

168. Sur les uranates de potassium

par R. Flatt et W. Hess.

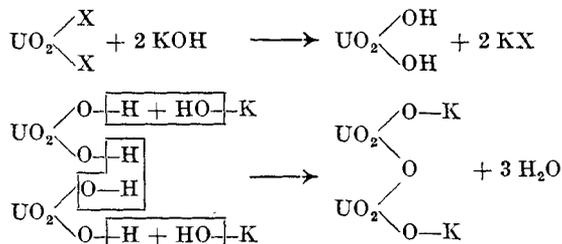
(1. X. 38.)

On sait que les sels d'uranyle traités par les hydroxydes alcalins en excès, donnent des précipités contenant de l'uranium et une certaine proportion d'alcali combiné avec l'oxyde uranique sous forme d'uranates alcalins. Ces précipités volumineux et à peine filtrables sont difficilement obtenus à l'état pur. Nous n'avons rencontré, dans la littérature, aucune étude visant à la détermination exacte de la composition de ces précipités. Néanmoins, on trouve dans les traités de chimie des schémas de réactions traitant de l'action des bases sur les sels d'uranyle et qui nous ont paru insuffisamment appuyés par l'expérience. Nous nous sommes donc proposés d'étudier systématiquement les réactions des sels d'uranyle avec les bases et, dans cette intention, nous avons choisi le système



Les expériences effectuées par l'un de nous (H.) sont décrites en détail dans une thèse de doctorat¹⁾; nous exposons ici les principaux résultats.

Le mécanisme de réaction qui, jusqu'à présent, a été admis, correspond au schéma suivant:



Comme nous le montrerons plus loin, nous avons, au contraire, trouvé qu'il ne précipite pas d'hydroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, mais que, dès le début, on obtient par addition de la potasse à un sel d'uranyle un uranate de potassium, auquel nous attribuons la formule $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{22} \cdot m \text{H}_2\text{O}$. Par l'addition de potasse en excès, cet uranate se transforme en un deuxième uranate de la formule $\text{K}_4\text{U}_5\text{O}_{17} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Nous n'avons jamais observé la formation de l'uranate $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$, même en solution très fortement alcaline. Nous croyons donc que cette dernière substance n'est pas accessible par voie humide.

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

Pour l'établissement de la composition des précipités, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

a cm³ de solution de nitrate d'uranyle, dilués avec de l'eau à env. 150 cm³, sont additionnés, en agitant, de b cm³ de potasse titrée. On abandonne le produit de la réaction pendant au moins 12 heures, puis on décante soigneusement une quantité aussi forte que possible de solution claire surnageante. On dose dans cette solution les ions K' et OH' et, dans certains cas, aussi l'uranium. D'autre part, on détermine le potassium et l'uranium dans le précipité sans séparer celui-ci de la solution non décantée.

La composition de la phase solide seule peut être établie de trois façons différentes.

a) *Par le bilan du potassium.*

Connaissant, avec une approximation suffisante, le poids du précipité seul (sensiblement égal au poids du UO₃ disparu de la solution) et de la solution-mère qui l'accompagne, on peut calculer, grâce à l'analyse du liquide clair décanté, les quantités de potassium et d'uranium qui se trouvent dans la liqueur-mère du précipité. En déduisant ces valeurs de la quantité totale trouvée pour chaque constituant sur l'ensemble solide et solution-mère, on en tire la composition du précipité seul.

b) *Par le bilan de l'ion OH'.*

Dans les essais faits avec la potasse en excès, on établit la quantité de potasse disparue, en déduisant de la potasse employée la potasse libre en solution. Cette dernière est dosée par titrage en retour d'une partie aliquote de la solution claire décantée. La composition du précipité s'obtient par le calcul suivant:

Soit a la quantité de UO₂(NO₃)₂ employé (en mol.-g)
 b „ „ „ KOH „ „ „ „
 c „ „ „ KOH non consommé „ „ „

Le précipité renferme alors

$$\text{pour 1 mol. UO}_3 \left(\frac{b-c}{2a} - 1 \right) \text{ mol. K}_2\text{O}$$

c) *Par la méthode des restes.*

Le diagramme carré, employé couramment pour les couples de sels réciproques, est tout à fait indiqué pour l'établissement graphique de la composition des uranates de potassium précipités.

Les sommets du carré sont occupés par les points figuratifs de UO₃ (ou UO₂(OH)₂), K₂O (ou KOH), UO₂(NO₃)₂ et KNO₃.

