

50376
1970
77

50376
1970
77

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

Mention Chimie Structurale

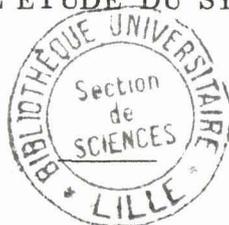
Par

Danys DEWALLY

Licencié ès Sciences

Assistant au C.S.U. de Valenciennes

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME U - Ni - S



Soutenu le 17 Juillet 1970 devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT

Président

M. MORIAMEZ

J. M. LEROY

Examineurs

P. PERROT

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOUT, BROCHART, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de Fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Melle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale

M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectricité
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mon Maître

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A Monsieur le Professeur LEROY

Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L.

Témoignage de ma respectueuse gratitude

A mes Parents

Témoignage d'affection

Ce présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J.M. LEROY au Laboratoire de Catalyse et Physico Chimie des Solides du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L. dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous remercions notre Maître, Monsieur le Professeur TRIDOT, de nous avoir accueilli dans ses Laboratoires et de nous avoir aidé par ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Monsieur le Professeur M. MORIAMEZ, Directeur du C.S.U. de Valenciennes, nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury de Thèse. Nous lui présentons nos profonds remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour nous avoir nommé Assistant au C.S.U. de Valenciennes et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous voudrions exprimer à Monsieur le Professeur J.M. LEROY, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L., notre profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillante sollicitude dont il nous a constamment entouré et pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous le prions de recevoir l'hommage de notre très vive reconnaissance.

Nous remercions très sincèrement Monsieur P. PERROT, Chargé de Recherches au C.N.R.S., de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie de notre Jury.

Madame LEMAN, Messieurs GASPARD et BENOIT ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Nous les en remercions bien vivement.

Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux, en particulier Monsieur C. DION dont la collaboration nous a été si précieuse.

Les travaux qui font l'objet du présent mémoire ont été effectués sous la direction de Monsieur le Professeur LEROY au Laboratoire de Catalyse et Physico Chimie des Solides du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L. dirigé par Monsieur le Professeur TRIDOT.

Les seuls sulfures mixtes à base d'uranium obtenus jusqu'à présent l'ont été avec les métaux alcalins (1) ou alcalino terreux (2). Ils sont principalement obtenus par action du sulfure de carbone sur le diuranate de potassium ou sur les diuranates alcalino terreux.

PADIOU, LUCAS et PRIGENT ont ainsi montré qu'il se formait successivement $K_2U_2O_2S_5$ puis le thiouranite de potassium KUS_2 . Traité sous hydrogène $K_2U_2O_2S_5$ conduit aux oxysulfures $K_2U_2O_2S_3$ puis $KUOS$.

BROCHU, PADIOU et PRIGENT ont mis en évidence les sulfures MU_2S_5 ($M = Ca, Sr, Ba$) soit par action du sulfure de carbone sur les diuranates MU_2O_7 , soit par réaction du monosulfure MS avec le sulfure $US_2 \beta$ ou avec le mélange uranium - soufre.

L'action du sulfure d'hydrogène sur les uranates alcalino terreux ayant confirmé le caractère réducteur dominant du sulfure d'hydrogène à basse température (3) il nous a fallu entreprendre l'étude du système uranium - nickel - soufre par réactions à l'état solide.

Deux phases inédites $U_{11}Ni_2S_{24}$ et $U_2Ni_3S_7$ ont été mises en évidence dans l'étude du système $US_2 - NiS$. L'analyse de mélanges $US_3 - NiS$ et $US_2 - NiS - S$ nous a permis de limiter les domaines de phase dans la partie riche en soufre.

Pour accéder à la zone riche en nickel, nous avons examiné les binaires $US_3 - Ni$, $US_2 - Ni$, $US - Ni$. Deux phases inédites $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4 ont été respectivement isolées dans les deux premiers systèmes. L'étude du couple $US - Ni$ a nécessité l'obtention préalable du monosulfure d'uranium.

Nous proposons une nouvelle méthode de préparation de US à une température bien inférieure à celle des procédés habituels, cette technique est

intéressante car US est considéré comme un combustible nucléaire d'avenir.

L'examen des mélanges uranium - sulfures de nickel nous a permis de tracer les différents domaines de phase dans la zone riche en uranium du système ternaire uranium - nickel - soufre.

Toutes ces études utilisent les méthodes générales adaptées à l'examen des réactions entre solides ou entre solides - gaz: analyses thermogravimétrique, thermique différentielle, thermomagnétique et microanalyse par sonde électronique. L'analyse chimique permet de déterminer la composition des phases dont la nature est identifiée par diffraction X.

Les résultats de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants:

- Chapitre I : Techniques Expérimentales et Méthodes Analytiques
- Chapitre II : Etudes des systèmes binaires
 - US₂ - NiS
 - US₃ - NiS
 - US₃ - NiS₂
- Chapitre III : Etudes des systèmes binaires
 - US₃ - Ni
 - US₂ - Ni
 - US - Ni
- Chapitre IV : Le système ternaire U - Ni - S
 - Etablissement du diagramme
 - Etude à la microsonde électronique
 - Etude magnétique
- Résumé et Conclusions

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude des réactions solide-solide ou solide-gaz, qui font partie de ce travail, a nécessité l'emploi des techniques générales telles que: thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, chauffage par induction, réactions en tubes scellés...

L'analyse chimique a permis de déterminer la composition des phases dont la nature est identifiée par diffraction X.

La magnétochimie s'est avérée indispensable lorsque le nickel est présent sous forme métallique.

La microanalyse par sonde électronique montre l'homogénéité des phases isolées.

- LA THERMOGRAVIMETRIE

Cette technique est tellement connue qu'il semble indiqué de préciser uniquement les conditions opératoires.

Le produit finement broyé est disposé en couche de faible épaisseur (1mm). Ceci évite les gradients de température et permet un contact direct entre le composé et l'atmosphère régnant dans l'enceinte de thermopésée.

Le programme de température et la vitesse de renouvellement de l'atmosphère gazeuse à la hauteur de l'échantillon sont soigneusement contrôlés.

Les modèles d'appareils utilisés dans les différentes études sont:

- La thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique pour l'examen des réductions et oxydations.

- La thermobalance à ressort, type MAC BAIN, pour les réactions sous sulfure d'hydrogène.

La thermobalance A.D.A.M.E.L.

Le maximum de sensibilité est de 2mg par cm. Les vitesses de chauffe

varient entre 60 et 150°/heure. Le contact du couple thermoélectrique avec le fond du creuset permet le repérage précis de la température de l'échantillon.

La thermobalance à ressort

Les courants de convection qui règnent dans l'enceinte de thermopésée provoquent les oscillations du ressort en acier inoxydable; ceci est l'inconvénient majeur de cette thermobalance.

On limite le dépôt de soufre sur le ressort en refroidissant la partie du tube laboratoire située juste à la sortie du four.

- L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'échantillon de référence est de l'alumine préalablement calcinée à 1300°C.

Afin d'éviter une dérive de la ligne de base, les masses de produits sont prises dans un rapport inverse de celui des chaleurs spécifiques.

Le premier essai est effectué avec une vitesse de chauffe rapide (600 à 900°/h). La variation de ΔT est alors brutale et se traduit par un pic sur l'enregistrement. Pour préciser la température du phénomène une vitesse de chauffe plus lente est employée.

Les échantillons étudiés dans ce travail étant, d'une part très oxydables et pouvant d'autre part, libérer du soufre sous l'action de la chaleur, il a été nécessaire d'opérer en tube de silice scellé sous vide.

La cellule de mesure réalisée au laboratoire est constituée de couples en fils A.T.E. - B.T.E. 5/10e des Aciéries d'Imphy.

La régulation du four est assurée par un couple Platine - Platine rhodié qui fournit sa tension à un régulateur, en liaison avec un asservisseur électronique. La vitesse de chauffe est donnée par un programmeur.

Les courbes T et ΔT en fonction du temps sont enregistrées directement.

- ETUDES STATIQUES

L'analyse thermogravimétrique détermine les différents stades de l'évolution des composés en fonction de la température et donne les conditions opératoires mais elle ne fournit que de faibles quantités de produits.

Pour préparer des masses plus importantes de composé, il est donc nécessaire d'employer les essais statiques à température constante.

L'appareillage représenté sur la figure 1 permet d'effectuer suivant la position des robinets R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 :

- une purge de l'enceinte après introduction de la nacelle, le tube étant sorti du four. Le vide est contrôlé par un manomètre à mercure.
- l'introduction du tube dans le four à régulation de température sous atmosphère déterminée.
- l'établissement du courant gazeux.
- le refroidissement rapide du tube par son retrait du four sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le chauffage de celui-ci.

- PURIFICATION DES GAZ

Le sulfure d'hydrogène est séché par passage sur une colonne de sulfure d'aluminium.

L'eau présente dans l'hydrogène, l'oxygène et l'azote est éliminée par passage des gaz sur des colonnes garnies de chlorure de calcium et d'anhydride phosphorique. L'hydrogène est désoxygéné sur du cuivre activé chauffé vers 180°C.

- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudre des produits, finement broyés au mortier d'agate, sont obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur isolant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'échantillon est placé sur une plaquette entre deux bandes de ruban adhésif.

- MESURES MAGNETIQUES

L'appareil utilisé consiste en un électro-aimant BEAUDOUIN du type 107 alimenté par un redresseur fournissant un courant continu de 40 A sous 110 Volts. Une balance METTLER modèle H 16 d'une fidélité de $\pm 0,05\text{mg}$ permet une mesure de la force exercée par le champ magnétique sur la substance.

La méthode expérimentale utilisée est celle de Faraday. L'échantillon placé dans un champ magnétique non homogène est soumis à une force:

$$F = m \chi H \frac{dH}{dx}$$

avec m : masse de substance
 χ : susceptibilité magnétique
 H : champ magnétique

$\frac{dH}{dx}$: gradient de champ dans la direction de la force.

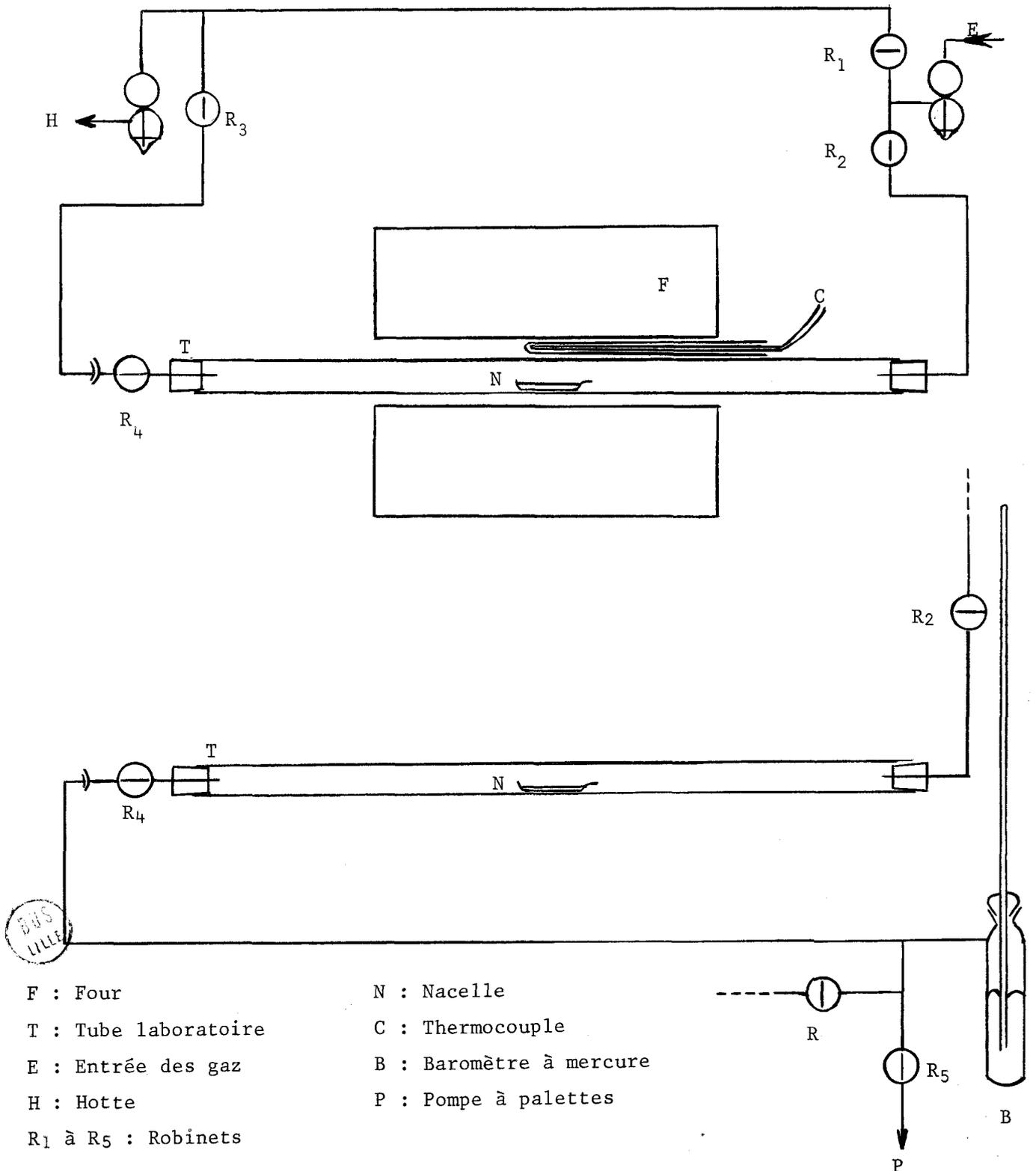


FIGURE 1 - Etude Statique

La position pour laquelle la force est maximum est déterminée le long de l'axe x. Cet endroit est repéré au moyen d'un cathétomètre. La valeur du produit $H \frac{dH}{dx}$ est calculée dans cette zone en employant une substance étalon qui est ici le sel de Mohr.

L'appareil est représenté sur la figure 2.

- FOUR A INDUCTION HAUTE FREQUENCE

Le four à induction haute fréquence employé est du type "STEL" d'une puissance de sortie de 12KW.

La source haute fréquence est un oscillateur électronique équipé d'une triode d'émission CSF HFI 862 chauffée sous 6,3V, alimenté par un transformateur et six valves de redressement de haute tension type DQ 4 "BROWN-BOVERI".

Le transformateur haute tension du générateur est précédé d'un variateur régulateur à amplification magnétique qui permet de doser à volonté la puissance appliquée ou de maintenir cette puissance constante.

- ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

L'analyse ponctuelle de phase solide par spectrométrie X au moyen d'un micro analyseur à sonde électronique est une technique particulièrement bien adaptée à l'analyse des phases mixtes.

Nous avons mis en oeuvre cette méthode, peu employée dans le cas des poudres non conductrices, pour connaître la répartition de l'uranium, du nickel et du soufre dans les grains de sulfures doubles.

L'appareil utilisé est une microsonde CAMECA MS 46

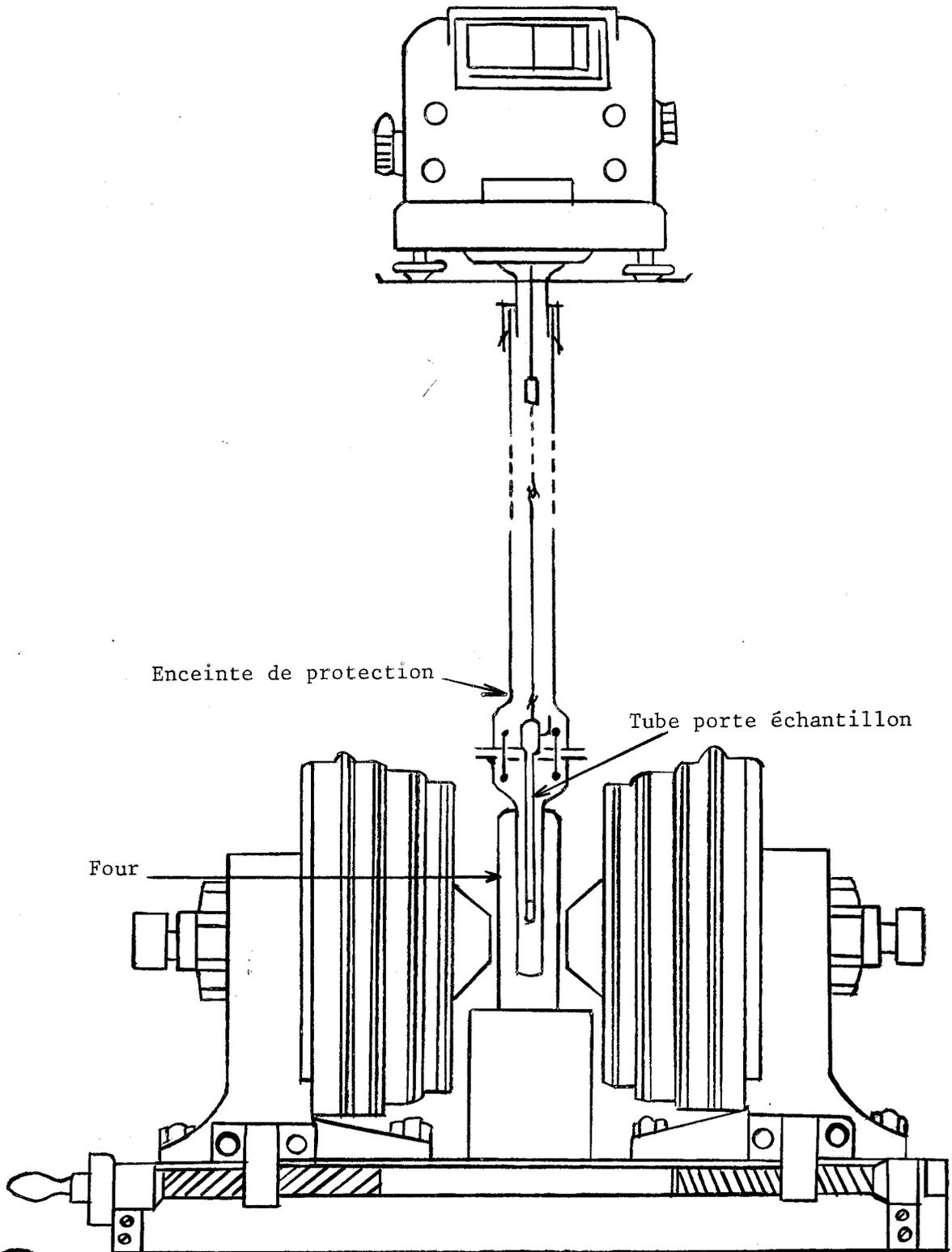


FIGURE 2 - Schéma de l'installation

B - METHODES ANALYTIQUES

La composition des produits est déterminée par analyse des éléments métalliques, du soufre libre et du soufre combiné sous forme de sulfures.

DOSAGE DU SOUFRE LIBRE

Le soufre libre est éliminé par lavage des composés au sulfure de carbone pendant six heures dans un extracteur Soxhlet. Le produit est ensuite traité sous vide pendant quelques heures pour éliminer complètement le solvant. La quantité de soufre libre correspond à la perte de poids enregistrée.

DOSAGE DU SOUFRE COMBINE

L'attaque d'un sulfure par le mélange acide nitrique fumant et brome transforme après un contact de vingt quatre heures le soufre en ions sulfates.

L'excès de brome est éliminé par chauffage et l'acide nitrique est déplacé à chaud, par l'acide chlorhydrique.

L'opération est arrêtée avant siccité afin d'éviter une destruction partielle du sulfate. Les ions sulfuriques sont ensuite précipités à l'état de sulfate de baryum. Une bonne précipitation nécessite:

- une température de 80°C

- une addition goutte à goutte de la solution de baryum à 5% en quantité calculée. Le précipité, abandonné une dizaine d'heures à 30 - 40°C de façon à faire grossir les grains, est filtré, lavé à l'eau bouillante et calciné à 800° puis pesé.

DOSAGE DE L'URANIUM

Le sulfure double est mis en solution sulfurique 2N. Les ions UO_2^{2+} sont précipités quantitativement à l'état de diuranate d'ammonium par addition lente d'ammoniaque. Le précipité est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être calciné à l'air en deux étapes, d'abord à 1000°C puis à 850°C jusqu'à poids constant pour obtenir l'oxyde $U_3O_8(4)$.

DOSAGE DU NICKEL COMBINE

Après précipitation du diuranate d'ammonium, l'ammoniaque en excès est éliminée par évaporation. L'équilibre est déplacé par addition de chlorure d'ammonium. Le nickel est précipité par la potasse en hydroxyde de nickel II.

Le précipité filtré, soigneusement lavé pour éliminer l'excès de potasse, est calciné à 900°C pour obtenir l'oxyde de nickel NiO (5)

DOSAGE DU NICKEL METALLIQUE

Le ferromagnétisme du nickel métallique a permis de déceler cet élément même en faibles proportions, dans les sulfures doubles d'uranium et de nickel.

La variation de susceptibilité extrêmement importante entraîne une cassure sur la courbe χ en fonction du pourcentage en nickel total et permet de déterminer avec précision les limites de la nouvelle phase isolée.

C H A P I T R E I I

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

$US_2 - NiS$, $US_3 - NiS$, $US_3 - NiS_2$

A - LE SYSTEME US₂ - NiS

Dès le début de l'étude de ce système deux difficultés sont apparues.

La première est la manipulation de l'uranium: métal très oxydable. Pour réaliser ce travail nous sommes partis de copeaux d'uranium aimablement fournis par le Commissariat à l'Energie Atomique. Avant chaque expérience, il est nécessaire de débarrasser les lingots de la couche d'oxyde superficielle qui les recouvre. Toutes les manipulations ultérieures sont effectuées sous atmosphère désoxygénée.

La seconde difficulté réside dans l'obtention de sulfures d'uranium et de nickel stoechiométriques afin de réaliser des combinaisons précises de ces sulfures. Différents modes de préparation ont été essayés. Les composés sont conservés en ampoules de verre scellées sous vide car leur état de division les rend extrêmement oxydables.

PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

Préparation du sulfure d'uranium US₂

En 1842 PELIGOT signale pour la première fois une combinaison sulfurée de l'uranium par union directe des éléments (6).

En 1861 HERMANN (7) attribue la composition US₂ au produit préparé par action du sulfure d'hydrogène sur le chlorure d'uranium au rouge. COLANI (8) propose de remplacer ce chlorure très volatil par le chlorure double d'uranium et de sodium et peut ainsi opérer à 800°C.

PICON (9) modifie en 1930 ce dernier procédé de façon à supprimer la préparation préalable du chlorure double. Il utilise à cet effet, un mélange de U₃O₈ et de NaCl chauffé d'abord en atmosphère d'hydrogène chargée de CCl₄ vers 800°C puis en atmosphère de sulfure d'hydrogène à la même température.

BILTZ et ses collaborateurs (10) opèrent par union directe des éléments introduits en proportions convenables dans un tube de silice scellé sous vide et

chauffé entre 600 et 800°C. Nous avons retenu ce mode de préparation.

Les copeaux d'uranium sont préalablement découpés en fines lamelles. Un traitement au mélange alcool éthylique - acide nitrique dans les proportions 2/3 - 1/3 permet de les débarrasser de la couche d'oxyde dont ils sont recouverts. L'opération est répétée trois fois afin d'obtenir de l'uranium exempt de toutes traces d'oxyde et présentant l'aspect brillant métallique. L'uranium est ensuite lavé à l'alcool éthylique puis séché sous vide.

Toutes les manipulations ultérieures, introduction dans le tube de silice et addition de la quantité convenable de soufre sont effectuées sous atmosphère contrôlée. L'ampoule contenant le mélange est ensuite scellée sous vide puis portée à la température de 800°C pendant trois jours. Après 72 heures chaque ampoule est trempée par immersion rapide dans l'eau froide. Le sulfure se présente sous forme d'une masse plus ou moins homogène, le mélange est broyé au mortier d'agate puis reporté sous vide pendant deux jours à 800°C.

Le produit de la réaction est une poudre noire bien cristallisée. L'analyse cristallographique révèle la présence de la phase $US_2 \beta$ cristallisant dans le système orthorhombique du type $PbCl_2$ (11).

Préparation du sulfure de nickel NiS

Le sulfure de nickel a été préparé par deux méthodes.

La première consiste en une précipitation à partir des solutions aqueuses de Ni^{2+} , en milieu tamponné (acétate de sodium), par le sulfure d'hydrogène. Le précipité est filtré, soigneusement lavé puis séché sous courant de sulfure d'hydrogène entre 100 et 200°C, afin d'éviter son oxydation en sulfate (12). Ce mode de séchage conduit à une phase excédentaire en soufre dont la composition peut atteindre $NiS_{1,3}$. Pour cette raison, il nous a semblé plus intéressant d'envisager la synthèse directe à partir des éléments.

Le nickel est obtenu (13) par décomposition du nitrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ dans un creuset de nickel à 900°C pendant 6 heures, l'oxyde vert formé est réduit par un courant d'hydrogène à 350°C.

Le soufre et le nickel sont mélangés en proportions convenables et portés sous vide vers 500°C pendant une semaine.

ETUDE DU SYSTEME $US_2 - NiS$

Les mélanges mis en jeu sont définis par le rapport:

$$n = \frac{\text{nombre de moles NiS}}{\text{nombre de moles (NiS + US}_2\text{)}}$$

Les constituants pesés, broyés au mortier d'agate pour obtenir un mélange intime, sont mis en tube de silice scellé sous vide puis portés à la température de 800°C.

Après traitement thermique le contenu du tube est analysé par diffraction X. L'étude générale du diagramme est effectuée en faisant varier n de 0,1 en 0,1, puis les compositions des différentes phases sont précisées pour des variations très petites de n (Tableau 1)

Composition	n	Produits finals
US ₂ β	0	US ₂ β
9 US ₂ - 1 NiS	0,1	US ₂ β + Phase A non encore signalée
8 US ₂ - 2 NiS	0,2	Phase A + Phase B non encore signalée
7 US ₂ - 3 NiS	0,3	Phase A + Phase B
6 US ₂ - 4 NiS	0,4	Phase A + Phase B
5 US ₂ - 5 NiS	0,5	Phase A + Phase B
4 US ₂ - 6 NiS	0,6	Phase B
3 US ₂ - 7 NiS	0,7	Phase B + NiS
2 US ₂ - 8 NiS	0,8	Phase B + NiS
1 US ₂ - 9 NiS	0,9	Phase B + NiS
NiS	1	NiS

TABLEAU 1

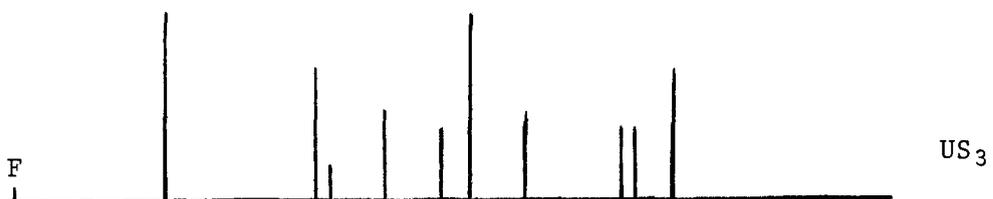
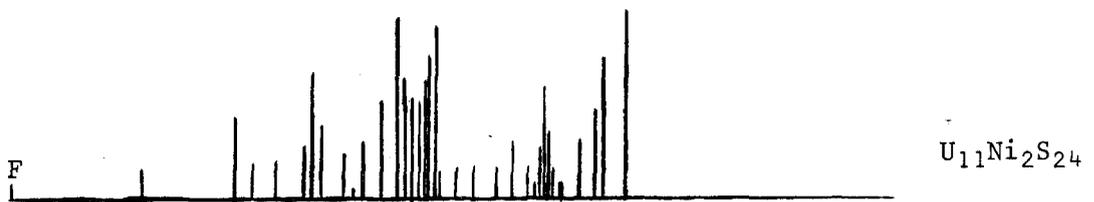
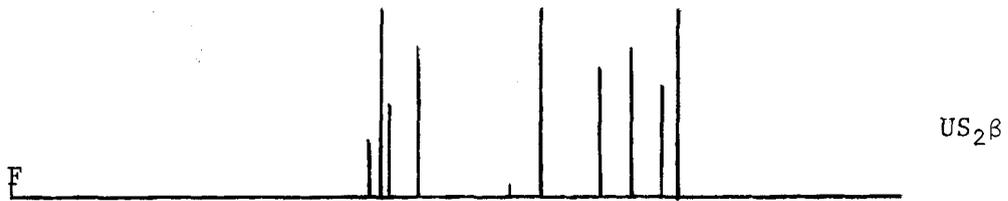
Afin de préciser la composition de la phase A les mélanges suivants ont été effectués dans la zone riche en sulfure d'uranium. (Tableau 2)

Aucune des phases excédentaires situées de part et d'autre de $n = 0,154$ n'est éliminable par voie physique ou chimique, de plus il est très difficile de différencier les raies de US₂ de celles de la phase A.

