

qu'il ne s'est formé de fer métallique que dans la partie de la masse voisine du charbon, et qu'il n'y en a pas la plus petite trace à la surface du culot ni dans les autres parties, quoique ces parties soient exposées, comme toutes les autres, à l'action des gaz combustibles qui se dégagent du foyer.

La formation des battitures à la surface du fer est tout aussi inexplicable que la réduction des oxides par cémentation. L'oxidation du fer chaud par l'air se propage graduellement, car on remarque que la croûte des battitures est beaucoup plus épaisse sur les morceaux qui exigent un long temps pour s'échauffer, à cause de leur volume, que sur les barres minces ou sur les feuilles qui s'échauffent beaucoup plus vite : or, dès qu'il s'est produit une certaine quantité d'oxide, le fer en est recouvert comme par un vernis, et n'a plus le contact de l'air ; il faut donc qu'il en attire l'oxigène à travers l'oxide, tout comme les oxides attirent le charbon à travers le fer métallique.

Ces effets doivent avoir des limites : il sera important de les connaître, peut-être cela conduirait-il à l'explication des phénomènes.

25. *Recherches sur l'urane*; par M. Arfwedson
(An. of phil. 1824.)

Préparation
de l'oxide
d'urane.

Jusqu'ici on n'a pas obtenu l'oxide d'urane à l'état de pureté. Pour le préparer, Klaproth traitait par l'acide nitrique la pechblende de Joachimsthal, qui, selon lui, contient de la silice, de l'oxide de fer et de la galène ; il faisait évaporer, et il recueillait par la cristallisation d'abord le nitrate de plomb, et ensuite le nitrate d'urane ; le fer restait dans l'eau-mère : il précipitait l'oxide d'urane par la potasse. Bucholz dissolvait

dans l'acide nitrique, évaporait à sec pour décomposer le nitrate de fer, reprenait le nitrate d'urane par l'eau, précipitait par l'ammoniaque en excès pour retenir le cuivre, puis redissolvait l'urane et le précipitait par la potasse.

La composition de la pechblende est plus compliquée que ne le croyaient Klaproth et Bucholz. J'ai trouvé dans celle de Johan-Georgens-tadt du fer, du cuivre, du cobalt, du zinc, du plomb, de l'arsenic, du soufre et de la silice. Voici comment je parviens à en extraire de l'oxide d'urane pur.

Je la fais dissoudre dans l'acide nitrique, et j'ajoute de temps en temps un peu d'acide muriatique ; j'étends d'eau, et je fais passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré : il s'y forme d'abord un précipité brun, composé de sulfures de plomb, de cuivre et d'arsenic, et ensuite un précipité jaune de sulfure d'arsenic pur. Je fais ensuite chauffer la dissolution avec de l'acide nitrique pour suroxyder le fer, et je précipite par le carbonate d'ammoniaque en excès, qui sépare le fer, et qui retient en dissolution l'urane, le cobalt et le zinc. En faisant bouillir cette dissolution, elle laisse déposer tout l'urane avec une partie du zinc et du cobalt, et elle retient une certaine quantité de ces deux métaux. Je fais chauffer le dépôt à la chaleur rouge ; il devient d'un vert foncé, et il se compose alors de protoxide d'urane mêlé d'uraniate de zinc et de cobalt : je le fais digérer pendant quelque temps dans l'acide muriatique étendu, qui dissout cet uraniate, et le protoxide qui reste est parfaitement pur.

Comme dans toutes les tentatives qui ont été

Urane mé-
tallique.

faites pour obtenir l'urane métallique on s'est toujours servi de charbon pour réduire l'oxide, il est probable que l'on ne connaît que le carbure. J'ai essayé d'employer le gaz hydrogène, et cela m'a parfaitement réussi. J'ai introduit du protoxide d'urane dans une boule soufflée au milieu d'un tube de baromètre; j'ai fait passer un courant de gaz hydrogène, desséché par du muriate de chaux fondu, à travers ce tube, et j'ai chauffé la boule à l'aide d'une lampe à alcool. La réduction a eu lieu immédiatement et si vivement, que la matière est devenue rouge: il s'est formé de l'eau, et la perte due au dégagement de l'oxigène s'est trouvée être de 0,0353 à 0,0354. Le résidu était pulvérulent et d'un brun obscur, inaltérable à l'air, insoluble dans les acides sulfurique et muriatique concentrés, mais très-facilement soluble dans l'acide nitrique; par le grillage, il a pris feu à la chaleur rouge, s'est gonflé et s'est converti en oxide vert. Tout portait à croire que ce résidu était le métal pur; néanmoins, comme il aurait pu se faire que ce fût un sous-oxide, j'ai cherché à extraire le métal d'une combinaison dans laquelle il n'entre pas d'oxigène; je me suis servi pour cela du chlorure double de potassium et d'urane, qu'il est facile d'obtenir absolument privé d'eau, en le chauffant à une légère chaleur rouge: je le traitai par le gaz hydrogène comme le protoxide; il se réduisit, mais plus difficilement et beaucoup plus lentement. L'eau enleva du résidu tout le muriate de potasse et une certaine quantité de muriate vert d'urane, et il resta une poudre noire métallique, composée de très-petits grains cristallisés en octaédres à-peu-près réguliers et

