
RECHERCHES

SUR

L'URANIUM ET SES COMPOSÉS,

PAR M. JULES ALOY,

Licencié ès Sciences mathématiques et ès Sciences physiques,
Docteur en médecine,
Préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse.



INTRODUCTION.

La découverte de l'uranium est de date assez récente. Pendant longtemps l'on a décrit comme corps simple, sous le nom d'*urane*, l'oxyde inférieur UO^2 . Cet oxyde possède, en effet, la propriété remarquable de fonctionner le plus souvent comme un élément et donne, en particulier, naissance à toute une série de sels fluorescents, stables, bien cristallisés et possédant en outre les principaux caractères des autres sels métalliques.

La confusion cessa seulement à la suite des recherches classiques de Péligré. Dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 16 mai 1842, cet auteur annonça que l'urane est une combinaison d'oxygène et d'un métal, l'uranium, dont il indiqua la préparation et les principales propriétés. L'importance de cette découverte provoqua de nombreux travaux : Berzélius, Ebelmen, Wertheim, etc., confirmèrent les résultats de Péligré et firent connaître de nombreuses combinaisons du nouveau corps simple. Toutefois, l'uranium, peu répandu dans la nature et très difficile à préparer, resta classé parmi les métaux rares sans applications pratiques.

Durant ces dernières années l'étude de l'uranium a pris un intérêt nouveau. Grâce surtout aux travaux de M. Moissan, la préparation du métal est devenue simple et facile ; la présence dans les minerais d'uranium des gaz rares de l'atmosphère et des principales substances radioactives, la propriété du carbure de donner naissance au contact de l'eau à de très nombreux hydrocarbures gazeux et liquides, ont vivement attiré l'attention des chimistes ; en même temps, la découverte de nouveaux gisements a permis de ranger l'uranium à côté des métaux usuels.

J'ai pensé qu'il serait utile de contribuer, par de nouvelles recherches, à compléter l'histoire de cet élément.

L'exposition de mes expériences comprend quatre Chapitres. Dans le premier, j'étudie les divers modes de production et de préparation de l'uranium métallique; le deuxième et le troisième Chapitres sont consacrés respectivement aux composés uraneux et uraniques; dans le quatrième, je fais connaître une méthode nouvelle de détermination du poids atomique de l'uranium.

Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse. Qu'il me soit permis d'exprimer à M. le Professeur Paul Sabatier ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

CHAPITRE I.

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DE L'URANIUM.

Les méthodes actuelles de production ou de préparation de l'uranium peuvent se diviser en deux groupes suivant que l'on cherche à obtenir le métal par réduction des oxydes anhydres ou par décomposition des chlorures uraneux.

Le premier groupe comprend : 1° la méthode du four électrique de M. Moissan ; 2° les procédés de réduction des oxydes par les métaux et en particulier par l'aluminium.

RECHERCHES SUR L'APPLICATION DU FOUR ÉLECTRIQUE A LA PRÉPARATION DE L'URANIUM.

La réduction des oxydes d'uranium par le charbon, impossible aux températures les plus élevées des fourneaux, s'opère, au contraire, très aisément dans le four électrique. M. Moissan a pu ainsi préparer des proportions considérables d'uranium métallique.

Dans une première série de recherches entreprises en 1892, il employa un arc correspondant à 450 ampères et 55 à 60 volts; il obtint ainsi avec un mélange d'oxyde U^3O^8 en excès et de charbon de sucre, un poids de 200^{gr} à 220^{gr} de métal combiné à un poids de carbone d'environ 13 pour 100.

La même expérience répétée en 1893 avec 800 ampères et 45 volts donna, en huit minutes, 350^{gr} d'uranium. Le métal dans ces conditions contenait un peu de carbone qu'il était possible d'enlever par un affinage ultérieur.

Plus récemment encore, en soumettant 800^{gr} d'un mélange d'oxyde U^3O^8 en

excès et de charbon à l'action de l'arc produit par 900 ampères et 50 volts, M. Moissan a obtenu un carbure bien défini de formule C^3U^2 .

Quant à la température du four électrique, elle a été approximativement fixée par le même auteur : avec 30 ampères et 55 volts, elle ne dépassait pas 2250° ; elle était voisine et un peu inférieure à 2500° avec 100 ampères et 45 volts et atteignait 3000° avec 450 ampères et 70 volts (1). Il faut évidemment tenir compte, pour de semblables évaluations, des dimensions du four électrique, car la température est toujours voisine de 3000° dans la partie la plus proche de l'arc.

Les densités des courants employés par M. Moissan étant bien supérieures à celles dont on dispose dans les laboratoires, il m'a paru intéressant de rechercher s'il était possible de préparer de l'uranium avec des courants plus faibles. J'ai, à cet effet, entrepris deux séries de recherches en faisant varier la densité du courant dans de grandes limites, d'abord entre 15 et 25 ampères, puis entre 100 et 200 ampères.

Comme il était nécessaire de modifier les dimensions des fours, j'ai dû les construire moi-même avec des briques de chaux vive taillées.

Suivant un premier dispositif, la brique inférieure présentait une surface plane horizontale creusée en son centre d'une cavité pouvant contenir un creuset de charbon; cette partie de l'appareil était placée dans une caisse remplie de chaux vive pulvérisée : la brique supérieure, très volumineuse, s'appliquait exactement sur l'inférieure et formait un léger dôme vis-à-vis de la cavité; enfin deux rainures horizontales livraient passage aux électrodes.

Suivant un autre mode opératoire, les deux briques de chaux ajustées étaient percées de trous verticaux; l'électrode inférieure était mise en contact avec le creuset de charbon, et l'électrode supérieure pouvait s'élever ou s'abaisser suivant les progrès de la réaction.

Je me suis conformé, pour toutes les précautions à prendre afin d'assurer le bon fonctionnement de l'appareil, aux indications fournies par M. Moissan (2).

Un certain nombre des expériences que je vais rapporter ont été faites hors de la Faculté des Sciences : Je tiens à remercier M. l'abbé Brouquier qui a bien voulu m'offrir l'hospitalité dans son laboratoire, ainsi que MM. les directeurs de la Société toulousaine d'Électricité qui ont mis à ma disposition leurs machines et leur personnel.

La première série de recherches effectuées avec un courant de densité comprise entre 15 et 25 ampères m'a donné des résultats très médiocres : en réduisant la cavité du four à 4^{cc} à 5^{cc} et en employant le courant maximum dont je disposais, les électrodes devaient être amenées presque au contact pour que l'arc se produisît :

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 1031; t. CXVI, p. 347; t. CXXII, p. 274.

(2) MOISSAN, *Le four électrique*.

pendant toute la durée de l'expérience, cet arc restait très petit. Après refroidissement de la masse dans le four, on trouvait au voisinage des électrodes un petit fragment de carbure dont le poids ne dépassait pas 4 à 5 décigrammes; la plus grande partie de la masse était transformée en UO^2 .

Les résultats ont été bien plus satisfaisants en employant des courants de 100 à 200 ampères.

Déjà avec un courant de 100 à 110 ampères, l'arc très petit au début de l'expérience pouvait bientôt être considérablement allongé, en même temps de brillantes étincelles apparaissaient autour des électrodes. Au bout de 10 minutes, l'expérience était terminée; après refroidissement, il restait dans le creuset quelques fragments de carbure. J'ai constaté, en variant les conditions de l'expérience, que l'on ne devait pas opérer sur plus de 30^{gr} à 40^{gr} de matière.

En comprimant très fortement dans le four électrique un mélange de 100^{gr} d'oxyde vert U^3O^8 et de 10^{gr} de charbon de sucre, j'ai pu obtenir en dix à quinze minutes environ 25^{gr} d'uranium, à l'aide d'un courant de 150 ampères.

Enfin, en utilisant le courant maximum de 200 ampères dont je pouvais disposer, j'ai préparé 50^{gr} de métal avec 200^{gr} de mélange d'oxyde et de charbon.

Les conditions de meilleur rendement ont été réalisées en opérant avec 55 à 60 volts.

Dans toutes ces expériences, le second dispositif portant les électrodes verticales a donné un poids supérieur de métal.

En résumé, on doit conclure qu'il est possible de préparer de l'uranium dans un four électrique de dimensions appropriées avec un courant de 150 ampères et 50 à 60 volts; un courant de densité plus faible doit être considéré comme pratiquement insuffisant.

L'uranium ainsi produit contient du carbone en quantité d'autant plus considérable que l'expérience a été plus longtemps prolongée; en général, les échantillons que j'ai préparés renfermaient 94 pour 100 à 96 pour 100 de métal.

Cet uranium carburé offre l'aspect de la fonte de fer; il donne de brillantes étincelles quand on le frappe avec un corps dur, ou que l'on agite des fragments contre les parois du vase qui les contient; il est facilement attaqué par la plupart des réactifs et peut servir à préparer de nombreux composés du métal.

RÉDUCTION DES OXYDES ANHYDRES D'URANIUM PAR LE MAGNÉSIUM ET L'ALUMINIUM.

Péligot avait déjà remarqué que les oxydes d'uranium sont réduits au rouge par le potassium. Cette méthode ne saurait, évidemment, constituer un bon mode de préparation à cause de l'impossibilité de faire un mélange homogène.

J'ai essayé d'opérer la même réduction en m'adressant à des métaux qui joignent

à une grande affinité pour l'oxygène l'avantage d'être très maniables; j'ai choisi le magnésium et l'aluminium.

Cas du magnésium. — Le magnésium est parmi tous les métaux usuels celui qui dégage le plus de chaleur par sa combinaison avec l'oxygène; il m'était donc permis de penser qu'il décomposerait les oxydes d'uranium. Cette réduction s'effectue en effet facilement sous l'influence de la chaleur seule; pour la mettre en évidence j'ai adopté le dispositif suivant: Le mélange d'oxyde U^3O^8 en excès et de magnésium en poudre était placé dans plusieurs nacelles en porcelaine à l'intérieur d'un tube en verre peu fusible disposé sur une grille à gaz; afin d'éviter l'oxydation ultérieure du métal je dirigeais dans le tube, pendant toute la durée de l'expérience, un courant d'hydrogène sec et pur. Dès que l'air était complètement chassé je chauffais progressivement chaque nacelle. La réaction se produisait à la température du rouge avec une violence extrême; une partie de la masse était projetée hors des nacelles qui étaient profondément attaquées. Après refroidissement dans l'hydrogène il restait dans le tube un mélange d'uranium, de magnésium et d'oxyde UO^2 en excès. Sur les parois des nacelles il s'était formé une couche noirâtre de siliciure de magnésium qui, traitée par l'eau, donnait de l'hydrogène silicié spontanément inflammable.

L'uranium produit par ce procédé se présente sous la forme d'une poudre noire, altérable à l'air humide et soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique dilués avec dégagement d'hydrogène.

Cette méthode constitue un mode de production facile à réaliser mais non une préparation pratique, à cause de l'impossibilité où l'on se trouve de séparer le métal de sa gangue, soit par fusion soit à l'aide des réactifs chimiques.

Cas de l'aluminium. — Les oxydes d'uranium sont également réduits par l'aluminium. M. Moissan (1) avait déjà constaté la possibilité de faire des alliages des deux métaux en introduisant dans un bain d'aluminium fondu des mélanges d'oxyde U^3O^8 et d'aluminium pulvérisé. Comme il est nécessaire d'éviter un excès d'aluminium si l'on veut arriver au métal pur, j'ai adopté un autre dispositif: Un mélange bien desséché d'oxyde U^3O^8 en excès et d'aluminium en poudre très fine a été tassé fortement dans un creuset en porcelaine. Après avoir ajouté à la surface une certaine quantité d'oxyde j'ai chauffé progressivement le creuset. La réaction s'est produite à la température du rouge vif avec violence, mais sans projection; la température a été assez élevée pour fondre une partie de la masse. Après refroidissement j'ai constaté la présence d'uranium par l'action de l'acide chlorhydrique dilué qui m'a donné une solution verte de chlorure, tandis que les oxydes amorphes d'uranium ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique faible.

Toutefois cette méthode, comme la précédente, constitue un simple mode de

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 2.

production, car le métal attaqué par la plupart des réactifs ne peut être séparé de l'alumine et de l'oxyde en excès.

Aluminothermie de l'uranium. — Récemment M. Goldschmidt a fait breveter, sous le nom d'*aluminothermie des métaux*, un procédé de préparation du chrome, du manganèse, du nickel et du cobalt à l'état pur (1).

Le principe de la méthode consiste à utiliser, grâce à un dispositif ingénieux, la chaleur produite par la réduction des oxydes pour séparer le métal à l'état fondu : M. Goldschmidt place dans un creuset un mélange d'oxyde à réduire et d'aluminium pulvérisé. Pour amorcer la réaction il allume à la surface un mélange de poudre de magnésium et de bioxyde de baryum : bientôt la réaction se propage à toute la masse en développant une température suffisante pour fondre le métal qui se rassemble à la partie inférieure du creuset, pendant que l'alumine également fondue vient nager à la surface en projetant une lumière éblouissante.

