2150 atomes Sr. La phosphorescence est d'un rose plus pâle que celle de la série précédente. Le spectre de phosphorescence des sulfures de strontium au néodyme est caractérisé par les bandes suivantes :

$\mu\eta$	640-595	faible,	nette.
	575-570	»	»
	535-532	»	»

Les sulfures de *baryum* au néodyme que j'ai préparés étaient faibles et je n'ai pu, pour cette raison, effectuer des observations spectrales. Le moins faible de la série contient 1 atome Nd : 2150 atomes Ba. La phosphorescence de ces sulfure est aussi peu persistante.

2. *Sulfures au praséodyme.*

Ces sulfures sont encore plus faibles que les précédents ; c'était à prévoir, car le praséodyme donne un oxyde noir colorant fortement la masse lorsque la concentration est grande. L'optimum de phosphorescence se trouve ici comme pour le néodyme, vers la dilution de 1 atome Pr. : 2150 atomes du métal alcalino-terreux. Ces sulfures sont également doués de thermoluminescence qui se manifeste le mieux vers 200°.

Le *spectre* de *phosphorescence* n'a pu être observé que pour les sulfures du *calcium*, les autres séries étant trop peu intenses. Dans les meilleures conditions d'observation, on perçoit les bandes suivantes pour une concentration de 1 at. Pr : 464 at. Ca ; elles se détachent sur un faible fond continu.

$\mu\mu$ 680	intensité moyenne, doublet assez fort.	
670		
650	doublet ; max. 635 et 610.	
600		
570	»	faible.
545		
516	»	fort.
506		
496	»	assez fort.
492		

Le *spectre* de *catodoluminescence* donne dans le visible deux bandes intenses à λ 610 et λ 600, bandes qui coïncident avec deux maxima du spectre de phosphorescence.

Parmi les sulfures de la série du *strontium*, le plus intense possède la concentration 1 atome Pr : 2150 at. Sr ; mais il décline assez rapidement ; celui qui dure le plus contient 1 at. Pr : 10'000 at. Sr. La nuance de la phosphorescence est plutôt blanche.

Les sulfures de *baryum* au praséodyme sont un peu moins faibles que les sulfures de strontium. L'optimum de phosphorescence se trouve porté dans cette série vers des dilutions plus grandes, 1 at. Pr : 10000 at. Ba ; le maximum d'intensité correspond aussi au maximum de durée. Ici encore, comme pour les séries précédentes, le déclin de la phosphorescence est plus grand pour les fortes concentrations que pour les fortes dilutions.

La phosphorescence des sulfures alcalino-terreux au néodyme et au praséodyme peut être améliorée en ajoutant au sulfure un *fondant* dans la proportion de 2 à 10 %. Cette proportion doit être d'autant plus grande que la

dilution du luminophore est plus faible. Parmi les substances qui conviennent particulièrement comme fondant, on peut citer les sulfates de soude, de potasse, les phosphates de lithium et de sodium, le borax, le fluorure de calcium.

Enfin au point de vue de *l'optimum* (l'excitation étant produite par les rayons ultraviolets), j'ai constaté qu'il se trouvait porté, avec les terres rares, vers des concentrations plus grandes qu'avec les autres métaux, sans toutefois atteindre la valeur de $^1/_{250}$ qui, d'après les expérience de Brüninghaus, confirmées par *M. de Kowalski*[1] et moi, semble indiquer l'optimum en excitation catodique.

Aussi bien pour le néodyme que pour le praséodyme, j'ai essayé d'activer la phosphorescence en calcinant une seconde fois les sulfures avec des sels fusibles. Parmi les nombreux sels (purifiés) que j'ai étudiés, je me suis arrêté au mélange suivant, qui, pour les sulfures de calcium au néodyme (1 at. Nd : 464 at. Ca), me paraît être le meilleur : 2 % de sulfate de sodium et 4 % de phosphate de lithium. La température à laquelle fut effectuée cette seconde calcination était de 1150°.

