

Die Substanz reduziert alkoholische Silbernitratlösung bereits in der Kälte nach kurzem Stehen, in der Hitze sofort.

Nitrophenyl-urethan:

$C_{36}H_{54}O_5N_2$	Ber. C 72,68	H 9,15	N 4,71 %
	Gef. „ 72,93	„ 9,35	„ 4,95 %

2,4-Dinitro-benzoat:

$C_{36}H_{52}O_7N_2$	Ber. C 69,18	H 8,39	N 4,48 %
	Gef. „ 69,08	„ 8,26	„ 4,72 %

Allophanat:

$C_{31}H_{52}O_4N_2$	Ber. C 72,03	H 10,15 %
	Gef. „ 72,29	„ 10,22 %

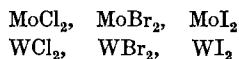
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

68. Sur la prétendue existence de composés de l'uranium bivalent

par R. Flatt et W. Hess.

(I. IV. 38.)

D'après les indications de la littérature, tous les métaux lourds de la sixième colonne du système périodique peuvent former des dérivés, dans lesquels leur valence est deux. Ainsi, les sels du chrome bivalent sont parfaitement connus et facilement accessibles. Il n'existe, par contre, que très peu de travaux sur les sels de molybdène et de tungstène bivalents. On a signalé jusqu'à présent la préparation des composés suivants et de quelques-uns de leurs dérivés:



Il ne serait pas sans intérêt de revenir à nouveau sur ces substances.

Quant à l'uranium bivalent, il n'existe qu'une seule étude, qui a été faite par *Alibegoff*¹⁾ en 1886. Cet auteur prétend avoir obtenu le sulfure d'uranium bivalent US par réduction au rouge du sulfure d'uranium trivalent U_2S_3 au moyen de l'hydrogène.

L'indication rencontrée dans certains traités de chimie, d'après laquelle le fluorure $UF_2 \cdot 2H_2O$ aurait pu être préparé, est erronée; elle est due à une faute d'impression dans une étude de *Giolitti* et *Agamennone*²⁾ concernant le dérivé d'uranium tétravalent $UOF_2 \cdot 2H_2O$ ³⁾.

Nous avons pensé que le sulfure d'uranium bivalent d'*Alibegoff* pourrait, s'il existe, servir de point de départ à la préparation d'autres composés de l'uranium bivalent; on pouvait, par exemple, supposer que ce composé, chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique sec,

¹⁾ A. 233, 117 (1886).

²⁾ Atti Accad. Lincei [5] 14, I, 165 (1905).

³⁾ Z. anorg. Ch. 170, 191 (1928).

conduirait au chlorure d'uranium(II) UCl_2 . Nous avons par conséquent essayé d'obtenir ce sulfure, en reproduisant les expériences d'*Alibegoff*.

Le travail expérimental, effectué dans ce but par l'un de nous (*H.*), a été exposé en détail dans une thèse de doctorat¹). Nous donnons ci-après un résumé du chapitre concernant ce sulfure d'uranium.

Pour cette étude, nous sommes partis de l'oxyde U_3O_8 , que nous avons transformé successivement en tétrachlorure d'uranium UCl_4 , puis en bisulfure US_2 . Ce sulfure d'uranium tétravalent est ensuite soumis à l'action de l'hydrogène.

Dans nos premières expériences, exécutées avec un appareillage imparfait, nous avons observé une élimination de soufre dépassant de beaucoup le quart du soufre engagé sous forme de US_2 , ce qui semblait confirmer la conclusion d'*Alibegoff* qu'il existe un sulfure d'uranium moins riche en soufre que le sesquisulfure U_2S_3 . Mais nous nous sommes aperçus que le résidu renfermait des proportions notables d'oxyde UO_2 . Il a été établi, par la suite, que cet oxygène provenait d'une diffusion de l'oxygène de l'air à travers les joints en caoutchouc. Nous avons donc été amenés à construire un appareil spécial permettant l'obtention d'hydrogène exempt de toute trace décelable d'oxygène et de vapeur d'eau. Dans cet appareil l'action de l'hydrogène sur le sulfure US_2 s'est arrêtée nettement, lorsque ce dernier était transformé en sesquisulfure U_2S_3 .

Il résulte donc de ces essais que le sesquisulfure d'uranium ne se laisse pas réduire par l'hydrogène et que, par conséquent, le sulfure d'uranium bivalent d'*Alibegoff* est inexistant; il doit être rayé de la littérature. Etant donné qu'on n'a décrit aucun autre dérivé de l'uranium bivalent, la valence la plus basse de l'uranium est trois.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Préparation du tétrachlorure d'uranium.

Ce composé est préparé suivant le procédé de *Péligot*²), qui consiste à chauffer dans un courant de chlore sec un mélange de 1 partie d'oxyde U_3O_8 avec 5 à 6 parties de charbon de sucre. L'opération se fait dans une nacelle placée dans un tube à combustion. Le tétrachlorure d'uranium est obtenu sous forme d'un sublimé en aiguilles vertes. Après refroidissement dans le courant de chlore, on remplace ce gaz par du gaz carbonique sec.