Dès que j'ai eu connaissance des travaux de Goldschmidt j'ai essayé d'appliquer sa méthode à la préparation de l'uranium. Ainsi que je pouvais le prévoir d'après mes expériences antérieures la réduction s'effectue facilement ; il suffit d'implanter un fil de magnésium dans un mélange intime d'oxyde U^3O^8 et d'aluminium pulvérisé puis d'enflammer ce fil pour que toute la masse entre en réaction ; l'on évite ainsi les projections de substance qui se produisent par l'emploi du mélange de magnésium et de BaO^2 . Toutefois la température développée par la réduction est insuffisante pour fondre le métal.

Je suis arrivé au point de fusion de l'uranium en substituant à l'oxyde U^3O^8 préparé à haute température l'oxyde UO^2 qui est beaucoup plus facile à réduire et en combinant l'action de la chaleur extérieure avec celle qui est produite par la réaction.

Après avoir préparé l'oxyde UO^2 à aussi basse température que possible en réduisant par l'hydrogène l'hydrate uranique UO^3, H^2O j'ai mélangé 100^{gr} de cet oxyde avec 10^{gr} d'aluminium en poudre. La masse bien tassée dans un creuset a été portée à la température du rouge, j'ai ensuite provoqué la réaction au moyen d'une petite cartouche formée avec du magnésium et du bioxyde de baryum. La réduction a été immédiate, la masse a beaucoup diminué de volume et il s'est formé à la surface une croûte très dure constituée par de l'alumine fondue et de l'oxyde d'uranium en excès. Après refroidissement j'ai trouvé dans la partie inférieure du creuset un culot métallique du poids de 20^{gr} environ.

En opérant sur 200^{gr} à 250^{gr} de matière j'ai obtenu de la même façon 30^{gr} à 35^{gr} d'uranium.

(1) GOLDSCHMIDT, *Liebig's Ann.*, t. CCCL, p. 19; *Revue de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 49.

Avec des poids plus considérables de matière il est préférable de produire la réaction sur une petite masse puis d'ajouter le reste du mélange par petites portions. Dans ces expériences les poids d'aluminium doivent être assez inférieurs aux poids théoriques donnés par l'équation



Les meilleures proportions m'ont paru les suivantes :

UO ² pour 100	90 environ
Al » 	10 »

L'uranium que j'ai préparé est sous forme de masses compactes à cassures brillantes; il est peu malléable et se laisse rayer par l'acier. Sa densité est inférieure et voisine de 16,5. Il est peu altérable à l'air sec, mais à l'air humide sa surface ternit rapidement. Les acides dilués le dissolvent avec dégagement d'hydrogène.

Deux échantillons ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.
Uranium pour 100 (1)	98,0	96,3
Aluminium » 	0,8	1,3
Résidu » 	1,2	2,4
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Le résidu insoluble dans les acides dilués est formé presque entièrement par de l'oxyde UO².

Très récemment M. Stavenhagen (2) a indiqué une modification de la méthode de Goldschmidt qui la rend applicable à la préparation des métaux les plus réfractaires. Le procédé consiste à ajouter au mélange d'aluminium et d'oxyde à réduire une petite quantité d'air liquide. En opérant avec 20^{gr} d'un mélange d'oxyde U³O⁸ et d'aluminium et 30^{gr} d'air liquide M. Stavenhagen a obtenu un culot qui semble être de l'uranium, mais dont il ne donne pas l'analyse. Cette méthode ne permet pas d'employer plus de 50^{gr} de matière à cause de la violence de la réaction.

PRÉPARATION DE L'URANIUM A PARTIR DES CHLORURES URANEUX.

A ce groupe de méthodes se rattache le procédé de Peligot qui consistait à faire agir le potassium sur le chlorure uraneux (3). La réaction provoquée par une

(1) Le calcul de cette analyse et de la plupart de celles qui suivent a été fait avec U = 240.

(2) STAVENHAGEN, *Berichte*, t. XXXII, p. 1513-3064.

(3) PÉLIGOT, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 507.

faible élévation de température était tellement vive que le creuset dans lequel il opérait était souvent brisé. Après épuisement de la masse par l'eau glacée, l'alcool et l'éther, l'uranium restait sous forme pulvérulente.

Zimmermann a essayé de modérer la réaction sans la rendre bien pratique en substituant le sodium au potassium et en opérant en présence d'un grand excès de chlorure de sodium. Le principal obstacle à l'application des méthodes précédentes provient de la grande avidité pour l'eau du chlorure uraneux; il est à peu près impossible de retirer ce corps du tube où il a été produit sans qu'une grande partie en soit altérée.

M. Moissan⁽¹⁾ a très heureusement modifié la méthode en s'adressant au chlorure double $\text{UCl}_4, 2\text{NaCl}$ qui est beaucoup moins altérable que le chlorure uraneux.

M. Moissan opérait la réduction de ce chlorure double par le sodium dans un cylindre en fer très épais (hauteur 20^{cm}, 5, diamètre extérieur 10^{cm}, diamètre intérieur 5^{cm}, profondeur 17^{cm}, 5). Après la réaction, la matière pulvérulente était traitée par l'alcool qui enlevait le sodium, puis épuisée par l'eau bouillie froide, l'alcool et l'éther.

Les chlorures doubles $\text{UCl}_4, 2\text{KCl}$ et $\text{UCl}_4, 2\text{LiCl}$ dont j'indique plus loin la préparation peuvent également servir dans cette expérience; l'on peut même réduire sans inconvénient les dimensions de l'appareil. Ainsi, j'ai préparé de l'uranium en plaçant, par couches alternatives, du chlorure $\text{UCl}_4, 2\text{KCl}$ et du potassium dans un cylindre de fer doux fermé par un bouchon à vis et présentant une épaisseur de parois de 3^{cm} pour un diamètre intérieur de 2^{cm}, 5. La réaction provoquée par un feu de bois dégageait assez de chaleur pour porter le tube au rouge. Comme dans l'expérience de M. Moissan la masse était épuisée d'abord par l'alcool, puis par l'eau glaciale, l'alcool et l'éther.

L'uranium ainsi préparé ne diffère pas comme aspect, ni comme propriétés, de celui qu'avait obtenu M. Moissan. Il est sous forme pulvérulente et renferme comme impuretés un peu d'oxyde et des traces de métal alcalin.

Électrolyse des chlorures doubles fondus. — M. Moissan a également fait connaître, à partir du chlorure double d'uranium et de sodium, un procédé de préparation de l'uranium qui s'applique aux autres chlorures doubles uraneux alcalins.

La méthode consiste à électrolyser le chlorure double fondu. M. Moissan employait des courants assez intenses pour maintenir le bain à l'état de fusion. Mais on peut opérer avec des courants de densité moindre en chauffant directement le sel double. Ainsi, j'ai préparé de l'uranium par électrolyse du chlorure double $\text{UCl}_4, 2\text{KCl}$ en maintenant ce sel fondu dans un vase de porcelaine placé sur un

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 275.

fourneau à gaz. Le couvercle du vase portait quatre ouvertures : deux de ces ouvertures livraient passage aux électrodes, les deux autres permettaient d'établir un courant d'hydrogène pendant toute la durée de l'expérience.

Le courant qui m'a servi était de 12 à 15 ampères avec une différence aux bornes de 8 à 10 volts.

L'uranium produit par électrolyse est plus actif que celui qui provient des autres méthodes. Il est attaqué facilement par l'iode, tandis que l'uranium préparé par Zimmermann était inattaquable par cet élément à toutes les températures.

J'ai constaté en employant diverses électrodes métalliques que, dans la plupart des cas, l'uranium se combine avec le métal de l'électrode; cela a lieu notamment pour le fer, l'aluminium, le cadmium et le platine.

CHAPITRE II.

RECHERCHES SUR LES SELS URANEUX.

Les recherches qui font l'objet de ce Chapitre ont porté sur diverses combinaisons de l'uranium; elles seront exposées dans l'ordre suivant :

- 1° Chlorures doubles d'uranium et des métaux alcalins et alcalino-terreux;
- 2° Oxychlorures d'uranium;
- 3° Bromures doubles d'uranium et des métaux alcalins;
- 4° Oxyde uraneux cristallisé;
- 5° Hydrate uraneux;
- 6° Production à l'état cristallisé de quelques sels uraneux (arséniate, oxalate, phosphate, chlorophosphate).

1° Combinaisons du chlorure uraneux avec les chlorures alcalins et alcalino-terreux.

Le chlorure uraneux possède une grande tendance à s'unir aux chlorures alcalins et alcalino-terreux. Néanmoins, le seul composé de cet ordre décrit jusqu'à ce jour est le chlorure double d'uranium et de sodium, qui a servi à M. Moissan pour préparer l'uranium.

J'ai réussi à produire un assez grand nombre de composés analogues.

Chlorure double d'uranium et de potassium $UCl_4, 2KCl$. — Ce sel s'obtient

facilement par l'action des vapeurs de chlorure uraneux sur le chlorure de potassium sec. L'expérience s'effectue dans un tube en verre de Bohême placé sur une grille à gaz. Le chlorure uraneux est produit à l'une des extrémités du tube en dirigeant un courant de chlore sec et pur sur de l'uranium carburé, les vapeurs sont ensuite entraînées sur le chlorure alcalin placé dans une série de nacelles chauffées au rouge sombre. Le chlorure uraneux est complètement arrêté par le chlorure de potassium qui se colore en vert, puis la masse fond par suite de la formation du sel double. Lorsque la transformation est complète dans la première nacelle, l'action s'étend successivement à celles qui suivent.

L'on peut, dans cette expérience, remplacer le carbure d'uranium par un mélange d'oxyde anhydre et de charbon, mais il est alors nécessaire d'élever fortement la température et, par suite, d'opérer dans un tube en verre peu fusible protégé par une enveloppe de clinquant.

Propriétés. — Ainsi préparé le chlorure double d'uranium et de potassium se présente sous la forme d'une masse cristalline colorée en vert pâle au moment de sa formation et qui devient vert émeraude en absorbant l'humidité de l'air. Il est fusible vers 350° et peut être chauffé au rouge sans émettre de vapeurs. Ce sel double est beaucoup moins altérable que le chlorure uraneux, néanmoins son avidité pour l'eau oblige à le conserver en tube scellé. La solution aqueuse s'oxyde lentement à l'air en prenant la coloration jaune caractéristique des sels uraniques; quand on chauffe cette solution, elle brunit sans perdre sa limpidité, puis laisse déposer un sel basique noir.

L'eau exerce sur ce sel une véritable action dissociante, la solution contient de l'acide chlorhydrique libre et refuse de cristalliser par évaporation dans le vide sec; ainsi s'expliquent les succès de Berzélius et des auteurs qui ont voulu préparer les chlorures doubles par voie humide au moyen du mélange des constituants. Dans toutes les expériences de ce genre, le chlorure alcalin se déposait tout d'abord, et par évaporation complète de la solution il restait une masse verte incristallisable constituée par un oxychlorure uraneux.

L'alcool produit également la dissociation du sel double et donne une solution verte beaucoup plus oxydable que la solution aqueuse.

Le chlorure double d'uranium et de potassium est à peu près insoluble dans l'éther et très soluble dans l'acide acétique.

Analyse. — L'analyse de ce composé a été effectuée en pesant le chlorure de potassium sec placé dans les nacelles, puis le chlorure double après complète transformation; la différence de poids représente le poids de chlorure uraneux fixé sur le chlorure alcalin. J'ai ensuite cherché dans la solution aqueuse les poids d'uranium et de chlore total en dosant l'uranium à l'état de U^3O^8 et le chlore à l'état de chlorure d'argent.

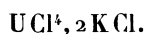
Deux analyses concordantes m'ont fourni les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de chlorure KCl employé.....	1,022	0,728
Poids de UCl ⁴ fixé : trouvé.....	2,490	1,843
Poids de UCl ⁴ fixé : théorique pour UCl ⁴ , 2KCl....	2,514	1,877

Dans la solution aqueuse pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	44,1	44,8	45,1
Chlore total dosé en AgCl.....	40,0	40,2	40,1

Ces nombres s'accordent suffisamment avec la formule



Chlorure double d'uranium et de lithium UCl⁴, 2LiCl. — Le chlorure de lithium absorbe, comme celui de potassium, les vapeurs de chlorure uraneux pour donner naissance à un sel double.

La préparation de ce composé est en tous points semblable à celle du sel double de potassium, il me paraît inutile d'en donner le détail. Les deux chlorures doubles offrent, du reste, une grande analogie de propriétés.

Le chlorure double d'uranium et de lithium est constitué par une masse cristalline verte, fusible sans émettre de vapeurs. Il est très avide d'eau et donne une solution verte qui brunit quand on la chauffe. Cette solution contient déjà de l'acide libre à la température ordinaire et refuse de cristalliser par évaporation dans le vide sec.