Les sulfures au praséodyme sont faiblement améliorés par les fondants. Pour un sulfure dont la concentration est de 1 at. Pr. 464 Ca., les bandes de phosphorescence semblent apparaître le mieux lorsqu'il a été calciné avec 3 % de pyroborate de potasse $K_2B_4O_7$ et 2 % de sulfate de lithium.

3. *Sulfures à l'erbium.*

Les sulfures préparés avec *l'erbium du commerce* sont très fortement phosphorescents et n'exigent qu'une faible concentration. Leur spectre présente plusieurs bandes carac-

---

[1] *J. de Kowalski* et *Ch. Garnier*, loc. cit.

téristiques du samarium, du dysprosium et du terbium. Comme les bandes vertes et jaunes dominent dans le spectre de ces sulfures, la nuance de la phosphorescence est jaune-canari. Les sulfures préparés avec *l'erbium purifié* sont beaucoup moins intenses et la nuance de leur phosphorescence est beaucoup moins vive. Il est probable que l'erbium élémentaire est un mauvais luminophore et que la phosphorescence que j'ai obtenue avec l'erbium purifié par le procédé décrit précédemment tient à l'insuffisante pureté de cette terre. Tandis que le sulfure de calcium donne avec l'erbium purifié une phosphorescence assez intense, les sulfures de strontium et de baryum ne présentent qu'une faible lueur, à peine augmentée par des calcinations répétées avec divers sels fusibles.

Avec un sulfure de *calcium* de concentration 1 at. Er : 100 at. Ca, contenant en plus 5 $^0/_0$ Na_2SO_4, j'ai obtenu le *spectre* de phosphorescence suivant :

$\mu\mu$ 650	bande de moyenne intensité.
606	un peu plus forte.
600	assez forte, paraît dédoublable.
580	» » » »
569	étroite, un peu plus forte.
564	» moins forte.

Seule la bande λ 650 coïncide, dans la région visible, avec celle du spectre de catodoluminescence observé par *Urbain*[1] pour l'oxyde d'erbium dilué dans l'yttria.

Le néodyme, le praséodyme et l'erbium sont donc de mauvais luminophores ; ils ne donnent que de faibles bandes de phosphorescence dans la partie visible du spectre. Remarquons que le néodyme, le praséodyme et l'erbium sont très riches en bandes d'absorption dans la partie la moins réfrangible du spectre ; par contre, leur spectre

[1] *Urbain,* loc. cit.

de phosphorescence est faible ou pauvre en bandes dans cette même partie.

4. *Sulfures au samarium.*

Les propriétés luminophores du samarium sont particulièrement remarquables. De petites quantités de cette terre provoquent déjà une forte luminescence dans la chaux et divers diluants, s'ils sont excités par les rayons catodiques. Les spectres de catodoluminescence du samarium dans divers corps ont été étudiés et décrits par Urbain. Sur les conseils de *M. de Kowalski*[1] avec qui j'avais étudié la phosphorescence de quelques sulfures au samarium du commerce[2], j'ai purifié le samarium ayant servi dans ces premières recherches. Les déterminations que je publie dans ce travail ont donc été faites avec un produit soigneusement purifié par la méthode d'Urbain Lacombe, méthode qui permet d'éliminer l'europium.

J'ai commencé par établir, comme pour les sulfures précédents, des séries avec des teneurs en samarium décroissantes, sans adjonction de sel fusible. En observant la phosphorescence pendant l'excitation avec les lampes à arc de charbon, j'ai constaté que l'optimum de mes nouveaux sulfures s'était porté vers des concentrations plus grandes, ce qui tendrait à faire admettre la disparition d'un élément très luminophore au cours des fractionnements. Les spectres de phosphorescence des sulfures préparés avec le samarium pur sont plus nets et plus riches en raies que ceux préparés avec le produit commercial, si l'on examine dans les deux cas les sulfures les plus phosphorescents. J'attribue le déplacement de l'optimum au fait qu'avec le

---

[1] *J. de Kowalski et C. Garnier*, CR. loc. cit.