2. Préparation du bisulfure d'uranium.

Le tétrachlorure d'uranium sublimé dans le tube à combustion est transformé, dans ce même tube, en bisulfure par l'action d'hydrogène sulfuré pur et sec. On obtient ce gaz, en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur du sulfure de sodium cristallisé.

¹) *W. Hess*, Contribution à la connaissance de l'uranium, thèse, Paris (1936).

²) *Ann. chim. phys.* [3] 5, 5 (1842).

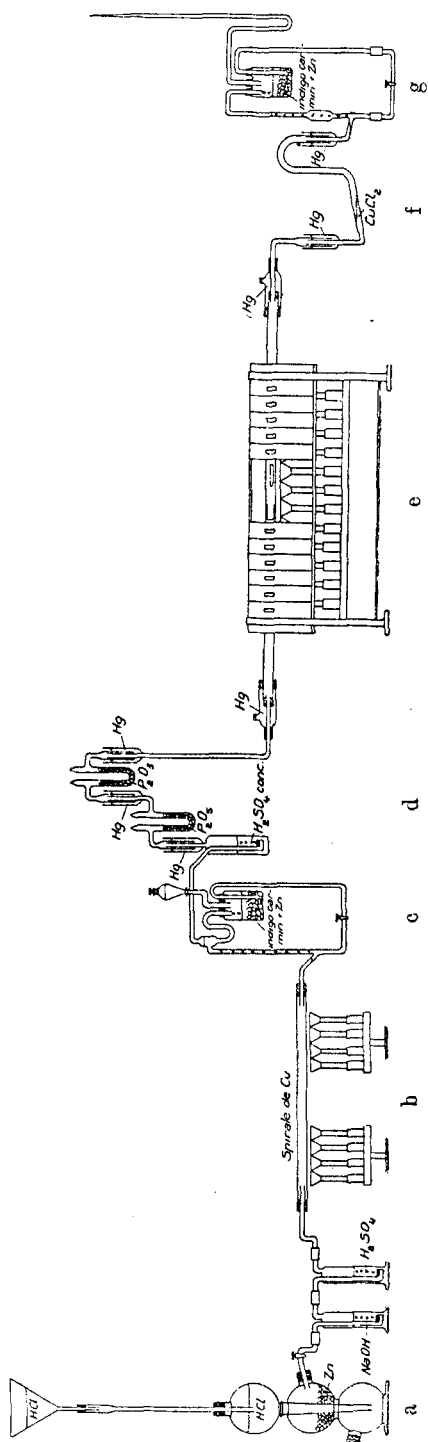


Fig- 1.

Il est recommandable de laisser passer l'hydrogène sulfuré d'abord à froid pendant plusieurs heures, puis on chauffe légèrement en évitant la sublimation du tétrachlorure d'uranium. La transformation de quelques grammes demande 3 à 4 heures. On termine en chauffant une heure au rouge pour éliminer par sublimation les traces de tétrachlorure d'uranium non transformé. On laisse refroidir dans un courant d'hydrogène sulfuré.

Le bisulfure d'uranium ainsi préparé se présente en une masse noire, facilement attaqué par l'acide nitrique dilué. Il se dissout très lentement dans l'acide chlorhydrique dilué. La calcination à l'air donne l'oxyde U_3O_8 .

US₂ Calculé U 78,82
S 21,18

Trouvé U 78,90; 78,28; 79,52; 78,96%
Trouvé S 20,71; 20,28; 20,96; 21,40%

3. Réduction du bisulfure d'uranium.

L'appareil définitif, qui a servi aux essais de réduction, est représenté dans la figure 1. Il comprend les parties suivantes:

- a) Appareil de Kipp pour la préparation de H₂, suivi de deux flacons laveurs contenant NaOH et H₂SO₄.
- b) Tube en verre, contenant une spirale de cuivre chauffée au rouge, pour l'élimination de l'oxygène contenu dans H₂.
- c) Absorbeur de traces d'oxygène (voir plus loin).
- d) Dispositif de séchage, comprenant un flacon laveur avec H₂SO₄ conc. et deux tubes en U, remplis de P₂O₅, reliés par des joints à mercure.
- e) Four à combustion, dont le tube contient un pèse-filtre mince et la nacelle avec la prise de US₂ soumise à l'essai de réduction.
- f) Tube d'absorption de H₂S, contenant une solution de CuCl₂.
- g) Appareil contrôleur de l'absence d'oxygène.

Il a été constaté que le passage de l'hydrogène sur la spirale de cuivre au rouge n'était pas suffisant pour l'élimination totale de l'oxygène. Pour atteindre ce but, on met l'hydrogène en contact avec une solution du leuco-dérivé du carmin d'indigo, circulant dans la partie *e* de l'appareil. Le flacon de *Woulff* contient des tournures de zinc et une solution de carmin d'indigo à 5%, qui, par l'action du zinc, se transforme en solution jaune du leuco-dérivé. Par le passage du gaz, il s'établit une circulation du liquide, pendant laquelle l'oxygène est entièrement absorbé par le leuco. Le carmin d'indigo reconstitué par cette réaction, est de nouveau réduit en contact avec le zinc.