Les coordonnées permettent de lire

$$\text{sur l'abscisse: le rapport } p = \frac{\text{équiv. K}'}{\text{équiv. UO}_2 + \text{équiv. K}'}$$

$$\text{sur l'ordonnée: le rapport } q = \frac{\text{équiv. OH}'}{\text{équiv. NO}_3' + \text{équiv. OH}'}$$

Tableau I.

No. d'essai	Mélange initial			Composition de la solution décantée rapportée au volume total			Composition du précipité + solution-mère			Composition de la phase solide (rapport K : U)			observations
	millimol. $UO_2(NO_3)_2$	millimol. KOH	volume total (cm ³)	millimol. K.	millimol. KOH non consommé	millimol. UO_2	poids total	millimol. K.	millimol. UO_2	par le bilan du K.	par le bilan du OH'	par la méthode des restes	
1	1,988	7,490	185	6,14	1,988	—	15,91	2,095	1,988	0,797	0,770	0,808	à chaud
2	1,988	7,490	185	5,99	1,992	—	19,79	2,065	1,988	0,727	0,766	0,734	
3	1,988	7,990	186	6,56	2,435	—	18,75	2,145	1,988	0,759	0,794	0,766	
4	1,988	7,490	185	6,18	1,914	—	16,68	2,145	1,988	0,810	0,805	0,825	
5	0,596	1,997	160	1,562	non dosé	0,014	8,09	0,520	0,590	0,749	—	0,755	
6	0,596	1,997	160	1,620	non dosé	0,032	10,38	0,535	0,582	0,740	—	0,745	
7	1,988	51,50	70	50,0	non dosé	—	6,74	6,06	1,988	0,922	—	—	
8	1,988	51,50	70	50,0	46,20	—	7,08	6,31	1,988	0,936	(0,677)	0,887	
9	1,988	3,975	178	3,56	—	0,412	13,97	0,722	1,603	0,287	—	0,288	à chaud; filtration et lavage
10	3,977	6,993	204	6,37	—	1,577	10,59	0,995	2,494	0,284	—	0,283	
11	4,176	7,490	207	6,91	—	2,270	19,92	1,218	2,145	0,298	—	0,297	
12	1,988	3,995	178	3,50	—	0,323	—	0,510	1,669	0,305	—	—	
13	1,988	2,996	176	2,75	—	0,881	—	0,311	1,117	0,278	—	—	
14	1,988	1,997	174	1,913	—	1,652	—	0,0954	0,324	0,294	—	—	

Les points figuratifs des mélanges de départ se trouvent tous sur la diagonale $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—KOH}$.

Les solutions décantées ne contenant pas d'uranium (essais avec KOH en excès) ont leurs points figuratifs sur l'arête $\text{KNO}_3\text{—KOH}$.

Ayant constaté que l'anion nitrate se trouve toujours entièrement en solution, les points figuratifs des précipités purs sont situés sur l'arête $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{—KOH}$.

Les points figuratifs de tous les mélanges contenant précipité et solution, se trouvent sur la droite reliant les points figuratifs de la solution finale pure et du précipité pur.

La composition du précipité seul (D) est donc donnée par le point d'intersection de l'arête $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{—KOH}$ et de la droite passant par les points figuratifs de la solution décantée (B) et du précipité mélangé avec la solution-mère (C) (voir fig. 1).

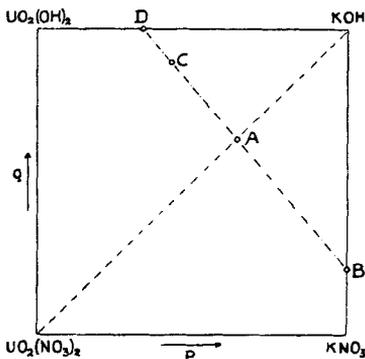


Fig. 1.

Ajoutons que le point figuratif du mélange de départ (A) doit également se trouver sur la droite BC.

Les résultats de nos expériences sont réunis au tableau I.

Dans les expériences 1 à 8, la potasse est employée en excès par rapport au nitrate d'uranyle. Aux essais 1, 2 et 3, on a introduit la potasse dans la solution diluée de nitrate d'uranyle, tandis que les opérations 4 à 8 ont été faites, en laissant couler le nitrate d'uranyle dans la solution de potasse. L'essai 3 est fait à chaud.