La connaissance ultérieure du diagramme a permis de déterminer avec précision la composition de cette phase. En effet, l'addition de 10 atomes de soufre aux mélanges transforme le disulfure d'uranium β excédentaire en US₃. Ce composé possède deux raies d'intensité 100 pour les valeurs $4\theta = 1,96$ et $6,01$ cm ce qui correspond, comme le montre le schéma suivant, à des positions vides dans le diagramme de diffraction X de la phase A.

Composition	n	Produits finals
10 US ₂ - 1 NiS	0,091	US ₂ β + Phase A
9 US ₂ - 1 NiS	0,100	Phase A + US ₂ β
8 US ₂ - 1 NiS	0,111	Phase A + US ₂ β
7 US ₂ - 1 NiS	0,125	Phase A + US ₂ β
6 US ₂ - 1 NiS	0,143	Phase A + US ₂ β
5 US ₂ - 1 NiS	0,167	Phase A + Phase B
4 US ₂ - 1 NiS	0,2	Phase A + Phase B

TABLEAU 2



La phase A apparaît pure aux rayons X pour $n = 0,154$. L'analyse chimique l'identifie au sulfure double d'uranium et de nickel de composition 5,50 US₂/1 NiS soit la formule globale U₁₁Ni₂S₂₄.

Le tableau 3 rassemble les résultats de l'examen du diagramme de diffraction X de ce sulfure.

Dans un second temps la partie relative à la zone riche en NiS a été étudiée.

Pour $n = \frac{1,50 \text{ NiS}}{1,50 \text{ NiS} + 1 \text{ US}_2} = 0,600$ la diffraction X révèle une phase B pure que l'analyse chimique identifie à $\text{U}_2\text{Ni}_3\text{S}_7$.

Ce corps se présente comme le précédent sous forme d'une poudre noire homogène.

Le tableau 4 rassemble les données du diagramme de diffraction X de ce sulfure double.

θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$
4,32	15	10,22	16,91	15	2,647
7,24	45	6,10	17,13	30	2,615
7,98	20	5,54	17,24	30	2,597
8,74	20	5,06	17,38	5	2,578
9,75	25	4,54	17,54	60	2,554
9,88	65	4,48	17,71	35	2,531
10,15	40	4,37	18,02	15	2,489
10,95	25	4,05	18,19	10	2,466
11,28	5	3,93	18,64	30	2,409
11,49	35	3,86	19,11	50	2,323
12,05	55	3,68	19,33	75	2,326
12,61	95	3,52	20,19	100	2,230
12,88	60	3,45	20,38	20	2,211
13,04	55	3,41	20,50	10	2,199
13,37	65	3,32	20,83	35	2,165
13,46	70	3,30	20,95	20	2,154
13,73	90	3,24	21,41	35	2,110
14,07	15	3,16	21,54	80	2,097
14,70	10	3,03	22,13	15	2,044
15,16	15	2,943	22,31	10	2,028
15,84	15	2,821	22,95	55	1,975
16,49	30	2,712	23,09	40	1,963
			23,49	40	1,932

TABLEAU 3

DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE $U_{11}Ni_2S_{24}$



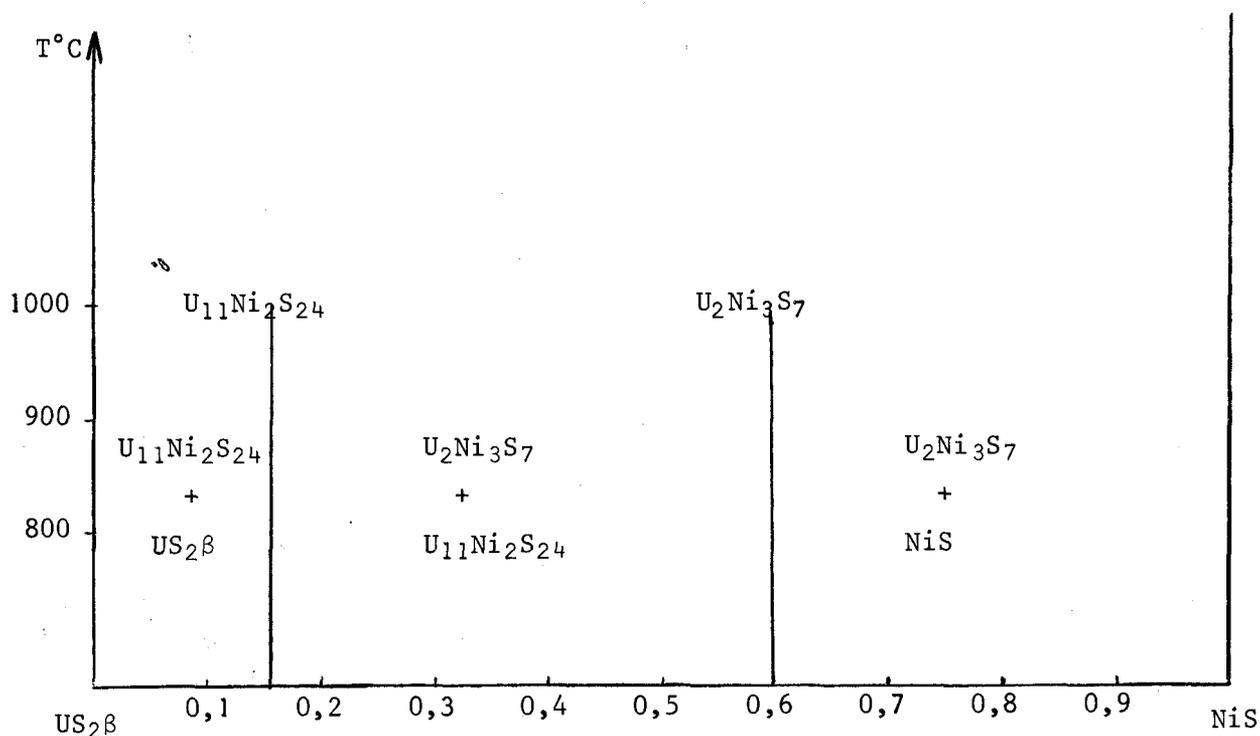
θ	I/I ₀	d(Å)	θ	I/I ₀	d(Å)
6,59	20	6,70	20,53	25	2,196
8,86	25	4,99	20,96	95	2,152
9,70	35	4,55	21,43	50	2,107
10,08	35	4,39	21,62	25	2,090
10,96	80	4,04	22,87	40	1,981
13,31	100	3,33	23,52	35	1,929
13,81	20	3,21	23,64	70	1,920
14,11	50	3,15	24,66	20	1,845
14,69	20	3,03	25,33	10	1,799
15,05	25	2,964	25,65	10	1,779
15,74	5	2,839	26,17	5	1,746
16,50	70	2,710	26,37	10	1,734
16,88	10	2,651	26,53	35	1,724
17,29	15	2,591	26,73	25	1,712
17,78	55	2,521	27,05	5	1,693
17,95	30	2,498	27,57	85	1,664
18,10	30	2,478	28,03	10	1,638
18,22	40	2,462	28,33	15	1,623
19,12	20	2,351	28,63	10	1,607
19,39	20	2,320	29,13	5	1,582
19,50	5	2,306	29,48	5	1,565
20,18	30	2,232	30,12	55	1,534
20,41	25	2,208	30,29	60	1,527

TABLEAU 4

DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE U₂Ni₃S₇

ETUDE DU SYSTEME A 900°C ET 1000°C

Une étude analogue à la précédente a été menée respectivement à 900 et 1000°C. Les sulfures doubles $U_{11}Ni_2S_{24}$ et $U_2Ni_3S_7$ isolés à 800°C apparaissent pour les mêmes valeurs du rapport US_2/NiS . Le système $US_2 - NiS$ est représenté schématiquement ci-dessous.



B - SYSTEME US₃ - NiS

Nous avons examiné le système US₃ - NiS en vue d'atteindre les zones riches en soufre du diagramme.

PREPARATION DE US₃

Ce sulfure a été préparé par action du soufre (10), (14) pendant trois jours en tubes de silice scellés sous vide à 800°C sur US₂β obtenu précédemment. Un léger excès de soufre est introduit par rapport à la composition stoechiométrique car ce composé a une tension de dissociation assez élevée et a tendance, sous vide, à reformer le disulfure d'uraniumβ. Après la formation du polysulfure l'excès de soufre est enlevé par lavage à l'extracteur Soxhlet.

US₃ est manipulé sous atmosphère désoxygénée car il s'oxyde à l'air dès la température ordinaire en soufre libre et sulfate d'uranyle.

PREPARATION DES MELANGES US₃ - NiS

Les mélanges de US₃ - NiS sont définis par le rapport:

$$n = \frac{\text{nombre de moles de NiS}}{\text{nombre de moles (US}_3 + \text{NiS)}}$$

Une étude générale du système à 800° et 1000°C a été réalisée en faisant varier n de 0 à 1 par incréments de 0,1.

MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

Après traitement thermique pendant 4 jours, le contenu de chaque tube de silice est analysé par diffraction X.

La figure 3 reproduit les résultats.

- Pour les valeurs de n comprises entre 0 et 0,154, trois phases apparaissent: US₃, U₁₁Ni₂S₂₄ et du soufre libre.

- Pour n = 0,154, la phase A existe avec du soufre libre qui se dépose sur les parois du tube. Ce soufre libre est éliminé par lavage au sulfure de carbone dans un Soxhlet.

L'analyse chimique de la phase A confirme la composition U₁₁Ni₂S₂₄.

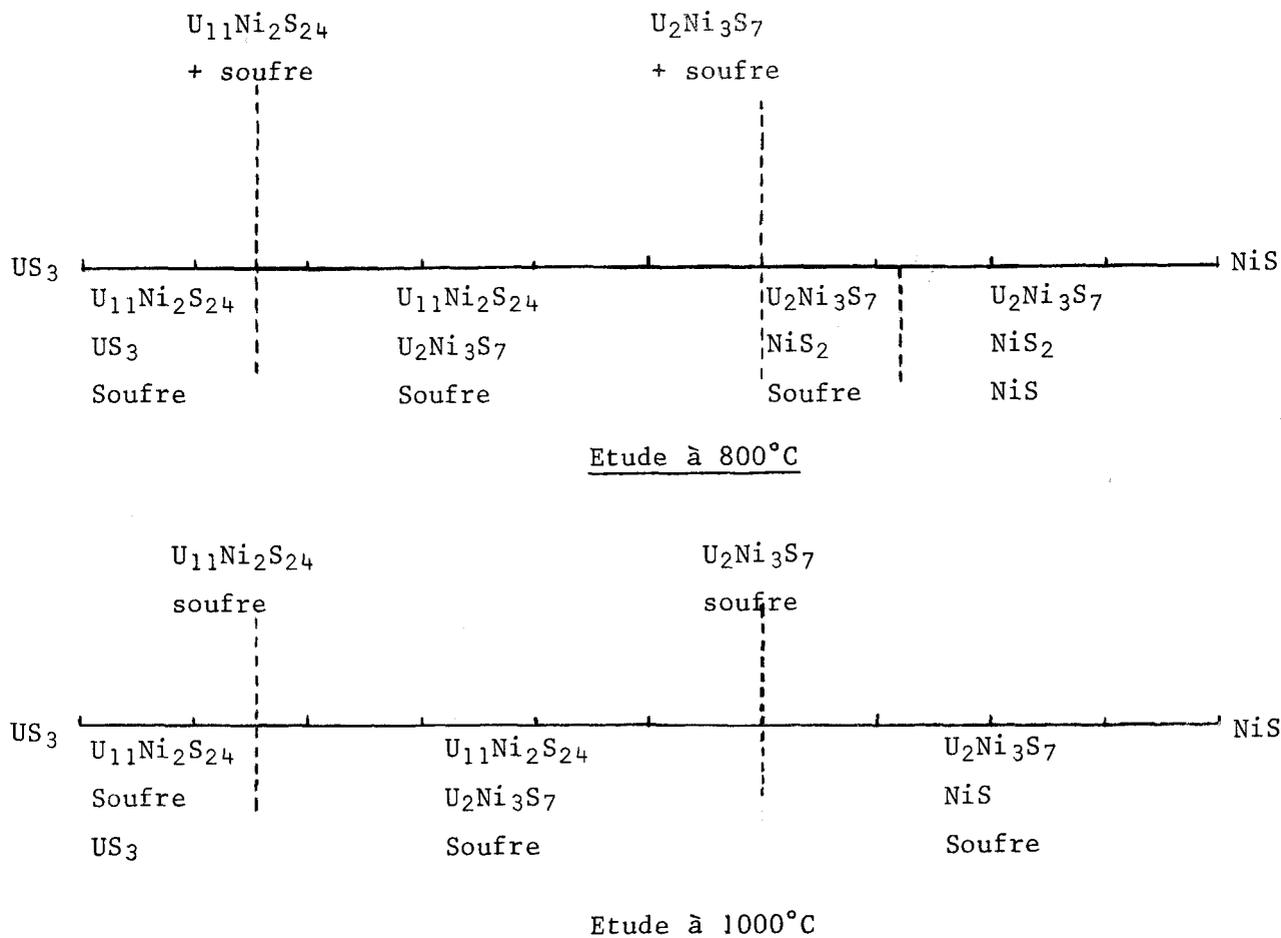


FIGURE 3

- Pour n compris entre 0,154 et 0,60, trois phases sont identifiées: $U_{11}Ni_2S_{24}$, $U_2Ni_3S_7$ et du soufre.

- La phase $U_2Ni_3S_7$ est présente avec du soufre libre pour $n = 0,60$

Cette analyse d'une partie du système est valable pour les deux températures 800 et 1000°C.

Pour les compositions allant de $0,60 < n < 1$ les résultats diffèrent suivant les températures de traitement. En effet, NiS_2 n'apparaît pas à 1000°C et dans tout le domaine trois phases sont identifiées: $U_2Ni_3S_7$, NiS et du soufre.

Par contre à 800°C la diffraction X révèle la présence de NiS_2 et de $U_2Ni_3S_7$ soit avec du soufre pour les valeurs de n comprises entre 0,60 et 0,718, soit avec du NiS pour $0,78 < n < 1$.

C - SYSTEME US₃ - NiS₂

Il a paru intéressant d'examiner le mélange des deux polysulfures afin de limiter les domaines de phase dans la partie riche en soufre du diagramme.