[2] Fourni par Drossbach, Freiberg.

samarium de Drossbach, dans lequel se trouvait un ou plusieurs éléments très luminophores, une faible quantité de ce produit était suffisante pour provoquer la phosphorescence ; la meilleure définition du spectre de phosphorescence doit tenir au fait, qu'avec le samarium purifié j'ai atteint la concentration correspondant réellement à l'optimum de phosphorescence pour cette terre dans les conditions d'excitation données ; dans les anciens sulfures par contre, le samarium ne jouait pas le rôle principal, car ces sulfures accusaient un optimum influencé par les terres étrangères.

Toutes les observations que j'ai faites viennent corroborer l'opinion plusieurs fois soutenue dans ces pages de l'importance du facteur chimique d'état de pureté, non seulement du phosphorogène, mais aussi du luminophore. De même les facteurs physiques, méthode de chauffage, état de la dilution, ont leur importance. Les conditions précises de l'optimum de la phosphorescence ne seront vraiment définies que lorsque les états chimiques et les circonstances physiques pourront être parfaitement caractérisés.

L'examen des diverses séries de sulfures soumis aux rayons ultraviolets a permis de classer les suivants parmi les plus phosphorescents durant l'excitation :

sulfure	de	calcium	au	samarium	1	at.	Sm :	500	at.	Ca. (environ).
»	»	strontium	»	»	1	»	» :	1000	»	Sr. »
»	»	baryum	»	»	1	»	» :	3000	»	Ba. »

Le déclin de la phosphorescence est très rapide pour les sulfures à faible dilution. En les observant 5 secondes après l'excitation, l'optimum est déjà déplacé vers les dilutions plus grandes :

sulfure	de	calcium	au	samarium	1	at.	Sm :	2000	at.	Ca. (environ).
»	»	strontium	»	»	1	»	» :	3000	»	Sr. »
»	»	baryum	»	»	1	»	» :	6000	»	Ba. »

L'optimum reste sensiblement constant si l'on opère la calcination des divers sulfures d'une même série avec des quantités égales d'un même sel fusible. Seuls, l'intensité des bandes et l'éclat de la phosphorescence sont augmentés. L'effet le meilleur est produit par 3 % de KF et 2 % Na_2SO_4 pour les sulfures de calcium. Les sulfures de strontium sont particulièrement sensibles à un mélange de 3 % $Na_2B_4O_7$ et 3 % CaF_2 ; ceux du baryum deviennent plus lumineux lorsqu'ils sont calcinés une seconde fois avec 2 % CaF_2, puis une troisième fois avec 2 % $K_2B_6O_{10}$ et 2 % $2\,Na_2B_4O_7$.

Influence de la température.

Déjà pour les sulfures au néodyme et au praséodyme on remarque des changements notables de la couleur de la phosphorescence, lorsqu'on les soumet à des variations de température, durant ou après l'excitation. Les sulfures au samarium et probablement aussi d'autres sulfures à base de terres rares se comportent comme les sulfures étudiés par Lenard et Klatt, c'est-à-dire, accusent un accroissement d'intensité, lorsque leur température, à partir d'une valeur relativement basse, s'élève après l'excitation et s'éteignent très rapidement, lorsque, dans les mêmes conditions, leur température s'abaisse.

Pour un même diluant, les bandes du spectre de phosphorescence ne paraissent pas notablement déplacées ; mais on remarque l'apparition d'un certain nombre de bandes nouvelles, à mesure que l'on se rapproche d'un certain optimum qui dépend de la température. Voici pour un sulfure de calcium au samarium les résultats d'une élévation de température pendant l'excitation :

T = 20° sulfure de calcium au samarium
1 at. Sm : 500 Ca + 3 % KF, 2 % Na_2SO_4

$\mu\mu$ 606,1	forte.
601,3	un peu moins forte.
570,2	forte.
566,1	moins forte.
560,4	à peine visible.
556,4	» » »

T = 100° le même sulfure.