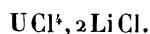
Les analyses suivantes établissent la composition de ce sel double :

	I.	II.
Poids de chlorure LiCl employé.....	0,652	0,800
Poids de UCl ⁴ fixé : trouvé.....	2,67	3,25
Poids de UCl ⁴ fixé : théorique pour UCl ⁴ , 2LiCl....	2,82	3,58

Dans la solution aqueuse pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	50,2	50,0	51,3
Chlore total dosé en AgCl.....	44,8	45,1	45,6

Ces nombres s'accordent avec la formule



Dans ces analyses, les poids d'uranium sont inférieurs aux poids théoriques à cause de la difficulté considérable que l'on éprouve pour obtenir une transformation complète sans décomposition partielle du chlorure de lithium.

J'ai vérifié également que le chlorure uraneux s'unit par action directe aux chlorures de rubidium et de cæsium, pour former des sels doubles semblables par leur aspect et leurs propriétés aux chlorures doubles précédemment décrits.

Combinaisons du chlorure uraneux avec les chlorures alcalino-terreux. — Les chlorures anhydres de baryum, de calcium et de strontium possèdent comme les chlorures alcalins la propriété de s'unir par voie sèche au chlorure uraneux. Toutefois la production des sels doubles correspondants exige certaines précautions; il est nécessaire, à cause du peu de stabilité des chlorures alcalino-terreux, d'opérer la dessiccation dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

La préparation s'effectue, comme dans le cas des sels doubles alcalins, à l'intérieur d'un tube en verre de Bohême placé sur une grille à gaz. Le chlorure uraneux est produit à l'une des extrémités du tube par l'action du chlore sur le carbure d'uranium, puis dirigé sur le chlorure alcalino-terreux placé dans une série de nacelles chauffées au rouge. Les vapeurs de chlorure UCl^4 sont d'abord arrêtées par la première nacelle, l'action s'étend ensuite de proche en proche.

Propriétés. — Les chlorures doubles d'uranium et des métaux alcalino-terreux présentent une coloration verte plus accentuée que celle des sels doubles alcalins. Comme ces derniers, ils sont fusibles sans émettre de vapeurs et absorbent l'humidité de l'air. Les solutions aqueuses sont vertes et peu oxydables au contact de l'air, il faut plusieurs jours pour que la transformation en sels uraniques soit complète. Ces solutions sont déjà dissociées à la température ordinaire et refusent de cristalliser quand on les concentre.

J'ai effectué l'analyse de ces chlorures en dosant, dans la solution aqueuse, le métal alcalino-terreux, l'uranium et le chlore total.

Chlorure double d'uranium et de baryum.

La solution aqueuse contient pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie pour $UCl^4, BaCl^2$.
	I.	II.	
Baryum dosé en SO^4Ba	23,1	23,3	23,2
Uranium dosé en U^3O^8	40,0	40,1	40,6
Chlore total dosé en $AgCl$	36,8	36,2	36,1

Chlorure double d'uranium et de calcium.

La solution aqueuse contient pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie pour U Cl ⁴ , Ca Cl ² .
	I.	II.	
Calcium dosé à l'état d'oxalate	8,9	8,5	8,1
Uranium dosé en U ³ O ⁸	48,2	48,4	48,7
Chlore total dosé en AgCl.....	42,7	43,0	43,1

Chlorure double d'uranium et de strontium.

La solution aqueuse contient pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie pour U Cl ⁴ SrCl ² .
	I.	II.	
Strontium dosé en SO ⁴ Sr.....	17,2	17,1	16,1
Uranium dosé en U ³ O ⁸	44,0	43,8	44,5
Chlore dosé en AgCl.....	38,5	38,9	39,4

Ces nombres s'accordent avec les formules



L'excès du métal alcalino-terreux provient de la dissociation du chlorure que l'on ne peut éviter totalement, même dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

2° Oxychlorures uraneux.

Le chlorure uraneux UCl⁴ est extrêmement avide d'eau et subit, au contact de ce liquide, une véritable décomposition : une partie du chlore est mise en liberté sous forme d'acide chlorhydrique, en même temps il se produit un oxychlorure soluble, grâce à l'acidité de la liqueur. En concentrant la solution, l'acide chlorhydrique s'en va et l'oxychlorure se dépose.

J'ai réussi, en variant les conditions de l'expérience, à obtenir deux de ces composés sous forme bien définie.

Oxychlorure vert. — La solution aqueuse du chlorure uraneux, évaporée dans le vide sec à basse température, laisse un résidu vert incristallisable, constitué par un oxychlorure. Pour avoir ce sel sous forme définie, j'ai utilisé son inégale solubilité dans l'alcool et dans l'éther. La masse verte, déliquescente, provenant de l'évaporation du chlorure, a été dissoute dans l'alcool, puis additionnée d'éther en excès; il se déposait ainsi un précipité cristallin vert pâle qui, lavé plusieurs fois à l'éther anhydre et desséché rapidement dans le vide, correspondait à la composition suivante :

Pour 100 parties de sel :

	Trouvé.			Théorie pour U Cl ⁴ , U O ² , H ² O.
	I.	II.	III.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	71,8	71,0	71,5	71,4
Chlore dosé en AgCl.....	20,9	21,1	21,2	21,1
Eau par différence.....	2,3	2,9	2,3	2,7

Ces nombres correspondent à la formule



Cet oxychlorure est assez soluble dans l'eau et sa solution refuse de cristalliser par concentration. Quand on chauffe cette solution, elle se décompose et laisse déposer un sel basique noir.

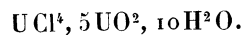
Oxychlorure noir d'uranium. — Berzélius avait constaté que la solution aqueuse de chlorure uraneux, concentrée par la chaleur, brunit puis laisse déposer une poudre noire dont il ne détermina pas la composition. En réalité, il se forme, dans cette expérience comme dans la précédente, un oxychlorure.

En diluant suffisamment la liqueur et en chauffant très doucement, le précipité qui se dépose est cristallin; il est au contraire amorphe et volumineux si l'on élève brusquement la température.

L'analyse du précipité cristallin m'a donné pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour U Cl ⁴ , 5 U O ² , 10 H ² O.
	I.	II.	III.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	75,8	75	»	74,9
Chlore dosé en AgCl.....	7,0	6,9	»	7,3
Eau dosée directement.....	9,5	9,3	9,3	9,4

Ces nombres conduisent à la formule



L'oxychlorure précédent est insoluble dans l'eau et très peu oxydable, il cède facilement son chlore par de simples lavages à l'eau chaude et se transforme en hydrate uraneux. Il peut donc servir, ainsi que je le dirai plus loin, à préparer ce dernier composé.

Les oxychlorures d'uranium se produisent également dans d'autres circonstances :

Si l'on met au contact d'une solution de chlorure UCl⁴ de l'hydrate uraneux récemment précipité, en évitant l'action de l'air, il se dépose après plusieurs jours un précipité noir contenant une partie du chlore de la liqueur; ce précipité est donc constitué par un oxychlorure. Toutefois la composition de ce sel varie avec les conditions de l'expérience et en particulier avec la concentration de la liqueur.

La solution aqueuse de chlorure uranique additionnée d'alcool laisse déposer, sous l'influence de la lumière solaire, un précipité amorphe d'oxychlorure de composition mal définie, en même temps l'alcool est transformé en aldéhyde. Si l'action de la lumière solaire est trop prolongée il se forme un enduit noir adhérent au tube et presque entièrement constitué par de l'hydrate uraneux.

3° *Combinaisons du bromure uraneux avec les bromures alcalins et alcalino-terreux.*

Le bromure uraneux UBr^4 forme avec les bromures alcalins et alcalino-terreux des sels doubles bien définis. Mais la préparation de ces composés est beaucoup plus pénible que celle des chlorures correspondants, à cause de la faible volatilité du bromure UBr^4 . Voici le dispositif que j'ai employé : Je plaçais, dans un tube de porcelaine, d'abord un mélange à parties égales et bien desséché d'oxyde vert U^3O^8 et de charbon, puis à la suite, dans deux ou trois nacelles de porcelaine, le bromure alcalin sur lequel je voulais opérer. Après avoir chauffé au rouge le tube à expérience, je dirigeais à l'intérieur des vapeurs de brome entraînées par un courant d'anhydride carbonique (1).

Après l'expérience il restait dans les nacelles une masse verte constituée par le bromure double.

Les propriétés de ces sels doubles rappellent celles des chlorures correspondants; ils sont fusibles et très solubles dans l'eau en donnant des solutions acides qui refusent de cristalliser par concentration.

L'analyse de ces composés a été effectuée comme dans le cas des chlorures doubles, en cherchant, d'une part, le poids de bromure UBr^4 fixé sur le bromure alcalin et, d'autre part, dans la solution aqueuse, les poids d'uranium et de brome total.

Bromure double d'uranium et de sodium.

	I.	II.
Poids de bromure NaBr employé.....	0,525	1,104
Poids de UBr^4 fixé : trouvé.....	1,350	2,728
Poids de UBr^4 fixé : théorique pour $UBr^4, 2NaBr..$	1,4	2,98

La solution aqueuse contient pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie pour $UBr^4, 2NaBr.$
	I.	II.	
Uranium dosé en U^3O^8	30,7	30,9	31,3
Brome total dosé en AgBr.....	61,8	62,0	62,6

(1) Il est impossible de se servir, dans cette expérience, du carbure d'uranium qui décompose l'anhydride carbonique.

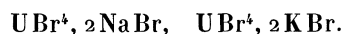
Bromure double d'uranium et de potassium.

	I.	II.
Poids de bromure KBr employé.....	0,404	1,004
Poids de UBr ⁴ fixé : trouvé.....	0,98	2,1
Poids de UBr ⁴ fixé : théorique pour UBr ⁴ , 2KBr...	0,96	2,3

La solution aqueuse contient, pour 100 parties :

	Trouvé.		Théorie pour UBr ⁴ , 2KBr.
	I.	II.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	29,7	29,2	30,0
Brome total dosé en AgBr.....	59,4	60,5	60,1

Ces résultats s'accordent avec les formules



J'ai vérifié également que les bromures alcalino-terreux absorbent les vapeurs de UBr⁴ en produisant des sels doubles fusibles et très solubles dans l'eau.

4° Oxyde uraneux UO² cristallisé ou uranyle.

Il existait déjà plusieurs méthodes permettant d'arriver à ce composé : 1° Arfwedson (1) prépara l'uranyle qu'il prit pour un métal en réduisant par l'hydrogène le chlorure double UO²Cl², 2KCl; en enlevant ensuite le chlorure alcalin par lévigation, l'oxyde UO² restait sous la forme de petits cristaux octaédriques; 2° Wöhler (2) obtint ce même oxyde en portant à la fusion une solution chlorhydrique d'uranate d'ammoniaque après addition de sel marin. Comme dans la méthode précédente, la masse était ensuite épuisée par l'eau; 3° M. Ditte (3) a recommandé, pour préparer UO² cristallisé, de calciner, dans un creuset de platine, de l'oxyde vert U³O⁸ après addition d'acide fluorhydrique; 4° enfin, la réduction par le charbon à haute température des oxydes U³O⁸ et UO³ conduit également à l'oxyde UO² cristallisé.

J'ai constaté à plusieurs reprises la formation de ce composé dans le four électrique lorsque la température était insuffisante pour produire le carbure d'uranium.

(1) ARFWEDSON, *Recherches sur l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXIX, p. 145).

(2) WÖHLER, *Traité d'Analyse chimique*.

(3) DITTE, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 115.

Méthode nouvelle. — J'ai pu obtenir l'oxyde uraneux cristallisé par une méthode nouvelle particulièrement simple. Il suffit, en effet, pour effectuer cette préparation, de chauffer dans un courant d'hydrogène l'hydrate uranique cristallisé $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ dont j'indique plus loin la méthode de production. Cet hydrate se transforme ainsi en une poudre noire composée de petits cristaux miroitants qui, examinés au microscope, se présentent sous la forme de tables orthorhombiques, modifiées le plus souvent par des tronçatures sur les quatre angles. Les dimensions de ces cristaux dépendent de celles des cristaux d'hydrate qui leur ont donné naissance; en général, ils sont petits et ne mesurent pas plus de 20^{μ} à 25^{μ} suivant leur plus grande dimension.

L'hydrate uranique pouvant être obtenu très pur, ainsi qu'on le verra, cette méthode fournit l'oxyde UO^2 dans un grand état de pureté.

Ainsi préparé, cet oxyde n'est pas pyrophorique, il est même peu oxydable; il faut le maintenir longtemps au rouge dans un creuset ouvert pour le transformer en U^3O^8 . Comme les autres variétés d'oxyde anhydre, il est insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

L'analyse de ce composé a été effectuée en déterminant le poids d'oxygène fixé par sa transformation en oxyde vert U^3O^8 par combustion dans un courant d'oxygène et refroidissement dans le même gaz. J'ai trouvé :

	I.	II.
Poids d'oxyde employé	3,250 ^{gr}	4,15 ^{gr}
Poids d'oxyde vert U^3O^8 trouvé.....	3,327	4,288
Poids théorique pour UO^2	3,340	4,29

L'oxyde préparé par réduction de $\text{UO}^3, \text{H}^2\text{O}$ correspond par suite à UO^2 .

5° Oxyde uraneux hydraté.