PREPARATION DE NiS₂

Le disulfure de nickel a été préparé par trois méthodes (15), (16), (17).

- Par synthèse directe.

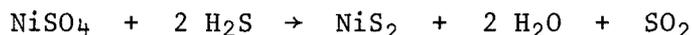
Un mélange de nickel et de soufre en proportion convenable est dégazé puis scellé sous vide et porté à 380°C pendant 10 jours. Le produit obtenu est très compact.

- Par précipitation

Le précipité est obtenu en faisant barbotter un courant de sulfure d'hydrogène dans une solution aqueuse de sulfate de nickel 0,1 M tamponnée à pH 7. Le pH est maintenu constant pendant l'opération afin d'éviter la présence de monosulfure.

- Par sulfuration

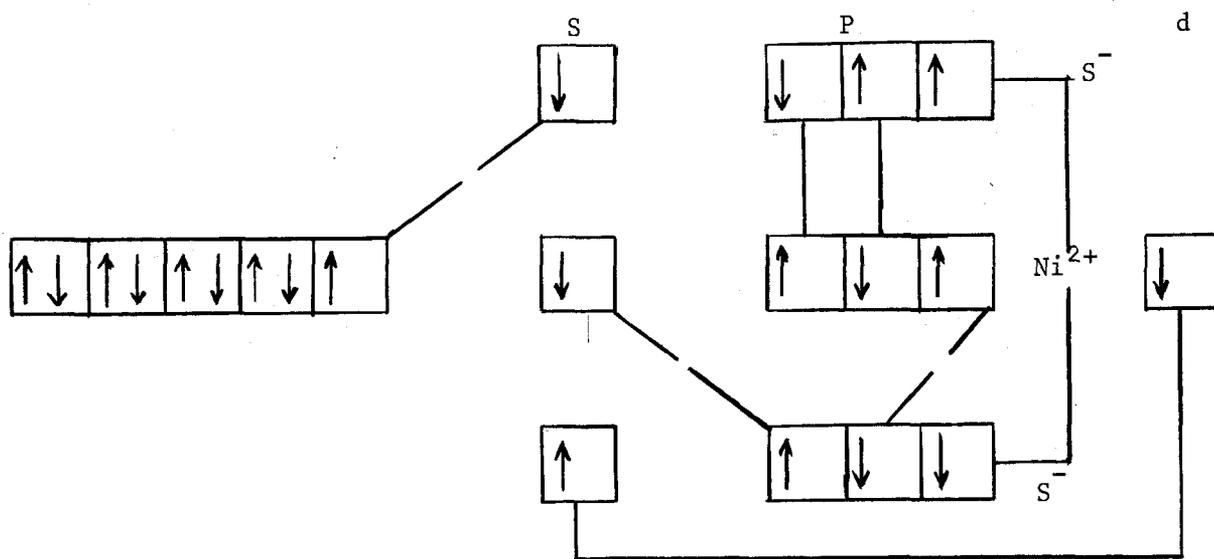
Le sulfate de nickel heptahydraté est déshydraté par chauffage vers 300°C sous courant d'azote sec. L'échantillon est maintenu pendant trois heures à cette température. L'action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de nickel anhydre, vers 250°C conduit au disulfure suivant la réaction:



Cette méthode de préparation a été retenue.

Le disulfure de nickel obtenu est un produit noir très divisé. Il appartient au système cubique du type pyrite et a un paramètre $a = 5,687 \text{ \AA}$.

Les ions soufre se disposent suivant un arrangement cubique à faces centrées et les cations métalliques vont se répartir dans les lacunes octaédriques. Dans ce type de composé le métal forme des liaisons hybrides par orbitale d^2sp^3 (18), (19) tandis que les atomes non métalliques sont liés par orbitales sp^3 . Ceci peut être schématisé de la façon suivante.



L'analyse de la structure fait alors apparaître la nature covalente des forces de liaison et la rupture facile de la liaison 3 s - 4 d instable. Ceci explique l'absence de la phase NiS₂ à 1000°C dans le système US₃ - NiS.

PREPARATION DES MELANGES US₃ - NiS₂.

Après traitement thermique une partie du polysulfure US₃ se décompose en US₂ β et en soufre. Ceci est en accord avec les travaux de BILTZ et de PICON (10), (20). Le sulfure NiS₂ ne subit pas d'altération.

La diffraction X ne révèle pas de phase nouvelle quelle que soit la valeur du rapport:

$$n = \frac{\text{nombre de moles NiS}_2}{\text{nombre de moles (US}_3 + \text{NiS}_2)}$$

D - SYSTEME US_2 - NiS - S

Afin d'explorer la zone riche en soufre du diagramme U - Ni - S et de déterminer les domaines d'existence des différentes phases, il nous a semblé intéressant d'examiner le système US_2 - NiS - S.

La figure 4 représente la position des divers mélanges effectués. Après traitement thermique pendant six jours à 800 et 1000°C le contenu des tubes est analysé par diffraction X. La figure 5 rassemble les résultats.

Le diagramme tracé pour la température de 800°C fait apparaître cinq domaines triphasés alors que celui correspondant à la température de 1000°C comprend seulement quatre domaines triphasés. Ceci s'explique par la structure de NiS_2 , composé relativement fragile thermiquement à cause de la liaison 3s - 4d instable.

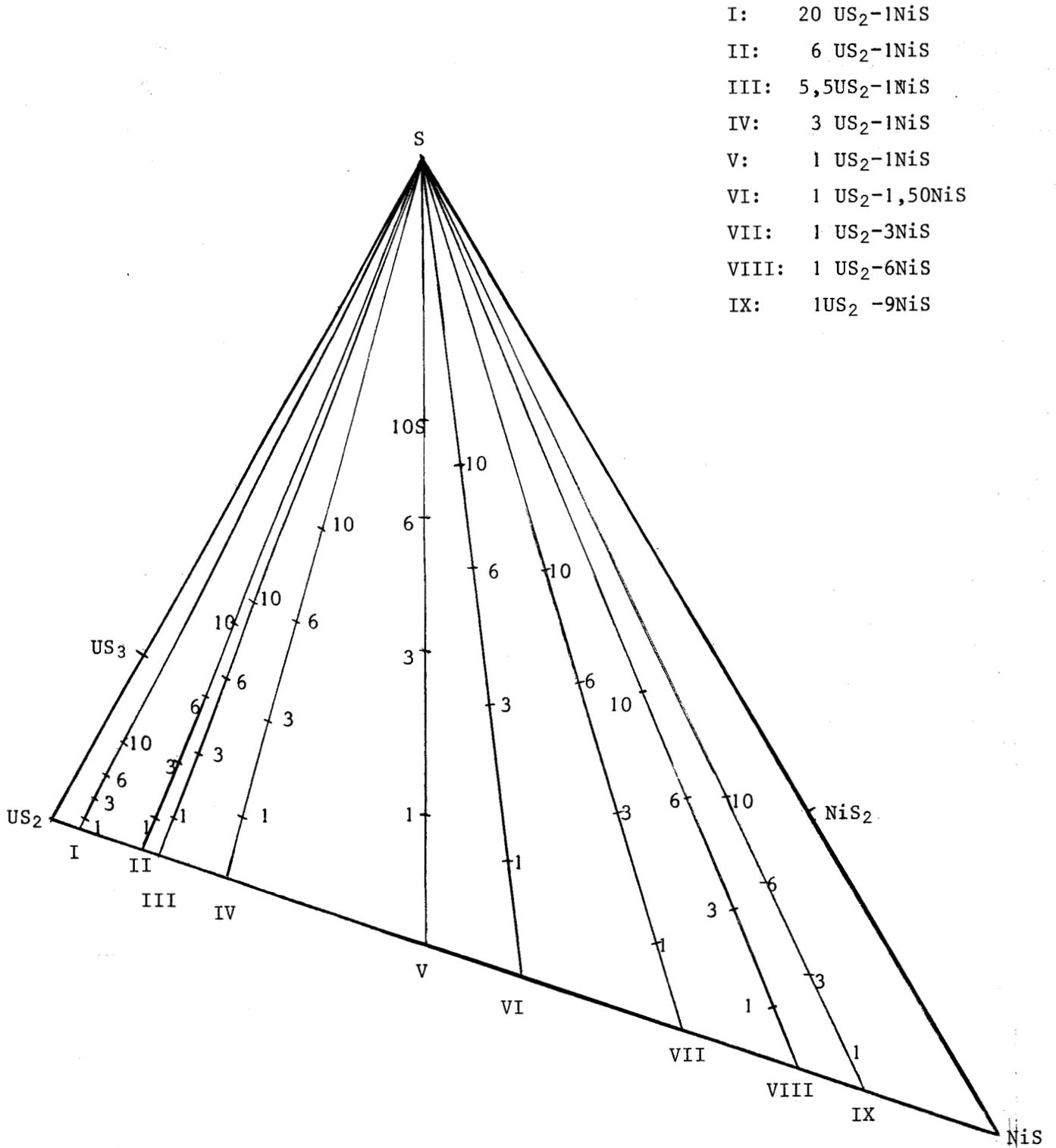
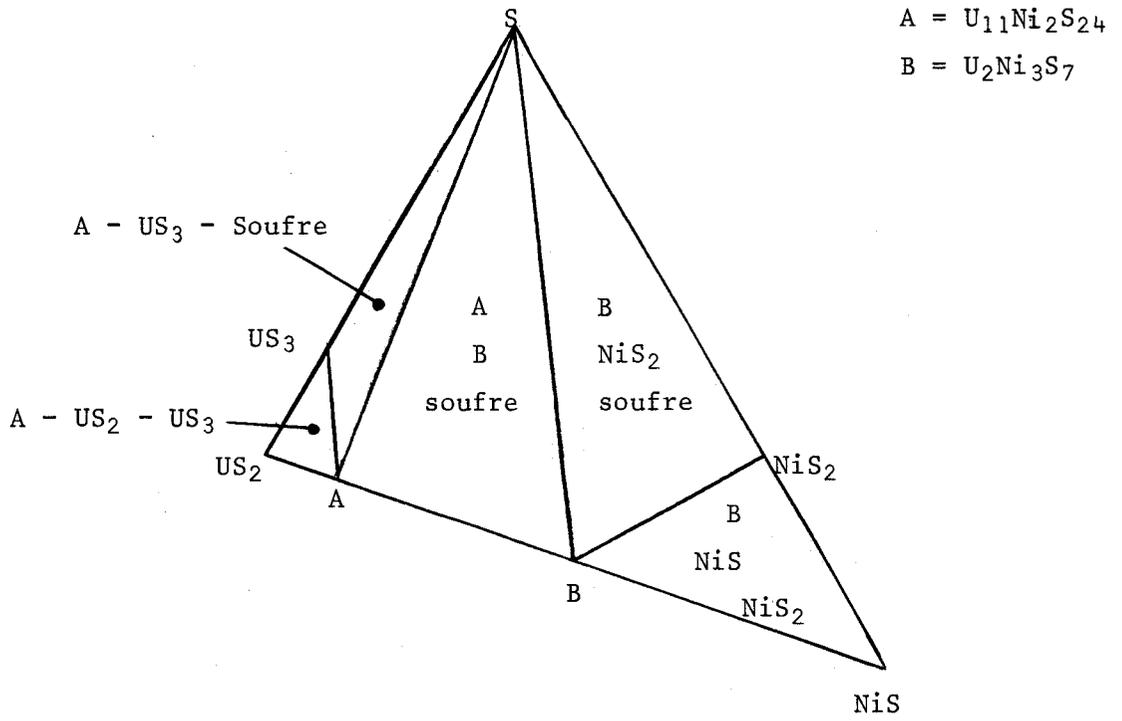
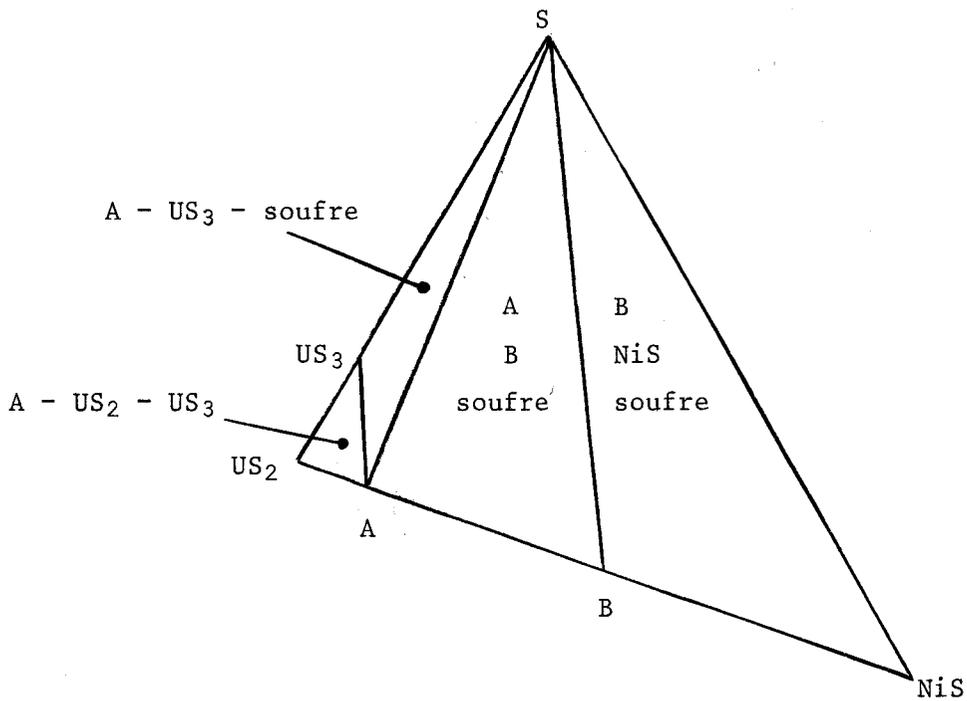


FIGURE 4

Positions des différents mélanges



Domaines d'existence des phases pour la température de 800°C



Domaines d'existence des phases pour la température de 1000°C

FIGURE 5



C H A P I T R E I I I

ETUDE DES SYSTEMES BINAIRES

US₃ - Ni, US₂ - Ni, US - Ni

A - SYSTEME US₃ - Ni

L'étude de ce système a nécessité la préparation d'un nickel en poudre très réactif et exempt de toutes traces d'oxydes.