652,6	large, faible, milieu.
614,8	faible.
609,6	»
606,0	forte.
601,3	moins forte.
598,2	faible.
595,2	»
577,4	très faible.
573,2	» »
570,3	forte.
566,1	moins forte.
560,3	assez faible.
556,4	très faible.

T = 165°	**Le même sulfure**
665,2—655,1	bande faible.
652,6—646,3	» »
645,7—641,6	» »
614	» »
609,4	» »
605.8	la plus forte.
601,4	moins forte.
598,3	faible.
595,2	»
587,0	à peine visible.
577,2	intensité moyenne.
573,0	» »
570,2	forte.
566,0	un peu moins forte.
562,7	très faible.
560,2	intensité moyenne.
556,2	plus faible.

Tandis qu'à la température ordinaire il n'est possible de voir que 6 bandes, dont 2 sont extrêmement faibles, on en voit déjà 13 à 100° et on en peut définir 17 à 165° ; cette dernière température est celle qui correspond au maximum d'intensité du spectre pour la concentration donnée.

A partir de cette température, plusieurs bandes disparaissent rapidement et vers 250° toute phosphorescence a disparu.

Le samarium dans le sulfure de strontium présente un accroissement d'intensité analogue ; mais le maximum se trouve être vers 100°. Voici son spectre de phosphorescence à cette température, la concentration étant de 1 at. Sm : 1000 at. Sr.

$\mu\mu$	606,8	bande faible.
	603,8	forte.
	598,2	moyenne.
	568,2	forte.
	564,5	moyenne.
	558,9	faible.
	555,2	»

A partir d'environ 150° toute phosphorescence a disparu. Le spectre du samarium dans le strontium est, comme l'on voit, moins riche en bandes de phosphorescence que celui du même élément dans le calcium. Cette constatation me paraît toute fortuite et tient sans doute aux conditions de la préparation. En cherchant à obtenir un produit plus lumineux, soit en faisant varier la température, soit en fixant plus exactement les proportions du samarium et de l'adjonction fusible, il est probable qu'on obtiendrait un spectre de phosphorescence pour le moins aussi riche en bandes que celui du sulfure de calcium.

Il en est de même à ce point de vue pour le sulfure de baryum ; sans compter un nombre de bandes égal à celui du sulfure de calcium, il en contient cependant plus que le sulfure de strontium. Ce fait tend à prouver que le diluant, sulfure de strontium, ne doit pas être moins bon que le diluant sulfure de baryum, puisque au point de vue des propriétés physiques et chimiques le strontium occupe une position intermédiaire entre celle du calcium et du baryum. Sans m'étendre davantage sur ces considérations, je donne

ci-après 3 spectres de la phosphorescence du samarium dans le sulfure de baryum. On voit que l'optimum correspond à une température encore moins élevée, aux environs de 0°.

T=—180° Sulfure de baryum au samarium. *1 at. Sm : 3000 at. Ba.*

μμ 567,0	bande faible.
563,6	» »

T=0°	**le même sulfure.**
657,2—649,3	intensité moyenne.
647,2—639,4	» »
607,5	» »
604,8	» »
602,2	forte.
598,8	assez forte.
593,0	» faible.
571,7	» »
567,1	forte.
563,6	» diffuse.
558,2	assez forte.
554,7	» »

T=20°	**le même sulfure.**
656,5—638,1	faible, semble se dédoubler.
608,0 etc.	

On retrouve les mêmes bandes que dans le spectre précédent, mais toutes un peu moins nettes et plus faibles.

D'après des mesures récentes effectuées par M. de Kowalski sur ces mêmes sulfures, il ressort que chaque groupe de bandes caractéristiques est influencé par la température d'une manière indépendante. Ainsi, un sulfure de calcium au samarium voit l'intensité de sa bande orange λ 605 s'élever plus rapidement que celle de la bande verte. L'optimum pour la première paraît être vers 165° et pour la seconde vers 170°. Tandis que l'intensité du vert augmente de 1,3 à 2,0 pour un intervalle de 70°, l'intensité du rouge croît pour le même intervalle de 0,7 à 1,7. Le déclin de la phosphorescence est beaucoup plus rapide à 170° qu'à la température ordinaire et le groupe orange paraît décliner plus vite que le groupe vert.