L'addition de potasse ou de soude à la solution aqueuse d'un sel uraneux donne un précipité volumineux d'hydrate qu'il est impossible de débarrasser de l'excès d'alcali. Pour avoir l'hydrate pur, il est nécessaire d'opérer la précipitation par l'ammoniaque et de faire un assez grand nombre de lavages à l'abri de l'air. Cette préparation est très délicate, car l'hydrate uraneux, peu oxydable quand il est pur, se transforme avec la plus grande facilité en uranate alcalin en présence d'un excès d'ammoniaque. D'autre part, cet excès d'ammoniaque est nécessaire pour la précipitation complète si l'on veut éviter la formation de sels basiques.

J'ai songé à opérer, pour obtenir cet hydrate sans l'intervention des alcalis, en utilisant la propriété que possèdent certains sels basiques uraneux de perdre leur acide par de simples lavages à l'eau.

Une solution étendue de chlorure uraneux a été chauffée à l'abri de l'air jusqu'à complète décoloration et dépôt de sel basique noir; quelques lavages à l'eau bouillante ont suffi pour enlever toute trace de chlore. L'hydrate uraneux a été ensuite desséché sur de l'acide sulfurique.

La même préparation peut être faite à partir de l'acétate uraneux qui se transforme très facilement en acétate basique.

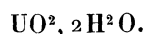
L'hydrate uraneux préparé à partir du chlorure ou de l'acétate est assez peu oxydable; maintenu humide, il se transforme lentement à froid et plus rapidement à chaud en hydrate uranique pur; il peut donc servir à préparer ce dernier composé.

L'analyse de l'oxyde uraneux hydraté a été effectuée en le transformant par calcination en oxyde vert.

Deux analyses concordantes ont fourni les résultats suivants rapportés à 100 parties de substance :

	Trouvé.		Théorie pour $\text{UO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.
	I.	II.	
Uranium dosé en U^3O_8	77,2	78,4	77,9
Eau par différence.....	12,0	11,4	11,6

Ces nombres s'accordent avec la formule



6° Production à l'état cristallisé de quelques sels uraneux.

Les sels uraneux insolubles ont été préparés, pour la plupart, par double décomposition à partir du chlorure uraneux. Cette méthode conduit, le plus souvent, à des composés amorphes parfois assez mal définis. J'ai cherché à obtenir les plus importants parmi ces sels en suivant une autre voie. J'ai réussi à produire, à l'état cristallin, l'arséniate, l'oxalate, le phosphate et le chlorophosphate. Ce dernier sel n'était pas connu avant mes recherches.

Arséniate uraneux cristallisé. — L'arséniate uraneux avait été décrit sous la forme d'une poudre amorphe de couleur verte, obtenue par l'action de l'arséniate de soude sur le chlorure uraneux. Je suis arrivé à produire ce sel bien cristallisé par deux méthodes : 1° par l'action d'une solution froide d'acide arsénique sur de l'hydrate uraneux récemment précipité; 2° en ajoutant une solution du même acide à une solution d'hydrate uraneux dans l'acide sulfurique de concentration convenable.

La première méthode m'a fourni les meilleurs résultats; l'hydrate uraneux récemment précipité mis au contact d'une solution étendue et froide d'acide

arsénique se transforme lentement en arséniate cristallisé. L'on reconnaît que la transformation est complète lorsque toute trace d'hydrate noir a disparu et que la masse est devenue vert pâle. Les cristaux d'arséniate sont constitués par de fines aiguilles groupées en houppes caractéristiques. Ils sont inaltérables à l'air, à la température ordinaire, et insolubles dans l'eau : les acides dilués les dissolvent assez facilement; ils sont solubles, en particulier, dans l'acide arsénique, ce qui indique l'existence d'un sel plus acide. La potasse et la soude décomposent complètement l'arséniate cristallisé en hydrate uraneux et arséniate alcalin.

J'ai utilisé cette dernière propriété pour doser, sur un même échantillon de sel, l'arsenic et l'uranium.

Les résultats suivants se rapportent à 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour (AsO ³) ² UH ² , 2H ² O.
	I.	II.	III.	
Arsenic dosé à l'état de sulfure.	27,1	27,3	»	26,9
Uranium dosé en U ³ O ⁸	43,0	43,0	»	43,1
Eau dosée en poids.....	6,2	6,5	6,3	6,4

Ces nombres s'accordent avec la formule



Berzélius admettait dans l'arséniate précipité l'existence de quatre molécules d'eau.

Oxalate uraneux cristallisé. — L'oxalate uraneux avait été obtenu par l'action d'une solution d'acide oxalique sur une solution de chlorure uraneux. La propriété du précipité d'être absolument insoluble dans l'eau bouillante, alors que l'oxalate uranique est assez soluble, permet de purifier le sel par des lavages et d'arriver ainsi à une composition définie. Toutefois l'oxalate produit dans cette expérience est amorphe.

Je suis arrivé au sel cristallisé en employant les méthodes qui avaient réussi dans le cas de l'arséniate.

Si l'on fait agir sur l'hydrate uraneux récemment précipité une solution étendue et froide d'acide oxalique, cet hydrate se transforme en oxalate cristallisé; mais les cristaux sont trop petits pour être déterminés même avec le secours du microscope.

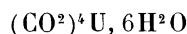
L'action de l'acide oxalique sur une solution d'hydrate dans l'acide sulfurique donne, au contraire, des cristaux assez volumineux; la seule précaution à prendre consiste à opérer avec une solution sulfurique assez fortement acidulée pour que la précipitation ne soit pas immédiate. L'on obtient ainsi des cristaux formés par des prismes rectangulaires allongés.

L'oxalate cristallisé est blanc verdâtre; il est inaltérable à l'air et insoluble dans l'eau et dans les acides dilués. La potasse et la soude le décomposent totalement en hydrate uraneux et oxalate alcalin.

La composition du sel est établie par les analyses suivantes rapportées à 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour (CO ²) ⁴ U, 6H ² O.
	I.	II.	III.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	45,1	45,5	»	45,8
Eau dosée en poids.....	20,8	20,0	20,2	20,5

Ces nombres s'accordent avec la formule



qui avait été attribuée au sel amorphe.

Phosphate uraneux cristallisé. — L'on admettait l'existence d'un phosphate uraneux dans le précipité gélatineux que donne l'addition de phosphate de soude à la solution aqueuse de chlorure uraneux. Je me suis assuré en répétant cette expérience qu'il est impossible, même après un nombre très grand de lavages, d'enlever l'excès de phosphate alcalin.

J'espérais obtenir le sel cristallisé par l'une des méthodes qui avaient réussi dans le cas de l'arséniate ou de l'oxalate. En faisant varier les conditions de l'expérience, je suis toujours arrivé à un précipité volumineux semblable à de la gelée. J'ai alors essayé de transformer ce précipité.

En chauffant le phosphate amorphe en tube scellé à 100° pendant environ cent heures, ce sel s'agglomère suffisamment pour être lavé, sans toutefois prendre la forme cristalline. Je suis parvenu à produire le phosphate cristallisé en employant la méthode de congélation indiquée par M. Williers.

En refroidissant, à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin, du phosphate gélatineux contenu dans un tube à essai, ce composé se rassemble dans la partie médiane du tube, en formant une sorte de cordon, tandis que les parties en contact avec les parois du tube sont uniquement constituées par de la glace. Si on laisse le tube revenir à la température ordinaire, le phosphate se dépose rapidement. Le volume primitif a diminué des trois quarts, en même temps la couleur grise du sel est devenue franchement verte. En soumettant le phosphate à quatre ou cinq congélations successives l'on arrive à un composé très facile à laver et qui apparaît cristallin sous le microscope.

Le phosphate uraneux ainsi produit est constitué par des cristaux verts inaltérables à l'air à la température du laboratoire. Il est absolument insoluble dans

les acides chlorhydrique et sulfurique de concentration moyenne. La potasse et la soude le décomposent en hydrate uraneux et phosphate alcalin. Cette dernière propriété permet de doser, sur un même échantillon de sel, l'uranium et l'acide phosphorique.

J'ai trouvé pour 100 parties de sel :

	Trouvé.			Théorie pour (PO ⁴) ² UH ² , 5H ² O.
	I.	II.	III.	
PO ⁴	36,0	36,5	»	36,4
U.....	45,4	46,0	»	45,9
Eau.....	18,0	17,4	17,1	17,2

Ces nombres s'accordent avec la formule



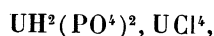
Chlorophosphate uraneux. — Le phosphate uraneux insoluble dans les acides dilués se dissout, au contraire, dans l'acide chlorhydrique très concentré en donnant une liqueur bleue. Si l'on ajoute de l'eau à cette solution, le phosphate se précipite sous forme gélatineuse, mais si l'on évapore doucement cette solution elle laisse déposer des cristaux de couleur vert foncé.

Ces cristaux affectent la forme de prismes allongés, ils sont inaltérables à l'air à la température ordinaire. Ils sont très peu solubles dans l'eau, néanmoins l'on peut caractériser dans les eaux de lavage la présence du chlore par l'azotate d'argent. Les alcalis, potasse ou soude, les décomposent complètement.

L'analyse de ces cristaux a donné pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Théorie pour UH ² (PO ⁴) ² , UCl ⁴ .
	I.	II.	
PO ⁴	22,7	22,9	23,2
U.....	58,6	58,5	58,9
Cl.....	18,2	18,0	17,5

Ces nombres correspondent à la formule



CHAPITRE III.

RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS URANIQUES.

Les sels jaunes d'uranium ne possèdent pas la constitution habituelle des sels normaux, mais sont formés par l'union du radical UO^2 et d'éléments ou de résidus électro-négatifs. Pour bien marquer cette différence, Péligot les désigna sous le nom de *sels d'uranyle*. De nombreux auteurs conservent encore le terme *uranique*; j'ai adopté indifféremment ces deux dénominations, tout en réservant ma préférence pour celle de Péligot.

Ce Chapitre comprend mes recherches relatives aux sels suivants :

- 1° Chlorures doubles d'uranyle et des métaux alcalins à l'état anhydre;
- 2° Chlorhydrate de chlorure d'uranyle;
- 3° Iodure d'uranyle;
- 4° Cyanure double d'uranyle et de potassium;
- 5° Oxyde uranique amorphe et cristallin;
- 6° Carbonate double d'uranyle et de potassium;
- 7° Chaleurs de formation des principaux sels dissous.

1° *Combinaisons du chlorure d'uranyle UO^2Cl^2 et des chlorures alcalins KCl et NaCl .*

Les chlorures doubles d'uranyle et des métaux alcalins avaient été préparés jusqu'ici seulement à l'état hydraté par évaporation d'un mélange convenable des constituants. J'ai réussi à les obtenir anhydres par une méthode analogue à celle qui m'avait servi dans le cas des sels doubles uraneux.

Dans un tube en verre peu fusible placé sur une grille à gaz et traversé par un courant de chlore sec et pur, je disposais d'abord de l'oxyde UO^2 non pyrophorique, puis à la suite une série de nacelles contenant le chlorure alcalin bien desséché. Après avoir complètement chassé l'air de l'appareil, je chauffais au rouge la partie du tube correspondant aux nacelles et progressivement l'oxyde UO^2 . Le chlore se fixait bientôt sur l'oxyde qui prenait une couleur jaune par suite de la production de chlorure d'uranyle; dès que cette transformation était complète, j'activais le courant gazeux en élevant la température; les vapeurs de chlorure d'uranyle entraînées arrivaient au contact du chlorure alcalin sur lequel elles se fixaient.

Le chlorure d'uranyle étant peu volatil, j'ai dû employer un excès assez notable d'oxyde UO^2 pour arriver à un composé défini.

Les chlorures doubles d'uranyle et des métaux alcalins se présentent sous la forme de masses jaune d'or fusibles au rouge sans émettre de vapeurs.

Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux.

Analyse. — La composition de ces sels doubles a été établie en cherchant les poids de chlorure UO^2Cl^2 fixés sur les chlorures alcalins, puis dans la solution aqueuse les quantités d'uranium et de chlore.

Chlorure double d'uranyle et de potassium.

	I.	II.
Poids de KCl employé.....	0,622	1,301
Poids de UO^2Cl^2 fixé : trouvé.....	1,38	2,80
Poids de UO^2Cl^2 fixé : théorique pour $\text{UO}^2\text{Cl}^2, 2\text{KCl}$.	1,4	2,9

Dans 100 parties de substance dissoute :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Uranium dosé en U^3O^8	48,9	48,2	48,7
Chlore dosé en AgCl.....	28,3	28,7	28,9

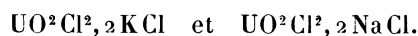
Chlorure double d'uranyle et de sodium.

	I.	II.
Poids de NaCl employé.....	0,512	0,601
Poids de UO^2Cl^2 fixé : trouvé.....	1,44	1,82
Poids de UO^2Cl^2 fixé : théorique pour $\text{UO}^2\text{Cl}^2, 2\text{NaCl}$.	1,55	1,92

Dans 100 parties de substance dissoute :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Uranium dosé en U^3O^8	51,8	52,0	52,1
Chlore total dosé en AgCl.....	30,9	31,0	30,8

Ces nombres correspondent aux formules



Les chlorures alcalino-terreux ne s'unissent pas dans les mêmes circonstances au chlorure d'uranyle.