PREPARATION DES REACTIFS

- Le nickel est obtenu (13) par décomposition thermique du nitrate Ni(NO₃)₂·6 H₂O à 900°C, dans une nacelle de nickel pendant six heures. L'oxyde vert obtenu est réduit vers 350°C par un courant d'hydrogène déshydraté et désoxygéné. Après 15 heures de réduction, l'échantillon est refroidi sous hydrogène jusqu'à la température ordinaire. Le nickel obtenu est finement divisé, il est stocké sous courant d'hydrogène ou mis en ampoules de verre scellées sous vide afin d'éviter l'oxydation.

- US₃ est préparé comme précédemment.

- Les mélanges de US₃ et Ni sont définis par le rapport:

$$n = \frac{\text{nombre d'atomes de Ni}}{\text{nombre de moles (US}_3 + \text{Ni)}}$$

Les constituants sont pesés, broyés au mortier d'agate pour obtenir un mélange homogène. Les échantillons sont portés en tubes de silice scellés sous vide, puis chauffés à 800°C pendant six jours.

Une étude générale du diagramme est réalisée en faisant varier n de 0 à 1, de 0,1 en 0,1, puis une étude plus précise est effectuée autour des compositions des différentes phases mises en évidence.

Les manipulations des mélanges sont accomplies dans des appareils non magnétiques pour éviter de retenir du nickel et de fausser les proportions.

MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

Après traitement thermique, les tubes sont trempés par immersion dans l'eau froide et analysés par diffraction X. Le cliché de diffraction X du nickel étant très simple, il est assez difficile de le distinguer des raies des autres

phases lorsqu'il existe en petites quantités dans les échantillons.

Dans le cas d'un faible pourcentage de nickel une autre technique, utilisant les propriétés ferro magnétiques, a avantageusement permis de déceler la phase nickel métallique. L'action d'un champ magnétique intense, sur un échantillon à faible teneur en nickel métallique provoque l'apparition des lignes de force de ce champ sur le support du composé réduit en poudre fine. Ce test est très sensible.

Le tableau 5 rassemble les résultats d'analyse des différents mélanges effectués et fait apparaître que le nickel réagit sur US_3 .

Dans la partie du système riche en US_3 nous retrouvons les résultats du chapitre II, en particulier la décomposition partielle de US_3 à $800^\circ C$ sous vide en $US_2 \beta$ et soufre.

Le mélange 9 US_3 - 1 Ni conduit à un ensemble triphasé formé de US_3 , $U_{11}Ni_2S_{24}$ et soufre. Ce domaine a déjà été étudié pour les systèmes US_3 - NiS et US_2 - NiS - S.

Les mélanges 8 US_3 - 2 Ni, 7 US_3 - 3 Ni et 6 US_3 - 4 Ni donnent les phases $U_{11}Ni_2S_{24}$, $U_2Ni_3S_7$ et du soufre. La proportion de $U_{11}Ni_2S_{24}$ décroît avec la valeur du rapport U/Ni.

Le mélange 5 US_3 - 5 Ni, qui correspond à un rapport $n = 0,5$, conduit au même cliché de rayons X que celui du mélange 5 US_2 - 5 NiS vu au chapitre précédent. Le spectre est composé des raies du sulfure $U_2Ni_3S_7$ en grande importance et des raies du sulfure $U_{11}Ni_2S_{24}$.

La figure 6 permet de visualiser le rôle du système US_3 - Ni dans le diagramme ternaire.

Le cliché du mélange 4 US_3 - 6 Ni est composé des raies du sulfure $U_2Ni_3S_7$ et des raies d'un spectre original.

A partir du mélange 3 US_3 - 7 Ni les échantillons sont ferromagnétiques et le diagramme de diffraction X se compose des raies du nickel, peu intenses, et des raies de cette phase non encore signalée. Nous l'appelons C dans la suite de cet exposé.

Les clichés des mélanges 2 US_3 - 8 Ni, US_3 - 9 Ni restent identiques au précédent avec seulement augmentation d'intensité des raies du nickel.

La position des différents mélanges riches en nickel est représentée dans la figure 7.

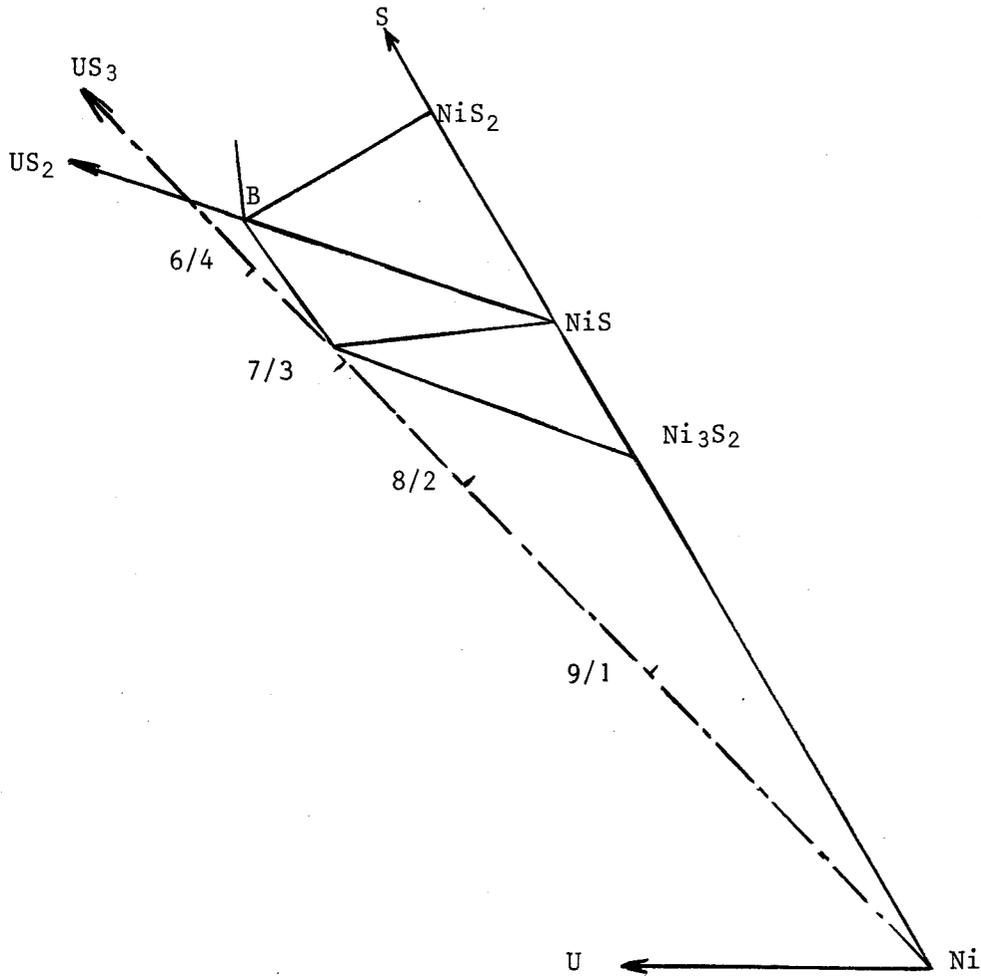


FIGURE 7

Pour déterminer la composition exacte de la phase inédite, des mélanges sont préparés dans la zone $5 \text{ US}_3 - 5 \text{ Ni}$ à $2 \text{ US}_3 - 8 \text{ Ni}$ pour des variations de n égales à 0,025.

Le sulfure $1 \text{ US}_2 - 1,50 \text{ NiS}$ coexiste avec la phase C jusque la composition $6,75 \text{ Ni} - 3,25 \text{ US}_3$.

Le nickel, très difficile à déceler par diffraction X, est présent jusqu'à la composition $7 \text{ Ni} - 3 \text{ US}_3$. Cependant il nous a semblé préférable de déterminer le nickel métal par magnétochimie.

DETERMINATION MAGNETIQUE

Il faut avant tout s'assurer que la phase C n'est pas ferromagnétique dans le domaine de température envisagé.

Les mélanges Ni, 9 Ni - US₃, 8 Ni - 2 US₃, 7 Ni - 3 US₃, 6 Ni - 4 US₃ sont préparés et analysés aux rayons X.

Dans un premier stade, la même masse (325 mg) de différents mélanges est introduite successivement dans le tube laboratoire en verre où l'on effectue un vide de 10⁻³ Torr. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions opératoires pour les divers mélanges; nous avons en particulier veillé à obtenir un champ faible et constant. Le tableau 6 rassemble les valeurs des forces magnétiques exprimées en milligrammes.

Composition	Force magnétique (en mg)
Nickel	294
9 Ni - 1 US ₃	124
8 Ni - 2 US ₃	52
7 Ni - 3 US ₃	4
6 Ni - 4 US ₃	1

TABLEAU 6

La figure 8 représente la courbe de variation de la force magnétique en fonction de la composition.

Une cassure intervient dans la courbe au voisinage de la composition 7 Ni - 3 US₃.

Les mélanges 7,25 Ni - 2,75 US₃, 7 Ni - 3 US₃, 6,75 Ni - 3,25 US₃, 6,50 Ni - 3,50 US₃, 6,25 Ni - 3,75 US₃, 6 Ni - 4 US₃ sont préparés et manipulés loin de sources magnétiques. Nous avons augmenté le champ magnétique pour obtenir une plus grande précision, étant donné la faible quantité de nickel qui existe dans les nouveaux échantillons. Dans les nouvelles conditions opératoires le produit $H \frac{\partial H}{\partial x}$ a pour valeur 4856.

Les résultats sont consignés dans le tableau 7.

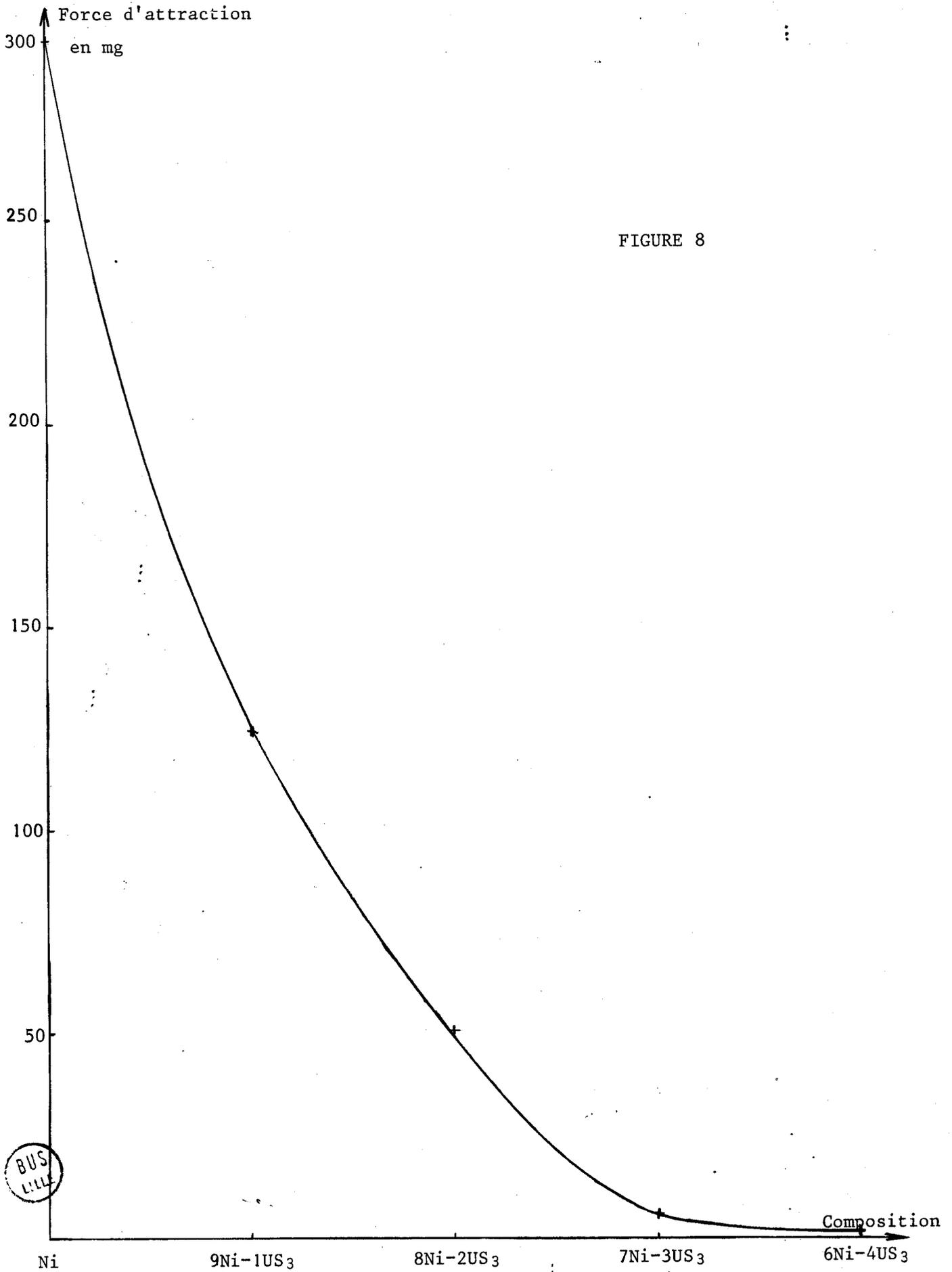


FIGURE 8

BUS
LILL

Composition du mélange	Poids (en mg)	Force (en mg)	Force corrigée du dia. (en mg)	$\chi_g \cdot 10^6$ (U.E.M.C.G.S.)
7,25 Ni - 2,75 US ₃	409,3	442,96	452,71	227
7,00 Ni - 3,00 US ₃	344,3	94,88	104,63	62
6,75 Ni - 3,25 US ₃	368,7	9,70	19,45	10,8
6,50 Ni - 3,50 US ₃	368,3	7,93	17,68	9,8
6,25 Ni - 3,75 US ₃	367,2	6,27	16,02	8,9

TABLEAU 7*

La figure 9 qui représente la variation de χ_g en fonction de la composition des mélanges, permet de situer la phase inédite au voisinage de la composition 3,1 US₃ - 6,9 Ni.

Une nouvelle série de mélanges est effectuée dans cette zone. Les résultats sont consignés dans le tableau 8

Composition du mélange	Poids (en mg)	Force (en mg)	Force corrigée du dia. (en mg)	$\chi_g \cdot 10^6$ (U.E.M.C.G.S.)
7,00 Ni - 3,00 US ₃	380,2	111,62	121,37	65
6,95 Ni - 3,05 US ₃	387,3	29,40	39,15	20,8
6,90 Ni - 3,10 US ₃	293,4	2,46	12,21	8,5
6,85 Ni - 3,15 US ₃	317,7	3,51	13,26	8,5

TABLEAU 8

La courbe 10 permet de situer la cassure pour 6,925 Ni - 3,075 US₃ soit pour la valeur 0,6925 de n. La formule globale de cette phase correspond à 9 Ni - 4 US₃ soit U₄Ni₉S₁₂; l'analyse chimique confirme les résultats.