Les bandes caractéristiques des deux groupes orange et rouge paraissent être disposées d'une manière analogue dans les trois sulfures. Leur répartition dans le spectre sera mieux mise en évidence par les tableaux suivants :

I. *Position des bandes caractéristiques de Sm en λ dans les 3 sulfures.*

CaS	Différences		SrS	Différences		BaS	Différences	
λ	Δ		λ	Δ		λ	Δ	
6058	356	398	6038	356	393	6021	350	385
5702	42		5682	37		5671	35	
5666			5645			5636		

Mêmes bandes exprimées en fréquences 1/λ.

CaS	Différences		SrS	Différences		BaS	Différences	
$\frac{1}{\lambda}$	Δ		$\frac{1}{\lambda}$	Δ		$\frac{1}{\lambda}$	Δ	
1650,5	103,5	116,5	1656	104	115,5	1661	102,5	113,5
1754	13		1760	11,5		1763,5	11	
1767			1772,5			1774,5		

Ces tableaux montrent que les différences entre deux bandes caractéristiques du Samarium sont, à peu de chose près constantes dans les trois sulfures étudiés, lorsque ces différences sont prises entre deux bandes homologues. Si l'on calcule les différences de fréquences entre ces mêmes bandes dans les trois sulfures, on remarque une diminution progressive et constante de ces différences, à mesure que les radiations émises sont de plus courte longueur d'onde.

II. *Relation spectrale entre les 3 bandes du Sam dans les trois sulfures.*

	λ	Δ		λ	Δ		λ	Δ	
Sulf. de	Ca. 6058	20	37	5702	20	31	5666	21	30
» »	Sr. 6038	17		5682	11		5645	9	
» »	Ba. 6021			5671			5636		

Mêmes bandes exprimées en fréquences : 1/λ.

Sulf. de	Ca. 1650,5	6,5	11,5	1754	6	9,5	1767	5,5	7,5
» »	Sr. 1656	5		1760	3,5		1772,5	2	
» „	Ba. 1661			1763,5			1774,5		

On voit donc par ce dernier tableau que les différences de fréquence produites dans le spectre de phosphorescence par la nature des diluants tendent à s'atténuer, au fur et à mesure que le spectre se déplace vers le violet.

Influence de la radiation excitatrice.

On sait que la longueur d'onde de la lumière excitatrice joue un rôle prépondérant sur la production ou l'extinction de la phosphorescence. Il m'a paru intéressant de rechercher de quelle manière variait l'intensité des bandes de phosphorescence lorsqu'on excite un sulfure samarifère par des radiations de plus en plus courtes. La radiation excitatrice était fournie par la décharge oscillante entre électrodes de zinc ou de nickel, et afin de ne faire agir qu'une seule raie ou du moins un groupe restreint des raies du métal, je me suis servi du monochromateur décrit précédemment. Les observations ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre sur les deux bandes les plus fortes du spectre, soit la bande orange (λ 665) et la bande verte (λ 570). Les résultats se trouvent consignés dans le tableau ci-dessous.

III. *Répartition de l'intensité des bandes orange et verte du Sm en fonction de λ excitatrice dans un sulfure de calcium.*

Radiat. excitatr.	Intensité de la bande		Rapport d'intensité
λ	O orange	V verte	$\frac{O}{V}$
$\mu\mu$ 350 Ni	3,8	7,5	0,5
380 Zn	3,4	6,2	0,56
256 »	8,3	7,5	1,08
231-237 Ni	3,5	4,0	0,88
210 Zn	0,35	0,7	0,50

L'intensité de la bande orange passe par un maximum pour λ 256 et dépasse l'intensité de la bande verte ; pour des radiations plus faibles ou plus grandes que λ 256,

le rapport d'intensité entre la bande orange et la bande verte est toujours inférieur à l'unité.