2° Chlorhydrate de chlorure d'uranyle $\text{UO}^2\text{Cl}^2, \text{HCl}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Le chlorure d'uranyle est très soluble dans l'eau, et cette solubilité est encore accrue en présence d'acide chlorhydrique. Une solution chlorhydrique de ce sel

saturée à la température de 15° laisse déposer quand on la refroidit à — 10° des cristaux de chlorhydrate de chlorure.

On peut également préparer ce composé en dirigeant un courant prolongé d'acide chlorhydrique dans une solution très concentrée de chlorure uraneux maintenue à zéro. Le chlorure uraneux se transforme en chlorure uranique qui, au contact de l'acide chlorhydrique, donne naissance au chlorhydrate.

Quel que soit le mode de préparation, le chlorhydrate de chlorure d'uranyle se présente en cristaux jaunes miroitants : ces cristaux sont très altérables et dégagent à l'air d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique.

L'analyse de ce composé est très difficile à cause de sa grande instabilité. J'ai adopté le procédé suivant de M. Recoura : Après avoir produit une assez grande quantité de chlorhydrate dans un large tube à essai, j'ai ajouté du kaolin fortement tassé, puis j'ai retourné le tube. Le sel débarrassé ainsi de l'eau mère a été séparé du kaolin par un trait de lime, puis introduit aussi rapidement que possible dans un tube de verre fermé et taré. Je dissolvais ensuite la matière dans l'eau, et je dosais le poids d'uranium et de chlore.

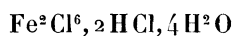
J'ai trouvé pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour UO ² Cl ² , HCl, 2H ² O.
	I.	II.	III.	
Uranium dosé en U ³ O ⁸	57,1	57,5	57	57,7
Chlore dosé en AgCl	25,7	25,6	»	25,5
Eau par différence	8,8	8,6	»	8,6

Ces nombres correspondent à la formule



Cette composition est comparable à celle du chlorhydrate ferrique



obtenu par M. P. Sabatier. Suivant la loi de M. Engel, chaque molécule d'acide chlorhydrique entraîne 2 molécules d'eau.

3° Iodure d'uranyle.

L'iodure d'uranyle était inconnu jusqu'à ce jour. Toutes les tentatives effectuées pour l'isoler de sa solution aqueuse avaient complètement échoué. J'ai essayé sans plus de succès de produire ce sel par l'action des vapeurs d'iode aux diverses températures sur l'oxyde UO². J'ai réussi à l'obtenir en opérant par double décomposition dans l'éther.

De l'azotate d'uranyle $(\text{NO}^3)^2\text{UO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ (1) a été amené par évaporation sur l'acide sulfurique à un état inférieur d'hydratation voisin de $(\text{NO}^3)^2\text{UO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, puis dissous dans l'éther anhydre. A cette solution j'ai ajouté de l'iodure de baryum pur et sec en léger excès. Par suite de la double décomposition la liqueur prenait une belle coloration rouge, en même temps de l'azotate de baryum insoluble se déposait. La solution éthérée, évaporée dans le vide après addition d'alcool absolu, qui rend l'évaporation plus régulière, laissait déposer une masse cristalline rouge constituée par l'iodure d'uranyle.

Le sel ainsi préparé est très déliquescent et se décompose au contact de l'air avec mise en liberté d'iode.

La solution aqueuse présente la couleur jaune habituelle des sels d'uranyle et refuse de cristalliser par concentration. L'iodure d'uranyle est également très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

La constitution de ce sel est établie par les analyses suivantes.

Pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Théorie pour UO^2I^2 .
	I.	II.	
UO^2	51,5	51,4	51,7
Iode.....	48,3	48,4	48,3

Ces nombres s'accordent avec la formule



4° Cyanure d'uranyle, cyanure double d'uranyle et de potassium.

L'addition de cyanure de potassium à la solution d'un sel d'uranyle produit un précipité jaune soluble dans un excès du précipitant. L'analyse de ce précipité m'a montré qu'il est constitué par un mélange, en proportions variables, d'hydrate uranique et de cyanure d'uranyle; cela n'a rien qui doive surprendre, car les sels d'uranyle ont une réaction acide et donnent, par l'action des carbonates alcalins, des précipités d'hydrocarbonate plus ou moins basiques. Quant à la solution dans le cyanure en excès, la plupart des auteurs admettent qu'elle contient un sel double qui n'a pu être isolé. Cette solution est en effet très instable et dégage déjà de l'acide cyanhydrique au contact de l'air; la décomposition est beaucoup plus rapide encore quand on essaie de la concentrer par l'action de la chaleur ou du vide sec.

(1) J'ai adopté pour représenter l'azote le symbole N, conformément aux décisions du Congrès de Chimie pure de Paris 1900.

J'ai réussi à préparer le cyanure double d'uranyle et de potassium en utilisant la propriété de ce sel d'être peu soluble en présence d'un grand excès de cyanure alcalin. J'ai ajouté à une solution d'azotate d'uranyle du cyanure de potassium en quantité suffisante pour produire une précipitation complète et dissoudré la majeure partie du précipité formé; la solution filtrée a été ensuite additionnée d'un grand excès de cyanure alcalin solide. Dans ces conditions, il s'est déposé un précipité cristallin constitué par un sel double.

Le cyanure d'uranyle et de potassium se présente au microscope sous la forme de cristaux prismatiques de couleur jaune pâle; il est anhydre et absorbe l'acide carbonique de l'air en donnant naissance à un carbonate double cristallisé: il est soluble dans l'eau et sa solution précipite la plupart des solutions métalliques; elle donne notamment avec les sels d'uranyle un précipité de cyanure d'uranyle pur, que l'on n'a pu obtenir par une autre voie.

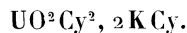
Les acides dilués ajoutés avec précaution à la solution du sel double le décomposent avec production de cyanure d'uranyle qui se précipite.

Analyse. — L'analyse du sel a été effectuée en lavant le précipité avec une solution faible de cyanure alcalin qui le débarrasse de l'excès de cyanure ajouté, puis le sel a été rapidement essoré et séché dans le vide sur de la potasse solide. J'ai ensuite dosé l'uranium et le cyanogène par les procédés habituels.

J'ai trouvé pour 100 parties de matière :

	Trouvé.			Théorie pour UO ² Cy ² , 2K Cy.
	I.	II.	III.	
Uranium	51,1	53,5	51,7	52,8
Cyanogène.....	25,0	25,2	»	22,9

Ces nombres s'accordent suffisamment avec la formule



5° *Hydrates uranoso-uraniques. Hydrate uranique cristallin et hydrate uranique amorphe.*

Hydrates uranoso-uraniques. — Ebelmen a décrit, sous le nom d'*hydrate uranoso-uranique*, un précipité violet obtenu en exposant à la lumière solaire une solution aqueuse d'oxalate uranique. Ce composé assez mal défini a cependant une grande importance, car il permet de préparer l'hydrate uranique pur par simple oxydation au contact de l'air. La faible solubilité de l'oxalate (0,8 pour 100 à 13°) empêche simplement cette méthode d'être pratique.

J'ai cherché à modifier cette préparation en m'adressant à des sels d'uranyle plus

solubles; j'ai réussi avec l'acétate. La solution aqueuse de ce sel est déjà réduite par la lumière solaire avec formation d'un précipité violet, mais cette action qui est très lente devient au contraire rapide si l'on fait intervenir certaines substances organiques et, en particulier, l'alcool ou l'éther. Il suffit de soumettre à l'action des rayons solaires une solution aqueuse d'acétate d'uranyle, additionnée d'éther, pour voir se produire en quelques minutes un précipité violet très abondant. La solution du même sel dans l'alcool à 90° donne lieu à un phénomène analogue. Les précipités violets ainsi obtenus perdent rapidement toute trace d'acide par de simples lavages; ils se transforment très facilement par oxydation en hydrate uranique amorphe ou cristallisé suivant les conditions de l'expérience. Les acides les dissolvent en donnant un mélange de sels uraneux et uraniques. Ce sont donc des hydrates uranoso-uraniques. Toutefois, les analyses très nombreuses que j'ai faites de ces composés m'ont donné des résultats trop variables pour qu'il me soit possible de leur attribuer une constitution définie.

Hydrate uranique cristallisé. — Les composés uranoso-uraniques dont je viens d'indiquer la préparation se transforment facilement, par oxydation, en hydrate uranique pur. Cet hydrate est amorphe lorsque la transformation s'effectue à la température ordinaire; il est, au contraire, cristallisé si l'on chauffe pendant longtemps les hydrates violets au contact de l'eau à 100° en vase ouvert. On reconnaît que la réaction est terminée lorsque toute trace d'hydrate violet a disparu et que la masse est devenue jaune pâle.

Les cristaux d'hydrate ainsi préparés se présentent au microscope : 1° en tables orthorhombiques rectangulaires avec troncatures sur les quatre angles; par suppression du petit côté, certains affectent la forme de pseudo-hexagones; 2° d'autres cristaux ont l'aspect de prismes orthorhombiques rectangulaires avec une direction principale d'allongement; 3° enfin, il existe des formes de passage entre les deux types. Un de ces cristaux montrait en lumière convergente une bissectrice aiguë perpendiculaire à l'aplatissement et correspondant à np (biaxe négatif). D'après les valeurs relatives des indices, les tables, trop petites pour être examinées en lumière convergente, montraient que leur aplatissement est perpendiculaire à np et que l'indice nm est plus voisin de ng que de np (biaxe négatif) (1).

En général, ces cristaux sont assez petits et ne mesurent pas plus de 30 μ suivant leur plus grande dimension.

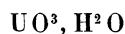
L'hydrate uranique cristallisé contient une molécule d'eau qu'il conserve dans le vide et même dans l'air sec à 100°. Il est réduit par l'hydrogène avec production d'oxyde UO^2 cristallin.

(1) L'examen de ces cristaux est dû à l'obligeance de M. Bertrand, professeur de Géologie à la Faculté des Sciences de Toulouse.

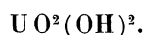
J'ai trouvé, pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Théorie pour UO ₃ , H ₂ O.
	I.	II.	
UO ₂	88,6	88,5	88,9
Eau.....	6,0	5,90	5,88

Ces nombres s'accordent avec la formule



que l'on peut écrire



Antérieurement M. Riban avait décrit un hydrate de même formule, mais cristallisé dans le système hexagonal. Cet hydrate était obtenu en chauffant à 175° en tube scellé pendant cent heures une solution à 2 pour 100 d'acétate d'uranyle. Il était nécessaire de séparer, dans cette préparation, l'hydrate de la silice provenant des tubes scellés.

Hydrate uranique amorphe. — L'hydrate uraneux produit sans l'intervention des alcalis se transforme, ainsi que je l'ai indiqué plus haut, en hydrate uranique amorphe par simple oxydation à l'air. Cette transformation, qui est assez lente, est beaucoup facilitée quand on passe par l'intermédiaire des composés uranoso-uraniques. Ces derniers absorbent, en effet, très rapidement l'oxygène de l'air pour donner de l'hydrate uranique pur. Ce mode de préparation est bien préférable à celui de Berzélius, qui consiste à décomposer l'azotate par la chaleur. Il est, en effet, très difficile d'enlever ainsi toute trace d'acide azotique.

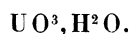
L'hydrate uranique amorphe que j'ai préparé est de couleur jaune pâle, il se dissout aisément dans les acides dilués; mis au contact des diverses solutions métalliques, il déplace la plupart des oxydes pour donner des précipités cristallins formés par des oxydes mixtes ou des sels basiques. En laissant digérer cet hydrate avec des solutions d'azotate d'argent et de cuivre, j'ai pu constater la formation d'uranates cuivrique et argentique cristallins. Mais ces transformations sont très lentes et demandent souvent plusieurs années. Je me réserve d'étudier ultérieurement la nature des déplacements qui en résultent.

La composition de l'hydrate uranique amorphe est établie par les deux analyses suivantes.

Pour 100 parties de matière :

	Trouvé.		Théorie pour UO ₃ , H ₂ O.
	I.	II.	
UO ₂	88,7	88,5	88,9
Eau.....	5,9	6,0	5,88

Ces nombres s'accordent avec la formule



6° *Carbonate double d'uranyle et de potassium cristallisé.*

Les cristaux de ce sel n'ont pas été déterminés. Quand on essaye de concentrer une solution d'oxyde uranique ou d'uranate de potassium dans le bicarbonate de potassium, on obtient une croûte formée de cristaux trop petits pour pouvoir être étudiés, même avec le secours du microscope.

Je suis arrivé à produire ce sel sous forme de très beaux cristaux en suivant une autre voie. Un sel d'uranyle aussi neutre que possible, de préférence l'acétate, est précipité par du cyanure de potassium en léger excès; le précipité produit est aussitôt dissous dans du carbonate de potassium. Il est nécessaire d'éviter un excès de ce dernier sel, car le carbonate double, peu soluble dans l'eau, est assez soluble dans le carbonate de potassium et cristallise mal quand on concentre sa solution en présence d'un excès de carbonate alcalin. En prenant la quantité de carbonate de potassium strictement nécessaire pour opérer la dissolution, on obtient le carbonate double bien cristallisé par simple concentration de la liqueur.