translucides sur les bords: leur poudre était d'un brun rougeâtre; cette substance s'est comportée absolument comme celle qu'on avait obtenue avec le protoxide, et elle a augmenté de la même quantité lorsqu'on l'a convertie en peroxide par le grillage. Il n'est donc plus douteux que l'une et l'autre ne soient l'urane métallique.

Le protoxide d'urane qui provient de la calcination du peroxide est pulvérulent et d'un vert sale: celui qui résulte de la calcination de l'hydrate est d'un noir métalloïde et très-dur; mais sa poussière est verdâtre. Tous les deux sont à peine solubles dans l'acide sulfurique et l'acide muriatique étendus; mais ils se dissolvent complètement dans l'acide sulfurique concentré bouillant.

L'hydrate de protoxide est floconneux et brun tirant au pourpre, il se dissout bien dans les acides. Lorsqu'on le laisse exposé à l'air, il jaunit et il se change en hydrate de peroxide; quand on le fait bouillir dans l'eau, il diminue de volume, devient anhydre, et il ne se dissout plus que très-difficilement dans les acides. Le proto-carbonate est vert et insoluble dans le carbonate d'ammoniaque; il se transforme en protoxide pur lorsqu'on le fait bouillir dans l'ammoniaque. Il résulte de mes expériences que le protoxide d'urane est composé de:

Urane. . . 0,96443—100 1 at.

Oxigène. 0,03557— 3,688 2 at.

et par conséquent que le poids de l'atome d'urane est de 5423.

On sait que le peroxide d'urane fait tantôt fonction de base et tantôt fonction d'acide. Quand on précipite ses dissolutions salines par un alcali, le précipité est un *uraniate* indécomposable

Protoxide.

Peroxide.

par l'eau ; quand la dissolution renferme une autre base, le précipité est un *uraniat*e de cette base.

L'*uraniat*e d'ammoniaque peut être séché jusqu'à plus de 200° sans décomposition. A une température un peu élevée, il se change en protoxide, en abandonnant de l'eau ; de l'azote et de l'ammoniaque.

Le pernitrate d'urane ne donne que du protoxide par la calcination ; tant qu'il y reste du peroxide, il s'y trouve aussi de l'acide nitrique. On ne connaît aucun moyen de préparer le peroxide pur.

Les *uraniates* à bases d'oxides qui résistent bien au feu peuvent être calcinés sans qu'ils perdent la plus petite quantité d'oxigène.

Beaucoup d'*uraniates* sont complètement réduits par le gaz hydrogène et changés en *uraniures*. J'ai essayé d'employer ce moyen pour déterminer la composition du peroxide d'urane ; je me suis servi pour cela de l'*uraniat*e de plomb.

Uraniat
de
plomb.

L'*uraniat*e de plomb se réduit très-facilement et se change en un *uraniure* qui a la propriété d'absorber rapidement l'oxigène de l'air, et qui finit même par devenir incandescent ; mais on peut évaluer l'oxigène que contient l'*uraniat*e d'après le poids de l'eau qui se dégage, et lorsque l'on connaît sa composition, ce qu'il est facile d'obtenir en le décomposant par l'acide sulfurique, après l'avoir dissous dans l'acide nitrique, on peut aisément calculer la proportion d'oxigène que renferme le peroxide d'urane ; j'ai trouvé cette proportion de 0,05267.

Uraniat
de
baryte.

L'*uraniat*e de baryte est d'un très-beau jaune citron ; il est soluble dans l'acide nitrique, et l'acide sulfurique précipite toute la baryte de la

dissolution ; en évaporant la liqueur filtrée et calcinant fortement le résidu, il reste du protoxide pur, auquel ajoutant la quantité de baryte, on a, par différence, la proportion d'oxigène perdue par le peroxide pour se changer en protoxide. D'après le résultat obtenu, le peroxide contiendrait 0,0596 d'oxigène.