Les opérations 9 à 14 correspondent à des mélanges dans lesquels le nitrate d'uranyle est en excès par rapport à la potasse. La précipitation de l'uranium n'est donc que partielle et la solution finale est encore très légèrement acide. Dans tous ces essais, la potasse a été introduite dans la solution de nitrate d'uranyle, sauf dans l'essai 11, où l'on a laissé couler la solution de ce sel dans la potasse diluée. Les essais 12, 13 et 14 sont faits à la température du bain-marie. Les précipités ont été, dans ce cas, très denses et facilement

filtrables. Ils ont été séparés par filtration et la solution-mère retenue a été déplacée par lavage avec très peu d'eau.

Pour la détermination de la composition des phases solides par la méthode des restes, nous avons calculé les coordonnées des points figuratifs des mélanges de départ, des phases liquides décantées et des phases solides mélangées avec la solution-mère retenue. Les résultats sont données au tableau II et portés à la figure 2.

Tableau II.

No. d'essai	A Mélange de départ		B Solution décantée		C Précipité + sol.-mère		D Extrapolation pour solide seul		
	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	K : U
1	0,653	0,653	1,000	0,324	0,345	0,946	0,288	1,000	0,808
2	0,653	0,653	1,000	0,332	0,342	0,932	0,269	1,000	0,734
3	0,668	0,668	1,000	0,371	0,350	0,937	0,277	1,000	0,766
4	0,653	0,653	1,000	0,310	0,350	0,944	0,292	1,000	0,825
5	0,626	0,626	0,982	(0,237)	0,306	0,965	0,274	1,000	0,755
6	0,626	0,626	0,962	(0,292)	0,315	0,955	0,271	1,000	0,745
7	0,928	0,928	—	—	0,604	0,966	—	—	—
8	0,928	0,928	1,000	0,921	0,613	0,965	0,307	1,000	0,887
9	0,500	0,500	0,812	0,093	0,184	0,924	0,126	1,000	0,288
10	0,468	0,468	0,669	0,165	0,166	0,936	0,124	1,000	0,233
11	0,473	0,473	0,604	0,271	0,221	0,859	0,129	1,000	0,296
12	0,501	0,501	0,844	0,041	0,132	1,000	0,132	1,000	0,304
13	0,430	0,430	0,610	0,119	0,122	1,000	0,122	1,000	0,278
14	0,334	0,334	0,366	0,238	0,128	1,000	0,128	1,000	0,296

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

1° L'addition de la potasse en excès donne des précipités d'uranate de potassium contenant le potassium et l'uranium au rapport approximatif de 0,8 : 1. Nous n'avons pas obtenu d'uranates ayant un rapport K : U = 1 : 1, comme ce devrait être le cas pour le $K_2U_2O_7$ de la littérature. D'après nos expériences, cet uranate, décrit par *Stolba*¹⁾, ne se forme pas avec la potasse aqueuse.

2° Pour obtenir l'uranate de potassium stable en milieu alcalin, il est évidemment préférable d'introduire le nitrate d'uranyle dans la potasse, afin de maintenir constamment un milieu basique (essais 4 à 8). Aux opérations 1, 2 et 3, où l'on a fait couler la potasse dans le nitrate d'uranyle, il y a eu d'abord précipitation d'une phase solide intermédiaire (voir essais 9 à 14), qui, vers la fin de l'introduction de la potasse, a dû se transformer pour donner la phase solide définitive. Cette transformation peut ne pas être complète.

¹⁾ *Stolba*, Z. anal. Ch. 3, 71 (1864).

Nous estimons donc que les résultats des opérations 1, 2 et 3 sont moins sûrs que celui de l'opération 4, qui a donné un rapport K : U très voisin de 0,8. Pour les expériences 5, 6, 7 et 8, on ne doit pas attendre une trop grande précision, car les unes (5 et 6) sont faites à forte dilution, les autres (7 et 8) avec un très fort excès de potasse. Dans ces quatre cas, de petites imprécisions d'analyses influent fortement sur le résultat final. Néanmoins, on trouve, malgré ces difficultés, dans tous ces essais, pour le rapport K : U une valeur voisine de 0,8.