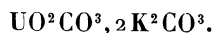
La transformation du cyanure double d'uranyle et de potassium au contact de l'air conduit également à ce composé.

Les cristaux de carbonate double sont volumineux et se présentent sous la forme de prismes hexagonaux le plus souvent bipyramidés. Ces cristaux sont anhydres et inaltérables dans l'air sec. Leur composition a été établie en dosant l'anhydride carbonique en volume, puis l'uranium et le potassium.

Pour 100 parties de substance, j'ai trouvé :

	Trouvé.		Théorie pour $\text{UO}^2\text{CO}^3, 2\text{K}^2\text{CO}^3.$
	I.	II.	
CO ²	21,0	21,7	21,8
U.....	39,5	39,3	39,4
K.....	25,2	25,5	25,6

Ces nombres s'accordent avec la formule



7° *Chaleur de formation des principaux sels d'uranyle à l'état dissous.*

L'hydrate uranique qui a servi à ces expériences a été préparé par trois procédés différents : 1° par la méthode de Berzélius en décomposant au bain de sable

l'azotate d'uranyle; 2° d'après les indications de Malaguti en évaporant doucement au bain de sable la solution d'azotate d'uranyle dans l'alcool absolu; 3° enfin par la méthode nouvelle que j'ai indiquée plus haut.

La composition de cet hydrate est identique quelle que soit la méthode employée, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes.

Pour 100 parties de matière :

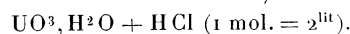
	Trouvé.				Théorie pour UO ³ , H ² O.	
	UO ² .		Eau.		UO ² .	Eau.
	I.	II.	I.	II.		
Hydrate (méthode de Berzélius)...	88,6	88,7	5,9	6,5	88,9	5,88
» (méthode de Malaguti) ..	88,7	88,5	6,0	5,8	»	»
» (méthode nouvelle)	88,7	88,4	6,0	5,9	»	»

Ces hydrates ont, du reste, donné lieu dans toutes mes expériences aux mêmes effets thermiques. L'hydrate produit au moyen des composés uranoso-uraniques est simplement plus facile à dissoudre dans les acides dilués.

Les mesures calorimétriques ont été effectuées dans le calorimètre de M. Berthelot. Je me suis conformé pour le détail des expériences aux indications données par cet auteur dans son *Essai de Mécanique chimique* et son *Traité pratique de Calorimétrie*.

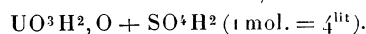
La température moyenne des expériences était de 19°. Les résultats que je vais rapporter correspondent à des dilutions équivalentes à 2 molécules de HCl par litre.

Chaleur de dissolution de UO³, H²O dans HCl.



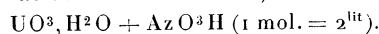
Chaleur dégagée pour UO ³ , H ² O = 306	}	1°	Cal 8,45
		2°	8,33
Moyenne			8,4

Chaleur de dissolution de UO³, H²O dans SO³H².



Chaleur dégagée pour UO ³ , H ² O = 306	}	1°	Cal 9,57
		2°	9,35
Moyenne			9,5

Chaleur de dissolution de UO³, H²O dans AzO³H.



Chaleur dégagée pour UO ³ , H ² O = 306	}	1°	Cal 8,5
		2°	8,1
		3°	8,7
Moyenne			8,4

Chaleur de dissolution de $\text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$ dans HBr .



Chaleur dégagée pour $\text{UO}_3, \text{H}_2\text{O} = 306 \dots$	}	1°	Cal 8,6
		2°	8,8
		3°	9,0
Moyenne.....			8,8

En comparant la chaleur de dissolution de l'hydrate uranique dans l'acide chlorhydrique, aux chaleurs de formation des principaux chlorures, au moyen des oxydes précipités et de l'acide dissous :

	Chaleurs de dissolution des oxydes précipités dans HCl (1 mol. = 2 ^{lit}) (1).
MgO	13,8
MnO	11,8
NiO	11,3
FeO	10,7
ZnO	9,8
$\frac{1}{3} \text{Al}^2\text{O}_3$	9,3
$\frac{1}{3} \text{Fe}^2\text{O}_3$	5,9
$\frac{1}{3} \text{Cr}^2\text{O}_3$	6,9

On voit que les chaleurs de formation des sels d'uranyle à partir de l'hydrate $\text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$ sont inférieures à celles des sels de zinc et se rapprochent des chaleurs de combinaison des hydrates de chrome et d'aluminium. L'impossibilité de produire à l'état stable le carbonate d'uranyle est une nouvelle preuve d'analogie entre les sels uraniques et les sels de chrome et d'aluminium.

CHAPITRE IV.

RECHERCHES SUR LA DÉTERMINATION DU POIDS ATOMIQUE DE L'URANIUM.

Historique. — Les recherches relatives à la détermination du poids atomique ou de l'équivalent de l'uranium sont extrêmement nombreuses.

Déjà, en 1813, Schœnberg, élève de Berzélius, chercha l'équivalent de l'urane par l'analyse du chlorure jaune d'uranium.

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 384.

En 1824, Arfwedson étudia la composition du sulfate double d'urane et de potassium; il trouva pour équivalent de l'urane le nombre 5422,99 pour $O = 100$, qui correspond à un poids atomique $U = 256,56$ avec les données aujourd'hui admises.

La même année (1824), Berzélius fit plusieurs déterminations en partant du sulfate double d'urane et d'ammoniaque, du chlorure double d'urane et de potassium et des oxydes uraneux et uraniques. Il trouva des nombres voisins de celui qu'avait indiqué Arfwedson.

Toutes ces expériences, ainsi que celles de Péligot (1825) sur le chlorure d'uranium, se rapportent non point au métal mais à l'oxyde UO^2 ; elles constituent de simples essais. Il faut arriver à la découverte de l'uranium en 1842 pour trouver des recherches un peu précises. Les premières en date sont celles de Péligot (1842) sur l'acétate d'uranyle. Les résultats ne sont pas très concordants. « J'adopte, dit Péligot, pour équivalent de l'uranium, 750 pour $O = 100$, soit 60 pour $H = 1$, d'après la confiance relative, et pour ainsi dire morale, que m'inspirent certaines analyses. »

Ce choix d'un multiple exact de l'équivalent de l'hydrogène ne fut pas admis sans conteste. Rammelsberg fit de nombreuses analyses et trouva des valeurs assez variables, mais toujours supérieures à celles de Péligot.

A la même époque (1842), Ebelmen chercha l'équivalent de l'uranium par l'analyse organique de l'oxalate d'uranyle; il fut conduit à adopter le nombre 742,87 pour $O = 100$, soit 59,43 pour $H = 1$. Ce nombre rallia le suffrage de Berzélius.

Deux ans plus tard, en 1844, Wertheim, élève de Mitscherlich, reprit le problème par la transformation de l'acétate double d'uranyle et de sodium en uranate de sodium. Il trouva, pour équivalent du métal, 746,36 pour $O = 100$, soit 59,72 pour $H = 1$.

En 1846, Péligot entreprit de nouvelles recherches afin d'obtenir une valeur à l'abri de toute critique. Des analyses très nombreuses de deux sels, acétate et oxalate d'uranyle, confirmèrent la valeur 750 pour $O = 100$ déjà indiquée.

Depuis cette époque, Zimmermann est le seul auteur qui se soit occupé en 1886 du même sujet. Il a trouvé un nombre voisin et un peu inférieur à celui de Péligot.

DIVISION DU SUJET.

La détermination du poids atomique de l'uranium comprend deux problèmes bien distincts : 1° le choix exact du multiple; 2° la recherche du poids absolu de l'atome.

Choix du multiple. — Le premier problème paraît aujourd'hui définitivement résolu. Les expériences de Péligot, d'Ebelmen et de Wertheim avaient conduit à

admettre pour l'équivalent de l'uranium un nombre voisin de 60 pour $H = 1$, soit 120 pour poids atomique du métal. Cette valeur fut adoptée par tous les chimistes jusqu'à l'époque des travaux de Mendeleef sur la classification périodique des éléments. Cet auteur, s'appuyant d'une part sur les analogies très étroites que présente l'uranium avec le chrome, le molybdène et le tungstène, et, d'autre part, sur l'absence de lacunes dans le système périodique entre $Ag = 108$ et $I = 127$, proposa de doubler le poids atomique de l'uranium.

Cette manière de voir souleva tout d'abord quelques objections. La chaleur spécifique du métal que l'on croyait représenter par 0,0619 d'après Regnault donnait pour $U = 240$ un produit 14,8 incompatible avec la loi de Dulong et Petit. En outre, les analogies de l'uranium avec les métaux du groupe du chrome n'avaient pas paru suffisantes à un grand nombre de chimistes, car aucun de ces métaux ne donne de série de sels semblables par leur constitution à la classe des sels d'uranyle.

Aujourd'hui, le doute n'est plus permis; la chaleur spécifique du métal 0,02765 déterminée par Zimmermann conduit, d'après la loi de Dulong et Petit, à un poids atomique voisin de 240, et les densités de vapeur du chlorure et du bromure qui ont pour valeurs respectivement 13,33 et 19,46 s'accordent bien avec les formules UCl^4 et UBr^4 . Il est remarquable qu'un métal aussi lourd que l'uranium donne des composés assez volatils pour ne point admettre la présence de plusieurs atomes métalliques dans les molécules de chlorure ou de bromure uraneux.

Le poids atomique de l'uranium est donc représenté approximativement par le nombre 240.

Recherche de la valeur absolue de l'atome. — Le nombre très grand de méthodes employées indique déjà les difficultés éprouvées par les expérimentateurs les plus habiles pour arriver à un degré de certitude suffisant. Toutefois, l'écart considérable entre les valeurs trouvées (223,5 et 256,56) ne suffirait pas pour justifier, comme l'ont dit certains auteurs, de nouvelles recherches. Il me paraît, en effet, rationnel d'attribuer à chaque série d'expériences une confiance proportionnelle en quelque sorte à la certitude de la méthode et à la concordance des résultats.

Ainsi, je ne crois pas utile de discuter les nombres proposés par Schœnberg, Arfwedson et Berzélius, établis la plupart d'après des analyses trop peu nombreuses et une connaissance trop imparfaite du métal.

Les premières expériences de Péligot en 1842 ne méritent pas beaucoup de crédit; Péligot le reconnaît lui-même dans son travail ultérieur.

Ebelmen est le premier auteur qui se soit préoccupé, en 1842, d'obtenir une valeur absolument rigoureuse. Six analyses en poids de l'oxalate d'uranyle, très concordantes, conduisaient à adopter pour l'équivalent 59,43 pour $H = 1$, soit 238,8 pour le poids atomique avec les données actuelles. Ce nombre fut admis

généralement jusqu'au moment où Péligré démontra que l'oxalate d'uranyle considéré comme pur par Ebelmen contenait un excès d'acide oxalique.

Les expériences de Wertheim (1844) sur l'acétate double d'uranyle et de sodium sont contrôlées par des analyses trop peu nombreuses pour qu'il soit utile d'en discuter le résultat.

Les méthodes très précises que je vais rapporter méritent au contraire beaucoup d'attention.

En 1846, Péligré, pour répondre aux critiques formulées vis-à-vis de ses premières déterminations, reprit l'étude du problème. Il s'adressa, comme précédemment, à l'analyse en poids d'une combinaison, et, parmi les sels d'uranyle, il choisit l'acétate et l'oxalate dont les cristaux peu solubles lui paraissaient présenter toutes les garanties de pureté désirables.

Une des principales objections que l'on peut faire à cette méthode résulte de la connaissance assez imparfaite que l'on possède de l'état hygroscopique des sels. Pour tourner la difficulté, Péligré chercha simplement le rapport entre les poids de carbone et d'uranium contenus dans un poids quelconque de sel. L'équivalent du métal se trouvait ainsi déterminé par rapport à celui du carbone. Les expériences les plus soignées se rapportent à l'oxalate.

Péligré introduisait un poids quelconque de sel dans un tube en verre peu fusible et provoquait ensuite la combustion par un courant d'oxygène pur; puis il dosait l'anhydride carbonique produit par la décomposition de l'oxalate et l'uranium restant dans le tube. Ce procédé a été assez sensible pour dévoiler dans l'oxalate considéré comme pur l'existence de petites quantités d'acide oxalique en excès. Péligré a reconnu ainsi que l'on doit soumettre le sel à un grand nombre de cristallisations pour l'obtenir à l'état de pureté. Cette simple remarque infirme les expériences d'Ebelmen.