Comme les phases précédentes, U₄Ni₉S₁₂ se présente sous la forme d'une poudre noire; le tableau 9 rassemble les données du spectre X.

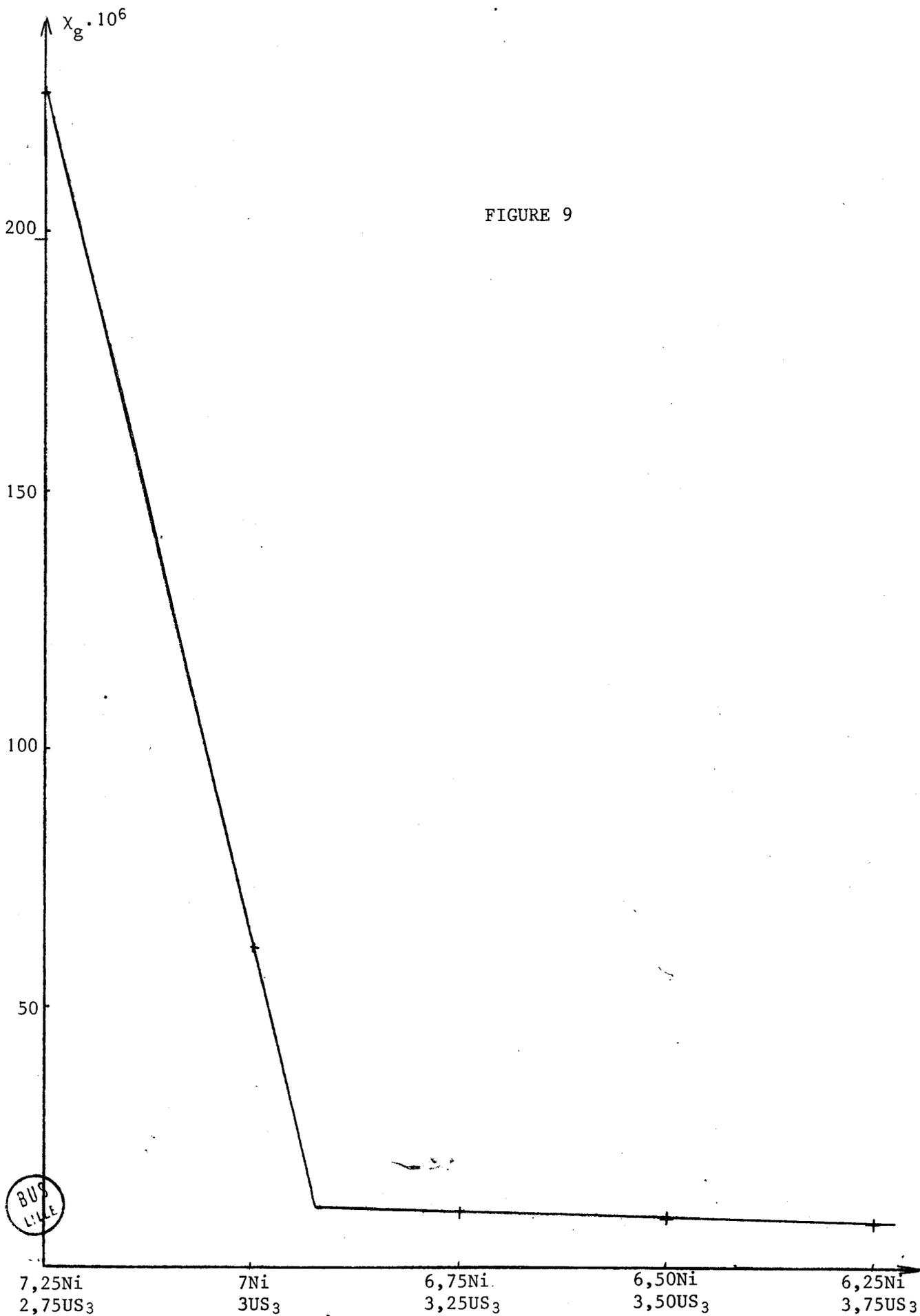


FIGURE 9

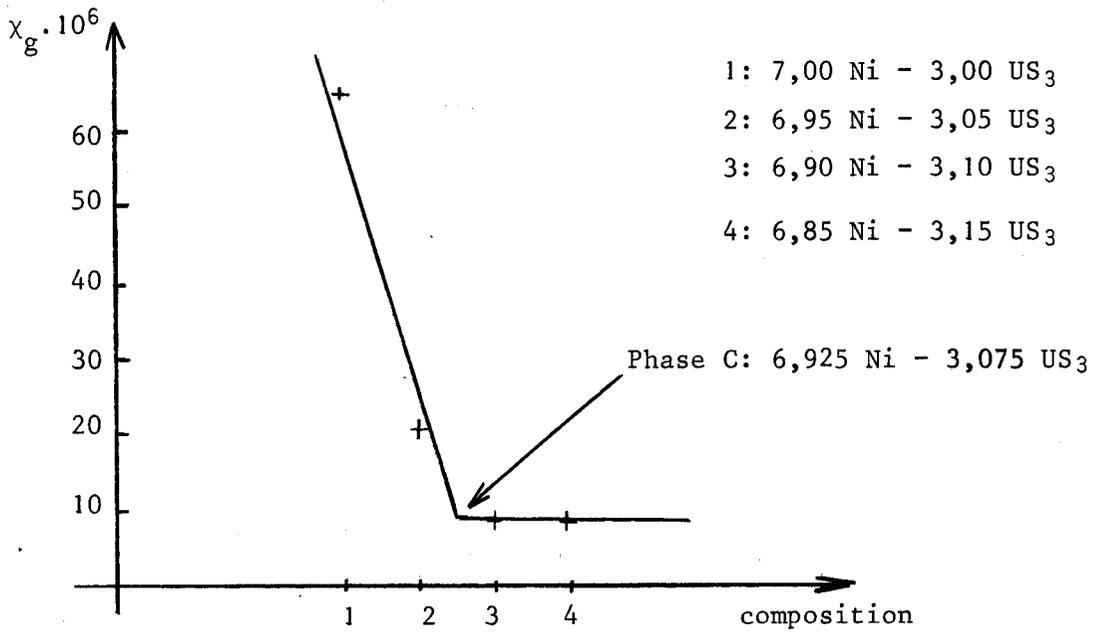


FIGURE 10

En résumé, l'étude du système US₃ - Ni a permis d'isoler une phase inédite de formule U₄Ni₉S₁₂.

Le schéma ci-dessous permet de situer les différentes phases identifiées à 800°C.

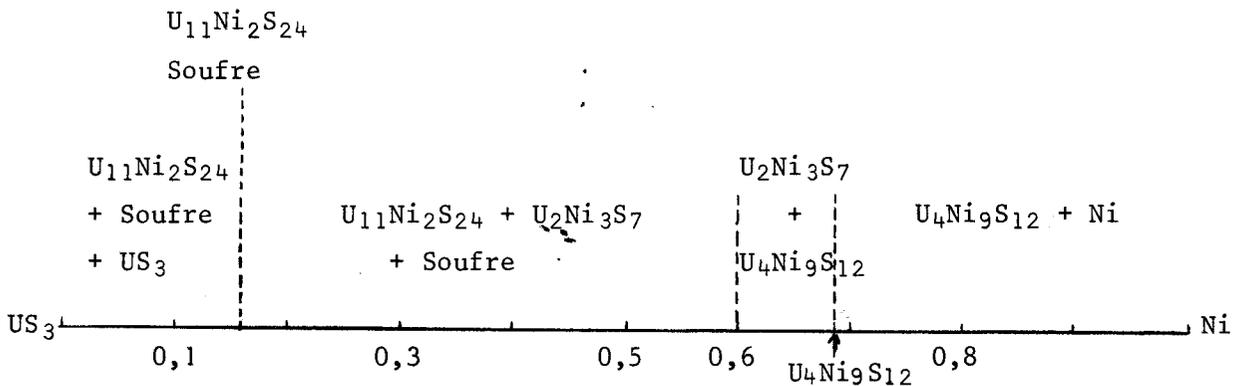


FIGURE 11

θ	I/I ₀	d(Å)	θ	I/I ₀	d(Å)
5,77	20	7,65	21,48	50	2,103
6,62	10	6,67	21,67	50	2,085
7,37	25	6,00	22,25	25	2,034
10,27	30	4,42	22,33	15	2,026
10,62	65	4,17	23,10	15	1,963
11,58	100	3,83	23,60	15	1,923
11,83	35	3,75	23,71	20	1,915
13,05	40	3,41	24,23	10	1,876
13,39	75	3,32	24,56	10	1,852
13,93	35	3,19	24,87	10	1,831
14,32	15	3,11	25,16	20	1,811
14,69	25	3,03	25,50	20	1,789
14,89	35	2,996	25,57	25	1,784
15,57	10	2,869	26,03	10	1,754
15,76	60	2,835	26,62	25	1,718
16,09	20	2,778	26,91	30	1,701
16,51	45	2,709	27,16	10	1,686
16,96	40	2,639	27,37	5	1,675
17,81	10	2,517	27,66	35	1,645
18,02	75	2,488	28,35	10	1,621
18,52	15	2,424	28,81	30	1,598
18,83	35	2,385	29,68	20	1,555
18,98	45	2,367	30,24	10	1,529
19,25	45	2,335	30,35	20	1,524
19,60	5	2,296	31,72	25	1,464
20,54	5	2,195	32,05	20	1,451
20,72	5	2,176	32,43	20	1,436
21,12	90	2,137	33,24	15	1,405
21,37	45	2,113	33,49	10	1,395
			34,05	10	1,375
			34,65	15	1,354
			35,17	10	1,337

BUS
LILLE

TABLEAU 9

DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DE U₄Ni₉S₁₂

B - SYSTEME US₂ - Ni

Après avoir examiné le spectre formé par le nickel et le polysulfure US₃ il était logique d'étudier l'interaction du nickel avec le sulfure d'uranium US₂.

La préparation des corps de départ a été décrite dans les chapitres précédents.

Le sulfure US₂ de départ est sous la forme β.

PREPARATION DES REACTIFS

Les mélanges, définis par $n = \frac{\text{nombre d'atomes de Ni}}{\text{nombre de moles (Ni + US}_2)}$, sont broyés au mortier d'agate, introduits dans des tubes de silice qui sont ensuite scellés sous vide et portés à la température constante de 800°C pendant six jours. Toutes les manipulations de nickel se font avec des instruments sans pouvoir magnétique.

Les proportions de nickel et de sulfure d'uranium sont respectivement prises dans des rapports permettant de faire varier n de 0,1 en 0,1.

Après traitement thermique, les tubes sont trempés à l'eau et les échantillons analysés aux rayons X.

MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

Dès la valeur 0,1 de n les raies d'un composé inédit se superposent au diagramme de diffraction X du disulfure d'uranium. Etant donnée l'impossibilité physique ou chimique d'ôter l'excès de disulfure d'uranium, l'étude de ce composé a été entreprise par la ligne de phase riche en nickel. L'excès de nickel est mis en évidence par le caractère ferromagnétique des mélanges dont la composition se situe entre le nickel et 6 US₂ - 4 Ni; le nickel est également révélé par rayons X.

DETERMINATION MAGNETIQUE

Avant de cerner la zone du composé D, il convient de vérifier qu'il ne présente pas de caractère ferromagnétique. Pour cela, les mélanges 4 US₂ - 6 Ni, 5 US₂ - 5 Ni, 6 US₂ - 4 Ni, 7 US₂ - 3 Ni, 8 US₂ - 2 Ni sont portés sous vide dans le tube laboratoire et soumis à un champ magnétique. Un champ important entraîne une attraction trop forte des mélanges riches en nickel, ce qui a pour conséquence

Composition	n	Produits finals
US ₂ β	0	US ₂ β
9 US ₂ - 1 Ni	0,1	US ₂ β + D
8 US ₂ - 2 Ni	0,2	US ₂ β + D
7 US ₂ - 3 Ni	0,3	US ₂ (traces) + D
6 US ₂ - 4 Ni	0,4	D + Ni (traces)
5 US ₂ - 5 Ni	0,5	D + Ni
4 US ₂ - 6 Ni	0,6	D + Ni
3 US ₂ - 7 Ni	0,7	D + Ni
2 US ₂ - 8 Ni	0,8	D + Ni
1 US ₂ - 9 Ni	0,9	D + Ni
Ni	1	Ni

TABLEAU 10

d'attirer le tube laboratoire contre l'enceinte de protection.

Toutes les mesures sont effectuées avec un produit $H \frac{\partial H}{\partial x}$ égal à 111

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11.

La figure 11, qui représente la variation de χ en fonction du rapport US₂/Ni, montre que le nouveau composé n'est pas ferromagnétique et qu'il se situe entre 6 US₂ - 4 Ni et 7 US₂ - 3 Ni.

Afin de préciser la composition de la phase nouvelle, les mélanges sont effectués pour les valeurs de n variant de 0,025 en 0,025. Pour obtenir une meilleure précision, le champ magnétique est augmenté; la valeur $H \frac{\partial H}{\partial x}$ est égale à 5424 pour cette série de mélanges.

Le tableau 12 rassemble les résultats.

La figure 12 représente les variations de la susceptibilité en fonction de la composition des différents mélanges.

Un changement de pente dans la courbe se produit pour la composition 6,66 US₂ - 3,33 Ni soit n = 0,333 ou un rapport U/Ni = 2; la phase inédite D a pour formule globale U₂NiS₄.

Le composé se présente sous la forme d'une poudre noire; l'analyse chimique confirme les résultats.