Des observations semblables faites sur un sulfure de baryum samarifère fournissent des données analogues.

IV. *Répartition de l'intensité des bandes orange et verte du Sm en fonction de λ excitatrice dans un sulfure de baryum.*

Radiat. excitatr.	Intensité de la bande		Rapport d'intensité
λ	O orange	V verte	$\frac{O}{V}$
μμ 400 (Ni)	1,9	3,0	0,63
352,5 (Zn)	2,8	3,2	0,88
300 »	3,5	1,9	1,84
250,6 (Ni)	5,2	8,2	0,63
240 (Zn)	3,6	5,8	0,62

Le rapport d'intensité entre la bande orange et la bande verte est plus grand dans le diluant baryum que dans le diluant calcium. On remarque aussi que l'extrême rouge du spectre visible est plus fort dans le sulfure de baryum que dans le sulfure de calcium.

Les expériences que je relate sur l'optimum de la phosphorescence des terres rares dans les sulfures alcalino-terreux constituent un appui à la théorie de M. de Kowalski sur la photoluminescence. Nous avons vu, en effet, que pour produire la phosphorescence, deux groupes doivent être présents, un métal actif et un diluant et que leur union doit être la plus intime possible. Cette dernière condition est réalisée par l'adjonction d'un corps fusible et par un choix convenable de la température. Le métal actif joue le rôle de luminophore et le diluant, dans le cas particulier le sulfure, joue le rôle phosphorogène. On sait par les expériences d'*Elster et Geitel*[1] de *Lenard* et *Sem Seeland*[2] qu'il existe une union étroite entre la production

[1] *J. Elster et H. Geitel* (1889) Ann. Phys. *38,* 40; (1891) Ann. Phys. *44,* 722. Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte Zerstreung von mineralischen Oberflächen.

[2] *Lenard et Sem Seeland* (1909) Ann. Phys. 4.

de la phosphorescence et l'effet photo-électrique ; car les mêmes radiations qui excitent la phosphorescence, excitent aussi l'effet photoélectrique. Or, comme ce dernier repose sur une émission d'électrons, c'est également dans ce sens qu'il faut chercher une théorie de la phosphorescence.

Comme en général les propriétés électrogènes sont, de même que les propriétés luminophores, plus développées dans un mélange complexe (sulfure, fondant, métal actif) que dans un mélange binaire (chaux et métal actif, par exemple) on conçoit que le groupement électronogène du diluant puisse avoir une influence sur la position de l'optimum. Cette influence sera d'autant plus grande que le rôle joué par les rayons secondaires dans la production de la luminescence l'emportera sur le rôle joué directement par l'excitant ; c'est pourquoi l'on peut s'attendre à trouver, pour le même mélange, un optimum différent selon la source d'excitation. Les expériences que j'ai faites pour déterminer le maximum d'intensité lumineuse, soit pour les sulfures aux terres rares, soit pour les sulfures au bismuth ou au manganèse ont établi que ce maximum se trouvait être vers de plus grandes dilutions en excitation ultraviolette qu'en excitation catodique.

Au point de vue de la phosphorescence, j'ai constaté que les sulfures aux terres rares présentaient une grande analogie avec les sulfures au bismuth ; l'un et l'autre ont une phosphorescence plus durable, lorsque la proportion du métal actif est faible. Si l'on examine des sulfures de concentration plus forte, leur durée est non seulement plus courte mais leur couleur est aussi moins vive ; elle est par contre plus caractéristique du luminophore employé. Cette analogie entre le bismuth et les terres rares est un point commun de plus et peut s'ajouter aux caractères chimiques : trivalence, isomorphisme, etc., qui ont déjà été signalés. Let terres rares semblent cependant

être de moins bons luminophores que le bismuth ou que d'autres métaux également très actifs (Cu, Mn, Pb) dans les sulfures alcalino-terreux. Quelques-unes, tel le samarium, peuvent être comparées au bismuth, d'autres, comme le néodyme et le praséodyme sont de moins bons luminophores et ne donnent de la phosphorescence que par élévation de température.