On trouve, dans le Mémoire de Péligré, quatorze analyses; les sept premières correspondent aux nombres, pour $O = 100$,

730, 732, 735, 730, 715, 737, 734;

puis, à partir de la huitième,

745, 752, 749, 751, 753, 751,

« En laissant de côté les premiers nombres qui se rapportent au sel acide, les derniers confirment, dit l'auteur, le nombre 750 proposé précédemment. »

Dans une seconde série d'expériences portant sur l'acétate d'uranyle, Péligré chercha également le rapport entre les poids de carbone fourni par l'analyse organique et le poids d'uranium dosé à l'état d'oxyde vert; il en déduisit pour valeur de l'équivalent des nombres compris entre 747,7 et 750.

De l'ensemble de ces recherches, Pélégot a cru pouvoir conclure que l'équivalent du métal correspond au nombre 750 pour $O = 100$, soit 60 pour $H = 1$.

Critique des expériences. — Le principe de la méthode de Pélégot est très ingénieux et ne saurait guère admettre de critiques, mais l'application qui en a été faite laisse certains doutes à l'esprit.

Tout d'abord, dans la seconde série d'expériences, l'auteur fait intervenir l'analyse organique; or ce dosage, qui n'a pas permis de déceler les impuretés de l'oxalate uranique, ne saurait servir de base à la détermination rigoureuse d'un poids atomique. En outre, le nombre 750 ne représente pas très bien la moyenne des résultats obtenus.

La première série d'expériences ne semble pas non plus exempte de toute erreur. Sans vouloir prétendre, comme Berzélius, que le nombre 750 a été choisi uniquement parce qu'il est un multiple exact de l'équivalent de l'hydrogène, il est permis d'en discuter la valeur d'après les analyses données par Pélégot lui-même. Les huit résultats dont il tient compte correspondent aux nombres

745, 752, 749, 751, 753, 751.

Or le premier de ces nombres est manifestement trop en désaccord avec tous les autres pour rentrer dans la moyenne, qui se trouve ainsi plus élevée.

En outre, l'oxalate pur apparaît comme limite de cristallisations assez pénibles à cause de la faible solubilité du sel. On peut se demander si ces traitements répétés n'apportent pas une certaine perturbation dans la constitution du sel qui pourrait devenir plus ou moins basique?

Une autre cause d'erreur dont Pélégot n'a pas tenu compte résulte de l'altérabilité de l'oxalate en présence de la lumière; il suffit d'exposer la solution aqueuse de ce sel quelques minutes au soleil pour remarquer un léger trouble qui se transforme en un précipité très abondant si l'action se poursuit.

Le dosage de l'uranium lui-même à l'état d'oxyde vert présente des difficultés que Pélégot ne soupçonnait pas à cause de la facile dissociation de cet oxyde U^3O^8 en UO^2 et O .

Expériences de Zimmermann. — Les dernières déterminations sont dues à Zimmermann.

Dans un Mémoire publié en 1886, après la mort de l'auteur, trois méthodes sont indiquées :

La première est basée sur la transformation de l'oxyde UO^2 en U^3O^8 et la transformation réciproque de U^3O^8 en UO^2 .

La deuxième consiste à passer, comme l'avait fait Wertheim, de l'acétate double d'uranyle et de sodium à l'uranate de sodium.

Enfin, une troisième méthode a pour point de départ l'analyse de l'hydrate peruranique.

Ces deux dernières méthodes ne me paraissent pas présenter grand intérêt; la transformation d'un sel double tel que l'acétate d'uranyle et de sodium en un autre sel complexe ne saurait constituer une bonne détermination de poids atomique. Quant à l'hydrate peruranique, sa constitution est trop incertaine pour servir de base à de telles recherches.

La première méthode paraît au contraire assez précise. L'oxyde UO_2 fonctionne en effet, dans la plupart des réactions, comme un simple élément; il semble donc rationnel d'essayer de faire la synthèse à partir de ce radical d'un oxyde bien défini. Mais cette méthode est, dans le cas actuel, très délicate; le passage de l'oxyde UO_2 soit U^3O_6 à l'état de U^3O_8 porte sur deux atomes d'oxygène qui pèsent 32 pour un poids de U^3O_8 représenté par 848 environ; on voit dès lors qu'une légère erreur dans l'évaluation du poids de l'oxygène entraîne une erreur considérable pour la détermination du poids atomique.

On peut se demander, en outre, si cet oxyde U^3O_8 a une existence bien réelle. Les expériences de Zimmermann ont établi qu'il se dissocie dans un gaz inerte en UO_2 et oxygène; il faut chauffer l'oxyde UO_2 dans l'oxygène et le laisser refroidir dans le même gaz pour arriver à une composition identique. L'oxyde U^3O_8 serait donc la limite d'oxydation de UO_2 . Cette limite existe-t-elle réellement? Et si elle existe ne dépend-elle pas de la pression de l'oxygène? Il est bien permis d'avoir des doutes.

Une remarque s'applique à tous les procédés employés jusqu'ici. Le poids atomique a été déduit comme moyenne d'un certain nombre d'expériences. Or une moyenne ne saurait représenter un nombre exact que si la perte et l'excès sont également possibles. La plupart des méthodes sont propres à donner des résultats ou trop forts ou trop faibles.

M. Hinrichs a démontré ainsi, en reprenant les déterminations de Stas et de Dumas, qu'il n'était pas légitime de prendre une moyenne, mais que la plupart des poids atomiques devaient être considérés comme des limites de courbes tracées en faisant varier considérablement les poids de matière. Péligot et Zimmermann ne semblent pas s'être préoccupés de cette cause d'erreur.

NOUVELLE MÉTHODE.

Choix de la méthode. — Malgré les progrès réalisés durant ces dernières années dans la préparation de l'uranium, je ne crois pas que le métal soit connu suffisamment pur pour servir de base à la détermination du poids atomique. Il est donc nécessaire de recourir à l'analyse en poids d'une combinaison; j'ai songé aux sels à acides volatils les plus généralement employés, c'est-à-dire le sulfate et l'azotate. J'ai choisi ce dernier que l'on peut obtenir très pur à cause de sa grande solubilité dans l'éther.

L'azotate d'uranyle cristallise avec six molécules d'eau et en perd trois dans le vide sec; j'ai vérifié que l'on arrive également à l'hydrate $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ par l'action d'un courant d'air sec à 0° sur l'azotate ordinaire. J'espérais arriver au sel anhydre en chauffant l'hydrate précédent dans un courant d'air sec à température basse. Le sel perd ainsi assez facilement deux nouvelles molécules d'eau, mais conserve encore de l'eau de cristallisation, même après l'action prolongée d'un courant d'air sec à 100°. J'ai pensé que l'on ne saurait élever davantage la température sans craindre d'entraîner de l'acide azotique.

J'ai tourné la difficulté en mesurant, dans un poids quelconque d'azotate pur, le rapport entre le poids d'azote dosé en volume par la méthode de Dumas et le poids d'uranium dosé à l'état d'oxyde UO_2 .

Le volume d'azote étant considérable pour un petit poids d'azotate, son évaluation comporte une grande précision. Quant au dosage de l'uranium à l'état de UO_2 , il peut être considéré, dans l'état actuel de la Science, comme absolument rigoureux.

L'azotate présente sur l'oxalate l'avantage d'être à peu près inaltérable à la lumière. Des cristaux et une solution aqueuse de ce sel exposés à l'action des rayons solaires ne présentaient pas de trace appréciable de décomposition, même après plusieurs jours. Néanmoins, j'ai constamment maintenu le sel à l'abri d'une lumière trop vive, en le protégeant avec un voile noir.

Comme deux échantillons d'un même sel provenant d'une même préparation peuvent ne pas être absolument identiques, j'ai cherché à éviter les expériences croisées : le dispositif que j'ai adopté permet de doser l'azote et l'uranium sur le même échantillon de sel.

Je vais décrire successivement : 1° la préparation de l'azotate pur; 2° la disposition de l'appareil pour le dosage de l'azote; 3° la marche d'une expérience; 4° le calcul des poids d'azote et d'uranium. Je serai ensuite connaître les résultats fournis par la méthode.

Préparation de l'azotate pur. — La méthode que j'ai employée consiste à partir de l'azotate pur du commerce et à le purifier. Le produit qui m'a été livré par les fabricants contenait des sels ammoniacaux, provenant sans doute de la transformation des minerais d'uranium en carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque, et des traces de sels alcalins.

L'azotate a été chauffé au bain de sable jusqu'à départ à peu près complet de l'acide azotique, puis porté assez longtemps au rouge dans un creuset de platine; les sels ammoniacaux étaient ainsi complètement chassés et l'azotate transformé en U^3O^8 contenant des traces d'uranates alcalins. Pour éliminer ces derniers, je lavais plusieurs fois à l'acide chlorhydrique dilué qui dissout les uranates sans attaquer l'oxyde U^3O^8 .

Cet oxyde était ensuite transformé en azotate par dissolution dans l'acide azo-

tique pur. Après plusieurs cristallisations l'azotate était dissous dans l'éther pur. Les cristaux provenant de l'évaporation de la solution étherée étaient repris par l'eau, ils se dissolvaient ainsi en produisant un cri particulier semblable à celui du soufre fondu. Après une nouvelle cristallisation je n'ai pu reconnaître, dans l'azotate d'uranyle, aucune trace de métal étranger ni de sel d'uranium autre que l'azotate.

Description de l'appareil. — L'appareil servant à l'analyse de l'azote se composait de trois parties comprenant : 1° un appareil générateur de gaz carbonique ; 2° un tube à combustion ; 3° un appareil de Dupré pour recueillir l'azote.

Comme producteur d'anhydride carbonique j'ai pris un tube en verre fermé à un bout et rempli de bicarbonate de sodium pur ; ce tube était placé sur une grille et séparé du reste de l'appareil par un petit barboteur. Cette disposition, qui est souvent employée dans les analyses d'azote, devient ici une nécessité si l'on veut opérer le dosage de l'uranium dans le tube à combustion lui-même.

L'emploi du bicarbonate de sodium du barboteur permet d'avoir un courant prolongé de gaz et d'éviter la rupture du tube à combustion. Ce dernier se composait d'un tube en verre peu fusible, d'une longueur de 80^{cm} à 85^{cm} ; dans la partie du tube la plus rapprochée de l'appareil producteur de CO² je disposais plusieurs tampons de cuivre réduit formant une colonne de 15^{cm} environ, puis à la suite, en laissant un faible intervalle, une nacelle contenant l'azotate sur lequel je voulais opérer. La nacelle elle-même était enveloppée d'un petit tube en platine ; l'avantage de ce dispositif consiste à pouvoir enlever le tube de platine et la nacelle après la combustion et de doser ainsi l'uranium et l'azote sur un même échantillon de sel. Enfin une colonne de cuivre réduit, longue de 40^{cm} environ, servait à décomposer les oxydes de l'azote. Cette partie du tube était entourée de clinquant.

L'appareil permettant de recueillir l'azote était construit suivant les indications de Dupré ; il se composait de deux réservoirs mobiles sur des tiges et reliés par un tube en caoutchouc. La capacité de chaque réservoir était de 185^{cc}. Une petite cuve à eau permettait le facile transvasement des gaz. Enfin l'étanchéité de l'appareil était assurée par de bons bouchons en caoutchouc et des raccords maintenus par des ligatures.

Expériences. — Avant d'expérimenter sur l'azotate, il m'a paru utile de vérifier : 1° qu'il était possible ainsi de décomposer complètement l'azotate d'uranyle ; 2° que les oxydes de l'azote étaient complètement décomposés par la colonne de cuivre réduit.

Le premier point a été facilement vérifié en chauffant l'azotate contenu dans une nacelle dans le tube à combustion traversé par un courant d'anhydride carbonique. Après avoir porté le tube au rouge, le sel était complètement transformé en oxyde vert.

Pour vérifier le second fait, j'ai chauffé dans le tube à combustion deux nacelles

contenant de l'azotate d'argent. Après passage sur le cuivre porté au rouge, les produits de destruction ont été recueillis d'abord dans l'appareil de Dupré sur la potasse, puis dans une éprouvette graduée; après une première lecture, j'ai vérifié que le volume de gaz ne variait pas par l'introduction d'un cristal de sulfate ferreux; il ne s'était donc pas produit de composés nitreux.

J'ai reconnu cependant, en poursuivant mes recherches, qu'il est nécessaire d'élever fortement la température dans la partie du tube qui correspond au cuivre réduit et d'opérer en outre la combustion assez lentement. Dans une des premières expériences où ces précautions avaient été négligées, la décomposition n'a pas été complète.

Marche d'une expérience. — Après avoir placé dans la nacelle entourée par le tube en platine un poids d'azotate partiellement déshydraté, qu'il n'est pas utile de connaître, je chauffais le tube à bicarbonate d'abord sur toute sa longueur pour bien chasser l'air, puis de façon à avoir un dégagement régulier de gaz. Au bout d'un temps assez long, mais qui était bien diminué en faisant le vide dans l'appareil, tout l'air était chassé dans le barboteur et dans le tube à combustion; pour le constater, je mettais en communication le tube avec l'appareil de Dupré, rempli au préalable par une solution de potasse. Je vérifiais que le gaz dégagé était complètement absorbé. Cette absorption n'était pas toujours immédiate; je la favorisais en établissant une légère pression.