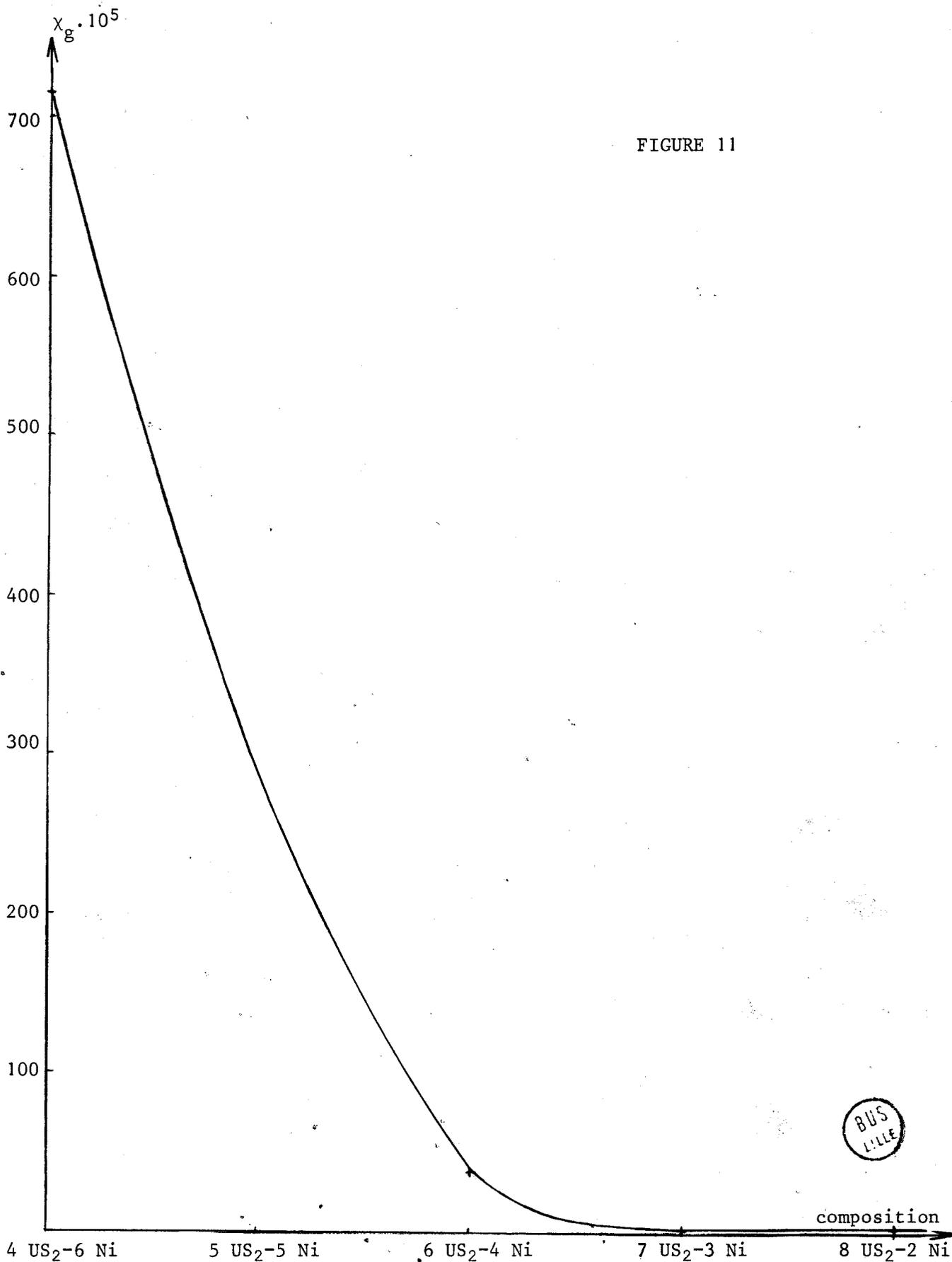


FIGURE 11



Composition	Poids en mg	Force magnétique en mg	Moyenne en mg	Moyenne corrigée du dia en mg	$\chi_g \cdot 10^5$ U.E.M.C.G.S.
4 US ₂ - 6 Ni	400,9	317,50 319,30 317,00	317,93	318,18	715
5 US ₂ - 5 Ni	398,1	129,55 129,60 129,45	129,53	129,78	293
6 US ₂ - 4 Ni	355,1	15 14,40 14,50 14,40	14,57	14,82	37,6
7 US ₂ - 3 Ni	414,2	0,30 0,40 0,60	0,43	0,68	1,47
8 US ₂ - 2 Ni	427,8	0,40 0,50 0,45	0,45	0,70	1,47

TABLEAU 11

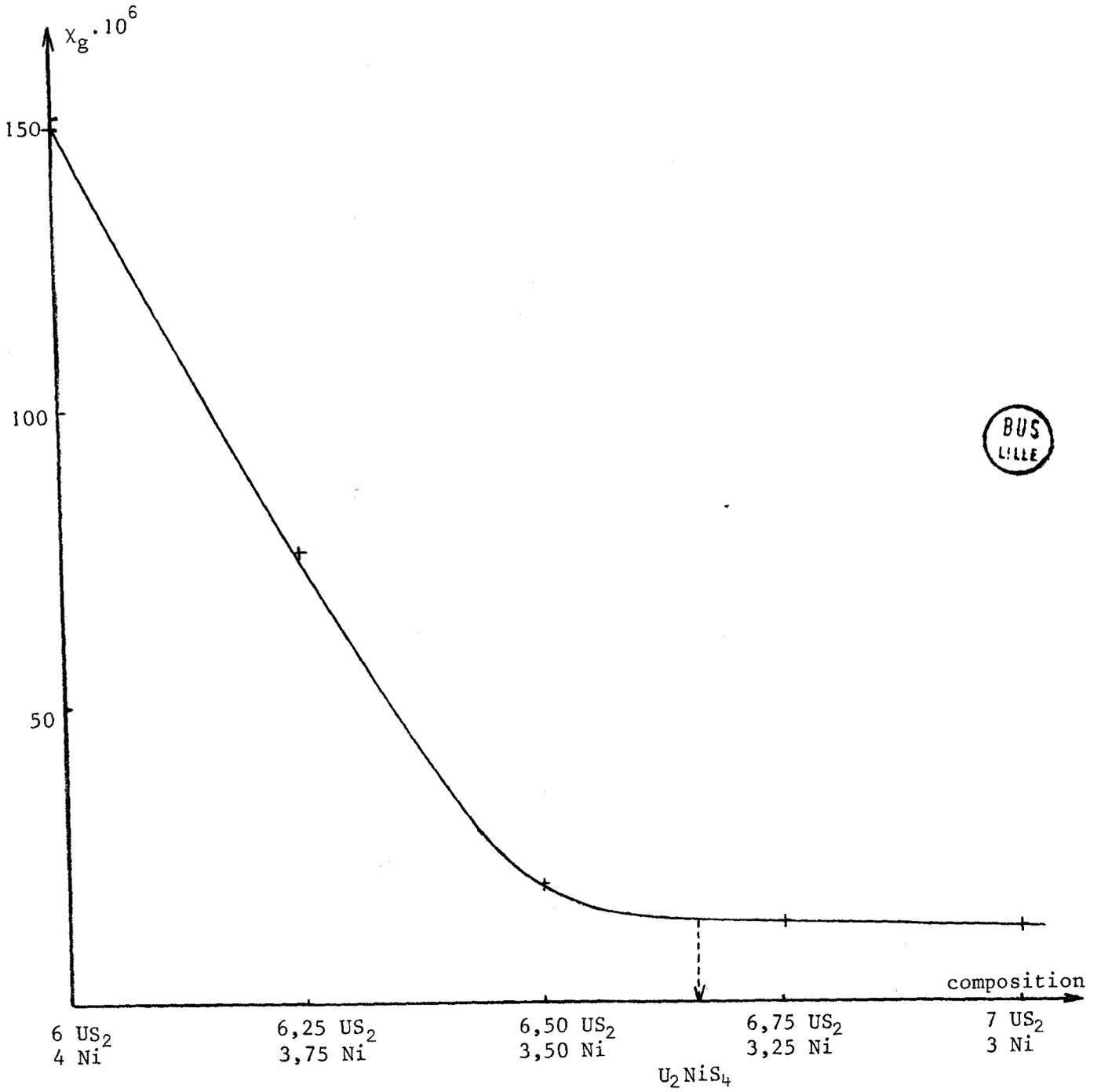


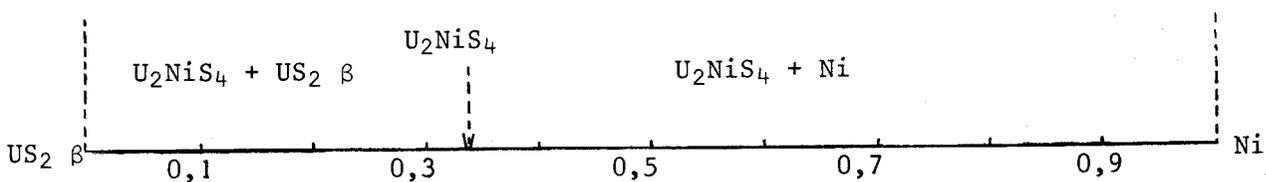
FIGURE 12

Composition	Poids en mg	Force magnétique en mg	Moyenne en mg	Moyenne corrigée du dia en mg	$\chi_g \cdot 10^6$ U.E.M.C.G.S.
6 US ₂ - 4 Ni	344,8	270,25 270,35 270,50	270,36	278,91	149
6,25US ₂ -3,75Ni	385,3	150,35 150,30 150,35	150,33	158,88	76
6,50US ₂ -3,50Ni	347,3	28,05 28,00 28,00	28,01	36,56	19,4
6,75US ₂ -3,25Ni	375,1	19,50 19,50 19,50	19,50	28,05	13,93
7 US ₂ - 3 Ni	362,1	16,30 16,40 16,35	16,35	24,90	12,70

TABLEAU 12

Le tableau 13 rassemble les données du spectre de diffraction X de U₂NiS₄.

En résumé, l'interaction du nickel et du sulfure d'uranium US₂ à 800°C a permis l'identification et la préparation d'une phase inédite: U₂NiS₄. Le schéma ci-dessous permet de situer les différentes phases présentes à 800°C.



θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$
7,07	10	6,25	20,94	35	2,155
9,37	20	4,72	21,47	10	2,104
9,57	30	4,62	21,62	15	2,090
11,13	80	3,98	21,78	25	2,075
12,42	100	3,58	21,96	30	2,059
12,89	30	3,45	22,50	20	2,012
13,35	15	3,33	22,84	10	1,983
13,73	25	3,24	23,65	10	1,919
14,51	25	3,07	24,20	10	1,878
14,66	40	3,04	24,65	10	1,846
15,88	40	2,813	24,97	35	1,824
16,49	55	2,713	25,53	10	1,787
17,78	20	2,522	25,68	20	1,770
18,11	5	2,477	26,10	10	1,750
18,41	5	2,438	27,47	15	1,669
19,04	40	2,360	27,58	10	1,663
19,43	30	2,314	27,80	10	1,651
19,64	30	2,291	28,25	10	1,627
19,93	10	2,258			

TABLEAU 13

DIAGRAMME DE DIFFRACTION X DU COMPOSE U_2NiS_4



C - SYSTEME US - Ni

L'étude de ce système a nécessité l'obtention préalable du monosulfure d'uranium.

PREPARATION DU MONOSULFURE

La bibliographie nous a permis de déterminer trois modes de préparation:

- STROTZER, SCHNEIDER et BILTZ (10), (21) préparent US par chauffage en tube de silice scellé sous vide entre 600 et 800°C des éléments pris en proportions voulues.

- EASTMAN (22) part d'un mélange d'hydrure et de sulfure, chauffé d'abord entre 400 et 660°C sous vide pour décomposer l'hydrure, puis vers 2000°C pour effectuer la combinaison.

- PICON (23) chauffe au-delà de 1500°C l'oxysulfure UOS en présence de carbone.

Pour éviter la formation du carbure d'uranium il est nécessaire d'opérer à 1450°C au maximum, mais dans ce cas la réaction entre solides est très lente et la transformation en US n'est pas totale.

En utilisant l'aluminium comme réducteur l'oxysulfure est attaqué dès 1175°C et l'oxygène se fixe seul sur l'aluminium. Ce sous-sulfure obtenu est mélangé à de l'alumine et à l'excès d'aluminium employé. Les impuretés sont éliminées par chauffage sous une pression de 10^{-3} Torr.

Les réducteurs ont donc une action sélective portant seulement sur l'oxygène et non sur le soufre. Cette propriété est générale des oxysulfures minéraux en accord avec le fait qu'à température élevée les oxydes sont plus facilement réduits que les sulfures.

Résultats obtenus par la méthode de STROTZER

Des copeaux d'uranium finement découpés et nettoyés sont mis en tubes de silice scellés sous vide avec du soufre finement broyé dans un rapport U/S = 1 à 600°C et à 800°C pendant une semaine. Les tubes, à la sortie du four, sont trempés à l'eau et analysés aux rayons X.

- A 600°C, les échantillons contiennent un excès d'uranium noirci en surface, l'analyse X de la poudre noire obtenue révèle la présence de U_3S_5 et de $US_2 \beta$.

- A 800°C, le mélange d'uranium et de soufre de rapport U/S = 1 conduit à $US_2 \alpha$, U_3S_5 et de l'uranium en excès.

Le mélange obtenu à 600°C ($US_2 \beta$, U_3S_5 , Uranium) porté à 800°C conduit à $US_2 \alpha$, U_3S_5 et Uranium.

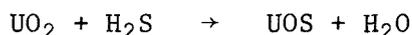
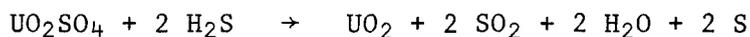
Il semble, à la vue de ces résultats, que l'uranium soit attaqué par le soufre pour donner préférentiellement le disulfure. U_3S_5 , sulfure le plus proche de US_2 , se forme aussi à une température relativement basse, 600 et 800°C. $US_2 \alpha$ et U_3S_5 avaient toujours été obtenus à des températures supérieures à 1000°C.

Donc, par union directe de copeaux d'uranium et de soufre, il nous a été impossible de préparer US. La méthode conduit à l'obtention, à basse température, de U_3S_5 et $US_2 \alpha$ en coexistence avec de l'uranium qu'il est facile de séparer du mélange.

Résultats obtenus par la méthode de PICON

La méthode précédente n'ayant pas donné les résultats escomptés, la réduction de l'oxysulfure par le carbone a été envisagée dans un second temps. Nous avons tout d'abord préparé un oxysulfure à basse température donc susceptible de réagir plus facilement avec le carbone.

L'oxysulfure UOS est obtenu par la méthode de LEROY (24): action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate d'uranyle vers 600°C suivant les réactions:



L'analyse chimique indique un léger excès de soufre.