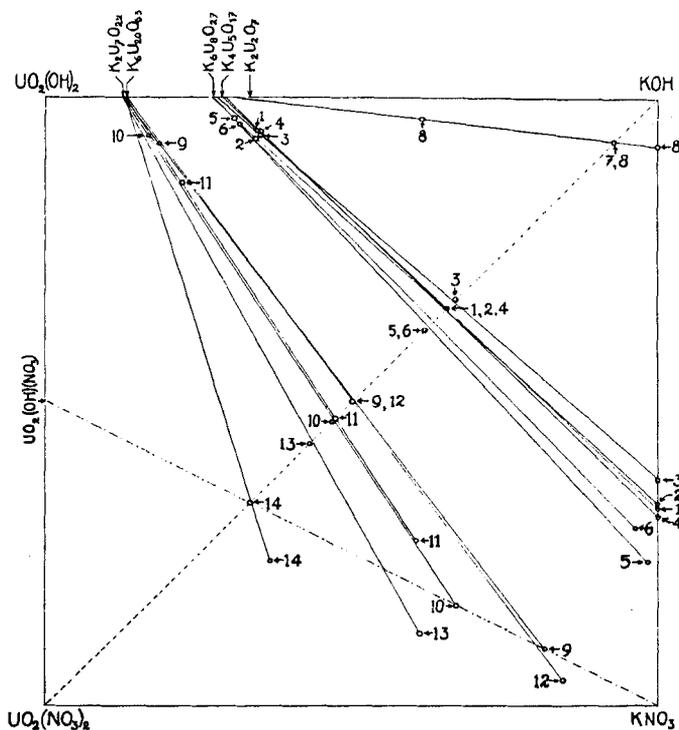
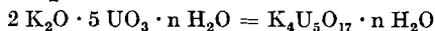


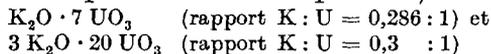
Fig. 2.

Nous concluons donc que le nitrate d'uranyle donne, avec la potasse en excès, la phase solide

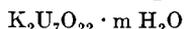


Nos expériences ne permettent pas d'établir le nombre n des molécules d'eau contenues dans le précipité.

3° Les expériences faites en présence de sel d'uranyle en excès n'ont jamais donné de précipités exempts de potassium. L'hydroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ne peut donc pas être obtenu par cette voie. Les précipités renferment pour 1 U en moyenne 0,291 K. Les formules qui se rapprochent le plus à cette composition, sont

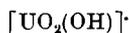


Nous estimons que la première est la plus probable et nous attribuons donc à cet uranate la composition



4° *Jolibois* et *Bossuet*¹⁾ ont signalé qu'on peut ajouter aux sels d'uranyle de la potasse jusqu'au rapport 1 : 1, sans obtenir un précipité. Ils concluent à l'existence, en solution, d'un nitrate basique d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$.

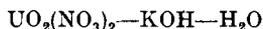
Nos expériences confirment pleinement ces observations. Nous ajoutons que les points figuratifs des solutions obtenues aux essais 9 et 10 se trouvent sur la droite passant par les points figuratifs de KNO_3 et $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$. On peut en déduire que tout l'uranium, qui est encore en solution, s'y trouve sous forme de cation monovalent



En outre, on voit, dans la figure 2, que le chauffage provoque l'hydrolyse partielle de ce cation avec précipitation d'une partie de l'uranium sous forme d'uranate $\text{K}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ (essais 12, 13 et 14).

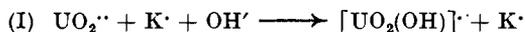
CONCLUSION.

L'étude du système

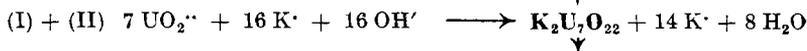
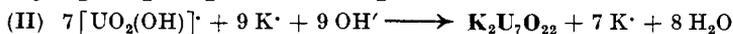


a montré que les différentes phases de l'action de la potasse sur les solutions aqueuses de nitrate d'uranyle sont les suivantes:

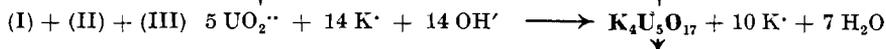
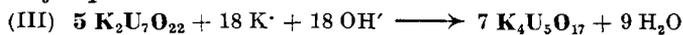
a) KOH jusqu'à commencement de précipitation:



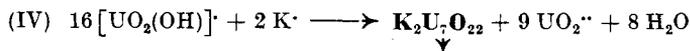
b) KOH jusqu'à précipitation complète de l'uranium:



c) KOH jusqu'à réaction alcaline:



L'hydrolyse du nitrate basique d'uranyle est à formuler comme suit:



Laboratoire de Chimie minérale de l'Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.

¹⁾ *Jolibois* et *Bossuet*, C. r. 174, 1625 (1922).