Dès que le gaz était complètement absorbable par la potasse, je chauffais au rouge les deux colonnes de cuivre placées de part et d'autre de la nacelle, puis, avec beaucoup de précaution, la partie du tube à combustion correspondant à cette dernière. L'emploi de l'azotate déshydraté et du tube de platine permettait de bien régulariser la chauffe et d'éviter toute projection de substance.

Dès que le volume d'azote contenu dans l'appareil de Dupré paraissait invARIABLE, je chauffais au rouge le tube de platine et la nacelle; après cinq à six minutes, tout l'azote était chassé et le gaz devenait de nouveau entièrement absorbable par la potasse.

Dosage de l'azote. — Le gaz contenu dans l'appareil de Dupré était recueilli dans une éprouvette divisée en dixièmes de centimètre cube avec toutes les précautions nécessaires pour éviter toute fuite de gaz. Au lieu de recueillir l'azote sur l'eau, comme on le fait habituellement, j'ai préféré remplir l'éprouvette graduée avec une solution faible de potasse afin de diminuer la durée de l'expérience. Après avoir retourné plusieurs fois l'éprouvette fermée avec le pouce, je la plongeais dans un vase rempli d'eau à la température du laboratoire. Pendant la lecture, ce vase était contenu lui-même dans une large éprouvette pleine d'eau à la même température. Pour éviter tout réchauffement direct, je maintenais l'éprouvette graduée avec une pince en bois.

Voici un exemple de calcul du poids d'azote :

Tare = tube + nacelle.....	+1,928 ^{gr}
Tare = tube + nacelle + nitrate.....	+1,644
Poids du nitrate qui n'intervient pas directement.	<u>0,284</u>
Volume d'azote mesuré.....	15 ^{cc} ,25
Hauteur barométrique corrigée.....	755,15
Température de l'eau.....	16°
Température ambiante.....	17°

Le poids de l'azote est donné par la formule

$$P = 0,0012511 \times v \times \frac{1}{1 + \alpha t} \times \frac{H - f}{760} \quad (1),$$

H_0 est donnée en fonction de H_{17} par les Tables de Delcros contenues dans l'*Agenda du chimiste*; on trouve

$$H = 755^{\text{mm}},15 - 2,06 = 753^{\text{mm}},09.$$

D'autre part, les Tables de Broche et de Regnault indiquent, pour la valeur de f ,

$$13^{\text{mm}},5,$$

donc

$$H - f = 739^{\text{mm}},6.$$

En faisant le calcul, on trouve, pour poids de l'azote,

$$P = 0^{\text{gr}},0176.$$

J'ai voulu voir si ce calcul ne comportait pas une légère erreur provenant de l'inégale solubilité de l'azote et de l'oxygène. L'eau en contact avec l'atmosphère dissout, en effet, l'oxygène comme si elle était en présence d'une atmosphère indéfinie de ce gaz exerçant une pression égale à $\frac{1}{5}$ de la pression observée. Le coefficient de solubilité de l'oxygène étant, à zéro, 0,041, la quantité d'oxygène dissous dans un litre d'eau est à zéro :

$$1^{\text{lit}} \times 0,041 \times \frac{1}{5} \times \frac{760}{760} \quad \text{soit} \quad 0^{\text{lit}},0082.$$

La quantité d'azote dissous dans les mêmes conditions est :

$$1^{\text{lit}} \times 0,020 \times \frac{4}{5} \times \frac{760}{760} \quad \text{soit} \quad 0^{\text{lit}},016,$$

(1) J'ai pris pour poids du centimètre cube d'azote chimique le nombre proposé par Ramsay et Lord Rayleigh.

0,20 étant le coefficient de solubilité de l'azote à 0° et 760^{mm}. Or, en présence d'une atmosphère d'azote pur l'eau dissout dans les mêmes conditions 0^{lit},020 de ce gaz; il en résulte que l'équilibre est rompu et qu'une partie du gaz dissous tend à rentrer dans l'éprouvette. Dans l'expérience actuelle cette cause d'erreur ne peut être déterminée que d'une façon expérimentale, car on ne connaît pas les coefficients de solubilité des éléments de l'atmosphère dans les solutions diversement concentrées de potasse. On sait simplement que la solubilité de l'azote et de l'oxygène est moindre en présence des alcalis.

J'ai cherché la quantité d'oxygène qui aurait pu entrer dans l'éprouvette pendant l'expérience en faisant agir le pyrogallate de potasse pendant un temps suffisant. Je me suis assuré ainsi que l'erreur pouvant résulter de cette cause était absolument négligeable.

Dosage de l'uranium. — La combustion terminée, je retirais avec précaution le tube de platine contenant la nacelle et je le chauffais au rouge dans un courant d'hydrogène; après refroidissement dans le même gaz l'oxyde U³O⁸ résultant de la décomposition de l'azotate était transformé en UO². Je chauffais de nouveau cet oxyde au rouge dans l'hydrogène après la première pesée, afin de vérifier que la transformation avait été complète. Les poids du tube en platine et de la nacelle ayant été déterminés par une expérience préalable, j'en déduisais immédiatement par différence le poids de l'oxyde UO² et, par suite, celui de l'uranium.

Dans l'expérience déjà citée, où le volume d'azote était 15^{cc},25, le poids de UO² a été 0^{gr},169.

Résultats. — Connaissant d'une part le poids d'azote et d'autre part le poids d'uranium contenus dans un même poids d'azotate, le poids atomique de l'uranium se trouve déterminé par rapport à celui de l'azote. Ce dernier, qui est l'un des poids atomiques fondamentaux, a pour valeur 14,04 pour O = 16.

J'ai fait varier le poids de substance autant que me le permettaient les dimensions de l'appareil. Huit expériences concordantes m'ont donné les résultats suivants :

Numéros des expériences.	Volumes d'azote en centimètres cubes.	Poids atomique de l'uranium.
1.....	15,25	239,3
2.....	33,5	239,4
3.....	38,0	239,6
4.....	52,5	239,3
5.....	81,25	239,4
6.....	125,5	239,5
7.....	151,25	239,4
8.....	165,0	239,4

En examinant ces nombres, on voit qu'ils sont répartis à peu près également de part et d'autre du nombre 239,4 et cela quel que soit le poids d'azotate employé. Ce résultat doit être attribué à la grandeur du poids atomique de l'uranium qui rend les erreurs d'expérience beaucoup moins sensibles dans le cas actuel. Il est donc légitime, en l'absence d'une limite, d'adopter pour poids atomique de l'uranium la valeur moyenne 239,4 qui se retrouve dans plusieurs expériences.

Le Tableau suivant résume les résultats trouvés par les divers expérimentateurs. Ces résultats ont été calculés d'après les données actuelles pour $O = 16$.

1824. Arfwedson.....	256,5			
1824. Berzélius.....	256,16			
1825. Péligot.....	236,7	et	237,77	et 240
1832-35. Rammelsberg....	241,0		250,7	241,0
1842. Ebelmen.....	237,17			
1844. Wertheim.....	233,5			
1846. Péligot.....	240			
1885. Zimmermann.....	239,02		238,90	
1899. Aloy.....	239,4			

CONCLUSIONS.

I. — RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DE L'URANIUM.

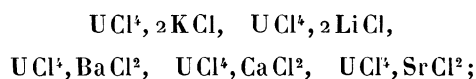
1° L'uranium peut être préparé au four électrique avec un arc produit par un courant de 150 ampères environ et 55 à 60 volts. Un courant plus faible doit être considéré comme pratiquement insuffisant.

2° J'ai réussi à produire de l'uranium par réduction des oxydes anhydres au moyen du magnésium et de l'aluminium. En particulier, j'ai appliqué avec quelques modifications la méthode d'aluminothermie de Goldschmidt au cas de l'uranium.

3° J'ai également préparé le métal à partir du chlorure double $UCl^4, 2KCl$ par réduction à l'aide du potassium et par électrolyse.

II. — RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS URANEUX.

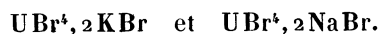
1° J'ai obtenu pour la première fois les chlorures doubles suivants :



ainsi que les oxychlorures



2° J'ai découvert les bromures doubles

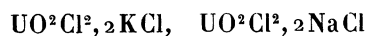


3° J'ai fait connaître une méthode nouvelle de préparation de l'oxyde UO^2 cristallisé et de l'hydrate uraneux.

4° J'ai préparé pour la première fois à l'état cristallisé les principaux sels uraneux insolubles (arséniate, oxalate, phosphate et chlorophosphate).

III. — RECHERCHES SUR LES SELS URANIQUES.

1° J'ai préparé, pour la première fois, les chlorures anhydres



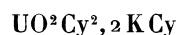
et le chlorhydrate de chlorure uranique



2° J'ai obtenu l'iodure



et le cyanure double



qui n'avaient pas été décrits.

3° J'ai indiqué une nouvelle méthode de préparation de l'hydrate uranique cristallisé et amorphe.

4° J'ai trouvé un nouveau procédé de préparation du carbonate double d'uranyle et de potassium permettant d'avoir ce sel sous forme de cristaux facilement déterminables.

5° J'ai mesuré les chaleurs de formation des principaux sels d'uranyle.

IV. — RECHERCHES SUR LE POIDS ATOMIQUE DE L'URANIUM.

J'ai déterminé le poids atomique de l'uranium par une nouvelle méthode qui m'a conduit à adopter pour valeur de ce poids atomique $\text{U} = 239,4$.

BIBLIOGRAPHIE.

I. — Préparation de l'uranium.

- GOLDSCHMIDT. — *Aluminothermie des métaux* (*Liebig's Ann.*, t. CCCI, p. 19. — *Revue de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 49).
- MOISSAN. — *Nouveau four électrique* (*Comptes rendus*, t. CXV, p. 1031).
Préparation de l'uranium (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 347).
Étude du carbure d'uranium (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 274).
Le four électrique. Paris; 1895.
- PÉLIGOT. — *Préparation de l'uranium* (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 507; t. XLII, p. 73. — *Ann. de Chim. et de Phys.* [4], t. XVII, p. 369).
- STAVENHAGEN. — *Modification de la méthode de Goldschmidt* (*Berichte*, t. XXXII, p. 1513 et 3064).
- ZIMMERMANN. — *Recherches sur l'uranium* (*Deutsche chem. Gesell.*, t. XIV, p. 1934).

II. — Composés uraneux.

- ALOY. — *Sur les chlorures et bromures doubles d'uranium* (*Bull. de la Soc. Chim.*, t. XXI, p. 264).
Sur divers composés uraneux (*Bull. de la Soc. Chim.*, t. XXI, p. 613).
- ARFWEDSON. — *Recherches sur l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.* [2], t. XXIX, p. 145. — *Ann. of Phys.*; 1824).
- DITTE. — *Composés fluorés de l'uranium* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 115).
- MALAGUTI. — *Préparation du protoxyde d'uranium* (*Comptes rendus*, t. XVI, p. 851).
- MOISSAN. — *Chlorure double d'uranium et de sodium* (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 347).
- PÉLIGOT. — *Recherches sur l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. V, p. 5, et [4], t. XVII, p. 369).
- WÖHLER. — *Traité pratique d'Analyse chimique*. Édition française.

III. — Composés uraniques.

- ALOY. — *Recherches thermiques sur les composés de l'uranium* (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1541).
Préparations nouvelles de quelques oxydes d'uranium (*Bull. de la Soc. Chim.*, t. XXIII, p. 368).

- BERZÉLIUS. — *Recherches sur l'uranium* (*Pogg. Ann.*, t. I, p. 359).
- EBELMEN. — *Recherches sur quelques composés de l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. V, p. 189).
- RIBAN. — *Sur la décomposition de quelques acétates métalliques en présence de l'eau* (*Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1140).

IV. — Poids atomique de l'uranium.

- ALOY. — *Sur le poids atomique de l'uranium* (*Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences*. Paris; 1900).
- ARFWEDSON. — *Recherches sur l'uranium* (*Pogg. Ann.*, t. I, p. 254).
- BERZÉLIUS. — *Recherches sur l'uranium* (*Jahresbericht für Chem.*, t. XXII, p. 113).
- EBELMEN. — *Recherches sur l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. V, p. 191).
- MENDÉLEEF. — *Die periodische Gesetzmässigkeit des chemischen Elemente* (*Ann. der Chem. und Pharm.* Supplément, Band VIII).
- PÉLIGOT. — *Sur le poids atomique de l'uranium* (*Comptes rendus*, t. XII, p. 735; t. XXII, p. 487. — *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. V, p. 12; [3], t. XX, p. 341).
- RAMMELSBURG. — *Sur le poids atomique de l'uranium* (*Pogg. Ann.*, t. LV, p. 1318; t. LVI, p. 125).
- SCHÖNBERG. — *De conjunctione chemica ejusque rationibus*. Upsaliæ; 1813.
- WERTHEIM. — *Recherches sur l'uranium* (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. XI, p. 49).
- ZIMMERMANN. — *Recherches sur l'uranium* (*Deutsche chem. Gesell.*, t. XIV; 1884. — *Liebig's Ann.*, t. CCXXXII, p. 273).