L'absence totale de toute trace d'oxygène dans les parties de l'appareil, qui suivent cet absorbeur, est démontrée de la façon suivante. Un absorbeur d'oxygène semblable à celui décrit ci-haut est placé à la fin du système. On constate que la solution jaune du leuco contenue dans le tube ascendant de l'appareil *g* ne se colore pas en bleu, même après passage prolongé d'hydrogène et même lorsque l'on évite le renouvellement du liquide, en fermant le robinet du tube de circulation.

Pour obtenir cette absence complète d'oxygène dans le tube de réaction, il a été nécessaire d'employer partout des joints à mercure. Pour les joints horizontaux du tube à combustion, nous avons construit un dispositif spécial, qui est représenté par la figure 2. Nous avons observé qu'il suffit d'enlever le mercure dans l'un de ces deux joints pour obtenir, après quelques minutes, une coloration bleue de la solution dans l'appareil contrôlant l'absence de l'oxygène. Cette expérience est la preuve éclatante de la diffusion très sensible de l'oxygène à travers les bouchons en caoutchouc. Etant donné que les essais de réduction durent 15 à 30 heures, une telle entrée d'oxygène, bien que faible, suffirait à donner des résultats erronés par suite de formation d'oxyde d'uranium.

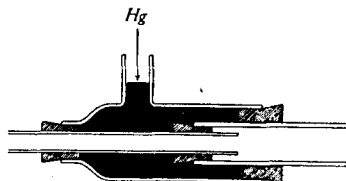


Fig. 2.

Outre l'absence totale d'oxygène, il était indispensable d'opérer avec de l'hydrogène débarrassé de toute trace de vapeur d'eau. Nous avons constaté la dessiccation complète en vérifiant la constance de poids du deuxième tube à pentoxyde de phosphore.

Pour les essais de réduction, le mode opératoire suivant a été appliqué.

On chasse l'air par passage d'hydrogène pendant 2 heures, puis on ouvre le joint à la sortie du tube à combustion et l'on introduit

d'abord un pèse-filtre découvert d'une longueur d'environ 10 cm., puis une nacelle contenant du bisulfure d'uranium pesé exactement. On referme le tube et on fait passer de l'hydrogène jusqu'à ce que le tube contrôleur indique l'absence totale d'oxygène dans l'appareil. Ce n'est qu'à ce moment que l'on commence à chauffer pour atteindre le rouge sombre après 30 à 40 minutes. On maintient l'appareil à ce régime pendant 15 à 30 heures sans interruption. Finalement on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

Le produit de la réaction est une poudre noir grisâtre. Il s'altère à l'air humide en dégageant de l'hydrogène sulfuré; bien souvent il est pyrophorique.

Pour pouvoir le soumettre à l'analyse, on pousse la nacelle dans le pèse-filtre qu'on bouche avant de le sortir du tube. On pèse l'ensemble pèse-filtre et nacelle, puis on le plonge dans de l'eau contenant du brome et l'on débouche. Le produit est ainsi oxydé sans perte en sel d'uranyle et sulfate qu'on dose suivant les procédés habituels.

Le chauffage du bisulfure d'uranium dans l'atmosphère d'hydrogène donne lieu à la formation d'hydrogène sulfuré, qui est absorbé à la sortie du tube à combustion par la solution de chlorure de cuivre (II). Le sulfure de cuivre ainsi formé est dosé sous forme de sulfate de baryum.

Résultats:

La réduction du bisulfure d'uranium s'arrête toujours, lorsque 1/4 du soufre est dégagé sous forme d'hydrogène sulfuré. Le résidu est donc le sesquisulfure U_2S_3 et non pas US comme il a été affirmé par *Alibegoff*.

Exemple:

employé: 0,3351 gr. US_2 , contenant 0,0702 gr. S
 obtenu: 0,0181 gr. S dégagé sous forme de H_2S
 0,3235 gr. résidu contenant
 0,2672 gr. U = 82,59% U
 0,0554 gr. S = 17,13% S

$$\text{rapport } \frac{S \text{ dégagé}}{S \text{ employé}} = \frac{0,0181}{0,0702} = 0,258 = \text{env. } \frac{1}{4}$$

Composition théorique du U_2S_3 : 83,20% U; 16,80% S
 „ „ „ US : 88,16% U; 11,84% S

RÉSUMÉ.

1° Le sulfure d'uranium bivalent US qu'*Alibegoff* croyait avoir obtenu, n'a pas été préparé jusqu'à présent.

2° Les résultats erronés d'*Alibegoff* sont dus à l'emploi d'hydrogène insuffisamment purifié.

3° On ne connaît, à l'heure actuelle, aucun composé de l'uranium bivalent.

Mulhouse, Laboratoire de Chimie minérale de l'École supérieure de Chimie.