On obtient un sulfate double d'urane et de potasse en faisant cristalliser un mélange des deux sels. On peut aisément le priver de tout mélange de sulfate de potasse en excès par des cristallisations répétées ; il cristallise confusément, et lorsqu'on le chauffe jusqu'à commencement de fusion, il abandonne toute son eau sans se décomposer. Je l'ai analysé en le dissolvant dans l'eau, précipitant l'acide sulfurique par le muriate de baryte en excès, puis l'*uraniat*e de baryte par l'ammoniaque ; et en évaporant la liqueur à siccité, après y avoir ajouté un excès d'acide sulfurique, et calcinant le résidu, pour doser la potasse. J'y ai trouvé :

Sulfate d'u-
rane et de
potasse.

Acide sulfurique...	0,2868	} 1,0000
Potasse	0,1526	
Peroxide d'urane...	0,5806	

Il s'ensuit que le peroxide d'urane contient 0,0599 d'oxigène, et que dans le sel double l'oxigène de la potasse est à l'oxigène de l'oxide d'urane : : 2 : 3. D'après les trois expériences ci-dessus, 100 d'urane doivent prendre, pour se convertir en peroxide, 5,559, 6,340 et 6,370 d'oxigène. Il est difficile de dire quel est celui de ces nombres qui est le plus exact, et si dans les deux oxides le rapport de l'oxigène est 2 à 3 ou 3 à 5.

Le peroxide d'urane est facilement soluble dans les carbonates alcalins, et particulièrement

dans le carbonate d'ammoniaque. En faisant bouillir la dissolution, l'urane se précipite combiné avec de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, et lorsqu'on le filtre, les dernières eaux de lavages sont laiteuses et en entraînent une quantité notable. L'uraniat d'ammoniaque se dissout aussi sensiblement dans l'eau pure; mais on peut laver le carbonate et l'uraniat d'ammoniaque, sans les dissoudre, dans de l'eau chargée d'une certaine quantité de sel ammoniac. Tous les autres uraniats sont absolument insolubles.

Uraniates. Les uraniates sont tous réduits en *uraniures* métalliques par le gaz hydrogène, même l'uraniat de baryte. Les uraniures que l'on obtient par ce moyen s'enflamment à l'air comme l'uraniure de plomb, et forment une nouvelle classe de pyrophores.

Sulfure. L'urane paraît n'avoir qu'une faible affinité pour le soufre. Lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré sur du protoxide chauffé au rouge, il se réduit facilement, mais ne retient que 0,016 de soufre. On peut obtenir le sulfure en précipitant les sels par un hydrosulfate alcalin.

Sels. Il est presque impossible d'obtenir des sels de protoxide d'urane sans mélange de peroxide. Le sulfate cristallise confusément; le muriate ne cristallise pas. Le sulfate de peroxide est incristallisable; il se change en partie en sel de protoxide par la calcination. Le nitrate de peroxide cristallise en longs prismes; le muriate est très-déliquescent.

Sels doubles. Le peroxide d'urane a une grande tendance à former des sels doubles. Le sulfate double de potasse donne, par l'évaporation, une masse grenue cristalline; il est très-soluble dans l'eau, l'al-

cool le décompose en dissolvant le sulfate simple d'urane. Lorsqu'on le tient pendant long-temps à la chaleur rouge, il perd un peu d'oxigène; mais il ne cesse pas d'être soluble dans l'eau. Le sulfate double d'ammoniaque ressemble au précédent; il est totalement décomposé par la calcination et laisse du protoxide. Le muriate double de potasse cristallise en grains ou en petits prismes, sur-tout dans une dissolution chargée de muriate de potasse; il a la même solubilité que ce sel, il cristallise pêle-mêle avec lui. Il fond à la chaleur rouge, et se décompose en partie, en abandonnant du chlore; sa couleur passe alors au vert.

26. *Expériences sur l'oxide d'urane et sur ses combinaisons*; par M. J. Berzelius. (Ann. der Phys. und Chem, 1824.)

M. Arfwedson a trouvé par ses expériences tantôt le rapport de 2 à 3 et tantôt celui de 3 à 5 entre les quantités d'oxigène contenues dans le protoxide et le peroxide d'urane: j'ai entrepris de déterminer quel est celui de ces deux rapports qui est le véritable.

Le carbonate d'urane, obtenu par le nitrate d'urane et le carbonate d'ammoniaque, se décompose par le lavage: il devient d'un jaune plus clair, et passe en partie à travers les filtres; on ne peut pas le dépouiller entièrement de carbonate d'ammoniaque, et par la calcination en vases clos, il donne du protoxide d'urane, de l'eau, et un mélange de gaz oxigène, azote et acide carbonique.

Je conçus le dessein d'analyser l'uraniat de plomb; mais je ne pus pas parvenir à obtenir ce sel sans mélange de protoxide d'urane.

Carbonate.

Uraniat de plomb.