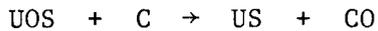
U = 83,18%		U = 83,22%
S = 11,31%	au lieu de	S = 11,21%

L'oxysulfure est mélangé avec du carbone dans la proportion d'une molécule d'UOS pour un atome de carbone, ces produits sont intimement broyés au mortier d'agate, et placés dans un tube de graphite de diamètre intérieur 8mm et de profondeur 100mm. Ce tube de graphite est suspendu par un fil de tungstène à

l'intérieur d'un tube laboratoire en silice.

Un schéma de l'installation est donné sur la figure 13.

L'ensemble est placé dans la self du four à induction. Un temps de pompage relativement long est nécessaire pour dégazer l'ensemble et atteindre un vide de 10^{-3} Torr. La mise en température est effectuée à la vitesse de $100^\circ/\text{h.}$; un dégagement gazeux se produit suivant la réaction:



Durant ce phénomène, il y a volatilisation du produit contenu dans le creuset de graphite. Ce départ semble dû à l'entraînement par le gaz des particules de produit, car le dépôt coïncide avec la hausse de pression, la poudre recueillie est de l'UOS. Après trois heures de chauffage à 1500°C , il reste très peu de produit à l'intérieur du tube de graphite. L'analyse radiocristallographique de la masse réactionnelle révèle la présence d'UOS, US et U_2S_3 .

Pour éviter la volatilisation du produit, le mélange d'oxysulfure et de carbone est pastillé sous vide à $250\text{kg}/\text{cm}^2$ de pression. Aucun départ de poudre n'est observé au moment du dégagement gazeux décelé par une hausse de pression. Au bout de trois heures de chauffe entre 1400 et 1500°C , nous obtenons des pastilles à l'éclat métallique; le cliché de poudre révèle la présence de US et d'un peu de U_2S_3 . Nous avons pensé que l' U_2S_3 provenait de l'UOS préparé à basse température et contenant un excès de soufre. L'oxysulfure est obtenu stoechiométrique par passage sous hydrogène à 800°C pendant quatre heures. Cet oxysulfure pastillé avec du carbone, chauffé par induction en creuset de graphite sous vide de 10^{-3} Torr entre 1400 et 1500°C , donne un corps bien cristallisé à éclat métallique dont le cliché est celui de US.

L'analyse chimique de ce composé donne:

S = 11,90%		S = 11,87%
	théoriquement	
U = 88,10%		U = 88,13%

Cette préparation a d'autant plus d'intérêt que le monosulfure d'uranium est considéré comme un combustible nucléaire d'avenir (25). Cependant ses propriétés physiques et chimiques ne sont pas encore assez connues pour pouvoir garantir son utilisation pratique.

REACTION DES MELANGES US - Ni

Les mélanges de US et de Ni, définis par le rapport:

$$n = \frac{\text{nombre d'atomes de Ni}}{\text{nombre de moles de (Ni + US)}}$$

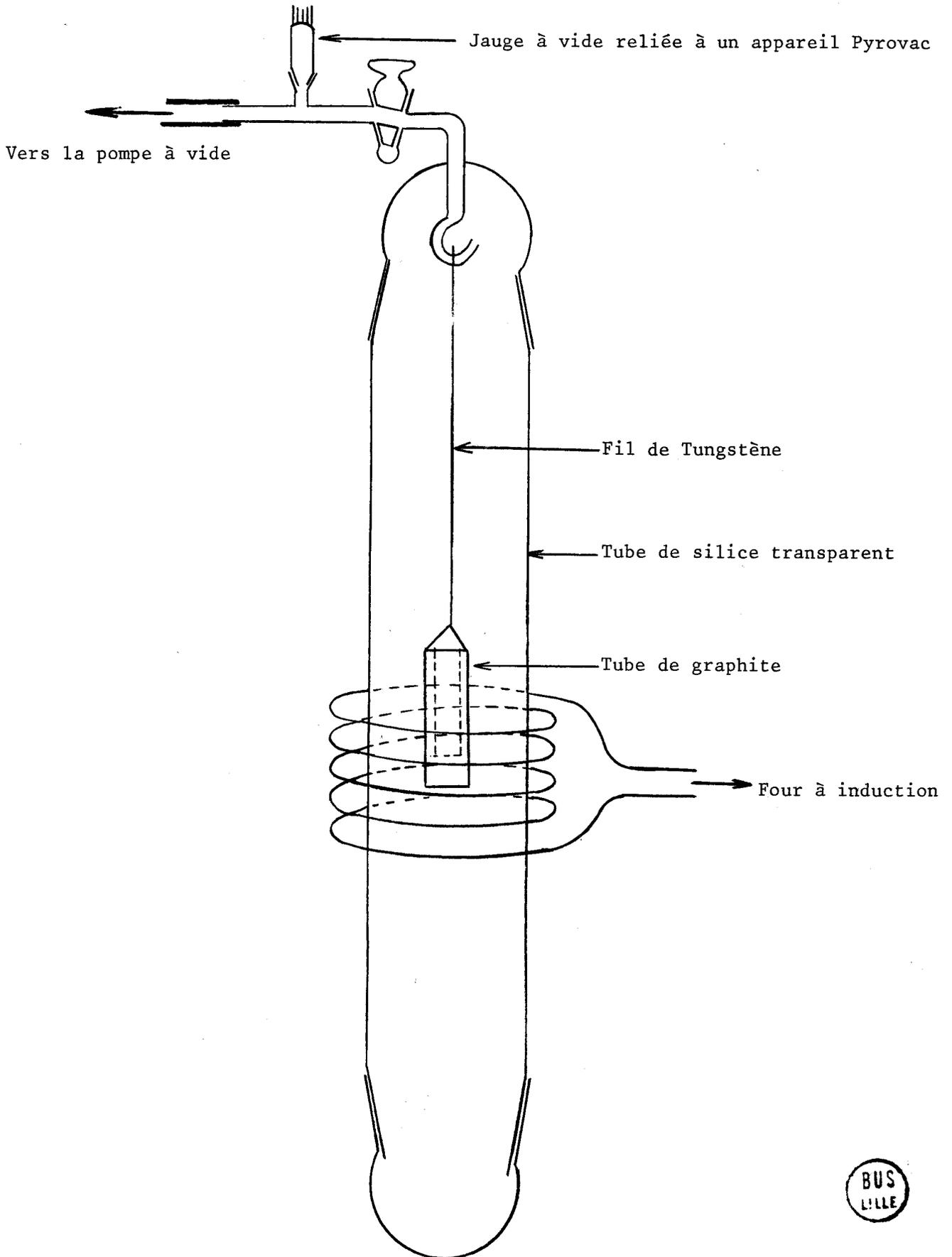


FIGURE 13

sont broyés au mortier d'agate, introduits dans des tubes de silice scellés sous vide, portés à 800°C pendant six jours. Après trempe à l'eau, l'analyse X des échantillons révèle la seule présence de US et de Ni.

Aucune interaction entre le sulfure US et le nickel n'a pu être mise en évidence, même pour des températures supérieures. Signalons que la seule réaction connue de US est sa combinaison avec l'azote pour former U_2S_2N (25).

C H A P I T R E I V

LE SYSTEME TERNAIRE U - Ni - S

A - ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME U - Ni - S

REACTIONS URANIUM - SULFURES DE NICKEL

Les chapitres précédents, consacrés à l'étude des réactions entre le nickel ou ses sulfures et les sulfures d'uranium US_2 et US_3 ont montré l'existence de quatre phases inédites: $U_{11}Ni_2S_{24}$, $U_2Ni_3S_7$, $U_4Ni_9S_{12}$, U_2NiS_4 et permis d'établir l'équilibre des phases à l'intérieur du triangle $US_2 - Ni - S$.

Afin de compléter le tracé du diagramme ternaire, il est nécessaire d'examiner les réactions à l'intérieur du triangle $US_2 - U - Ni$. A cet effet, les systèmes binaires $U - NiS_2$ et $U - NiS$ sont étudiés. Les composés $U_2Ni_3S_7$, $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4 sont retrouvés dans les mélanges les plus riches en sulfure de nickel.

L'apparition du sulfure mixte U_2NiS_4 et du sulfure d'uranium U_3S_5 , dans les mélanges les plus riches en uranium métal confirme la représentation des différents domaines triphasés à l'intérieur du diagramme $U - Ni - S$ (Figure 14).

La température de $800^\circ C$ est trop faible pour pouvoir observer la présence des sulfures U_2S_3 et US . En effet, U_2S_3 se forme à partir de $1000^\circ C$ et US nécessite une température bien supérieure, de l'ordre de $1400^\circ C$. Ces sulfures, une fois formés, sont stables à $800^\circ C$, ce qui justifie le tracé des lignes $US - Ni$ et $U_2S_3 - Ni$ sur le diagramme de la figure 14.

REMARQUES

Il est possible de justifier, par des considérations thermodynamiques qualitatives, la position des droites de conjugaison dans la partie du diagramme $U - Ni - S$ riche en uranium. La figure 15 montre en effet le domaine d'existence des différents sulfures d'uranium et de nickel dans le plan p_{S_2}, T . Les pressions de soufre dans les systèmes monovariants $Ni - S$ étant plus élevées que dans les systèmes monovariants $U - S$, l'uranium métal, ainsi que les sulfures US et U_2S_3 ne peuvent coexister avec aucun des sulfures de nickel. Les seules droites de conjugaison qu'il soit possible de tracer dans le triangle $US_2 - U - Ni$ doivent donc partir du sommet Ni pour se diriger vers les sulfures US , U_2S_3 et U_3S_5 .

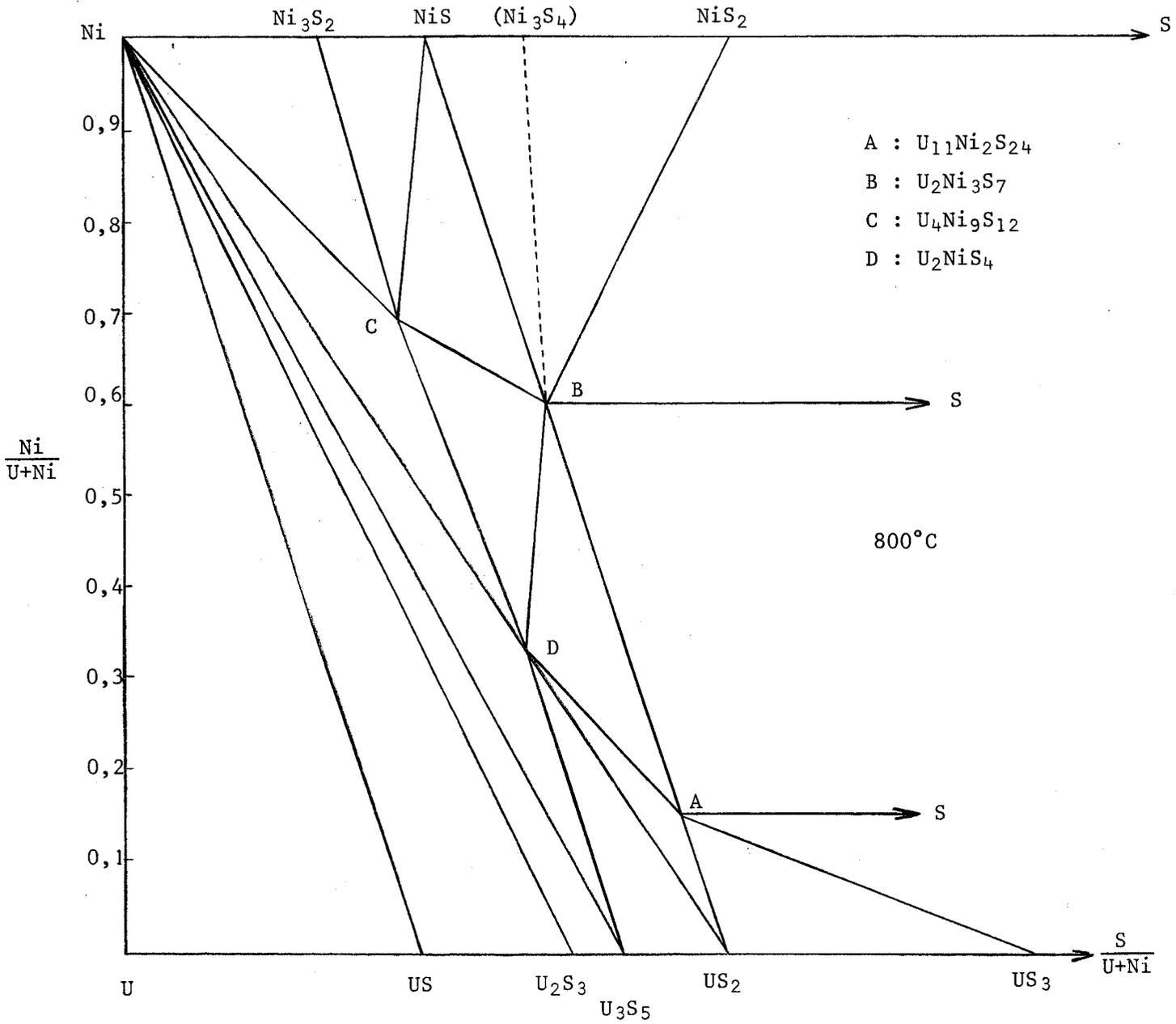


FIGURE 14



Il est nécessaire de remarquer que la figure 15 ne donne qu'une représentation qualitative des domaines d'existence des différents sulfures. Par exemple, U_3S_5 ne figure pas dans ce diagramme, car la littérature ne fournit aucune grandeur thermodynamique relative à ce composé. De plus, les courbes sont calculées à l'aide de la relation:

$$\Delta G = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$$

et cette expression constitue seulement une approximation grossière, car elle ne tient pas compte des capacités calorifiques des différents composés. Notons enfin que l'entropie de NiS_2 à $298^\circ K$ a dû être évaluée à 28 u.e., faute de disposer d'une valeur mesurée.

Nous pouvons évaluer l'erreur faite sur les enthalpies libres de réactions à ± 10 kcal/mole de soufre.

Malgré tout, les différentes erreurs sont vraisemblablement effectuées dans le même sens et le diagramme peut être considéré comme qualitativement exact.

La figure 15 fait ressortir l'existence de deux points d'équilibre invariant: l'un à $1150^\circ K$ entre Ni, NiS et Ni_3S_2 , l'autre à $650^\circ K$ entre US, US_2 et U_2S_3 . Cette dernière valeur est de toute évidence beaucoup trop faible, car elle laisse supposer que U_2S_3 n'est pas stable au-dessus de $650^\circ K$. Or sa formation n'est suffisamment rapide qu'aux températures supérieures à $1000^\circ C$.

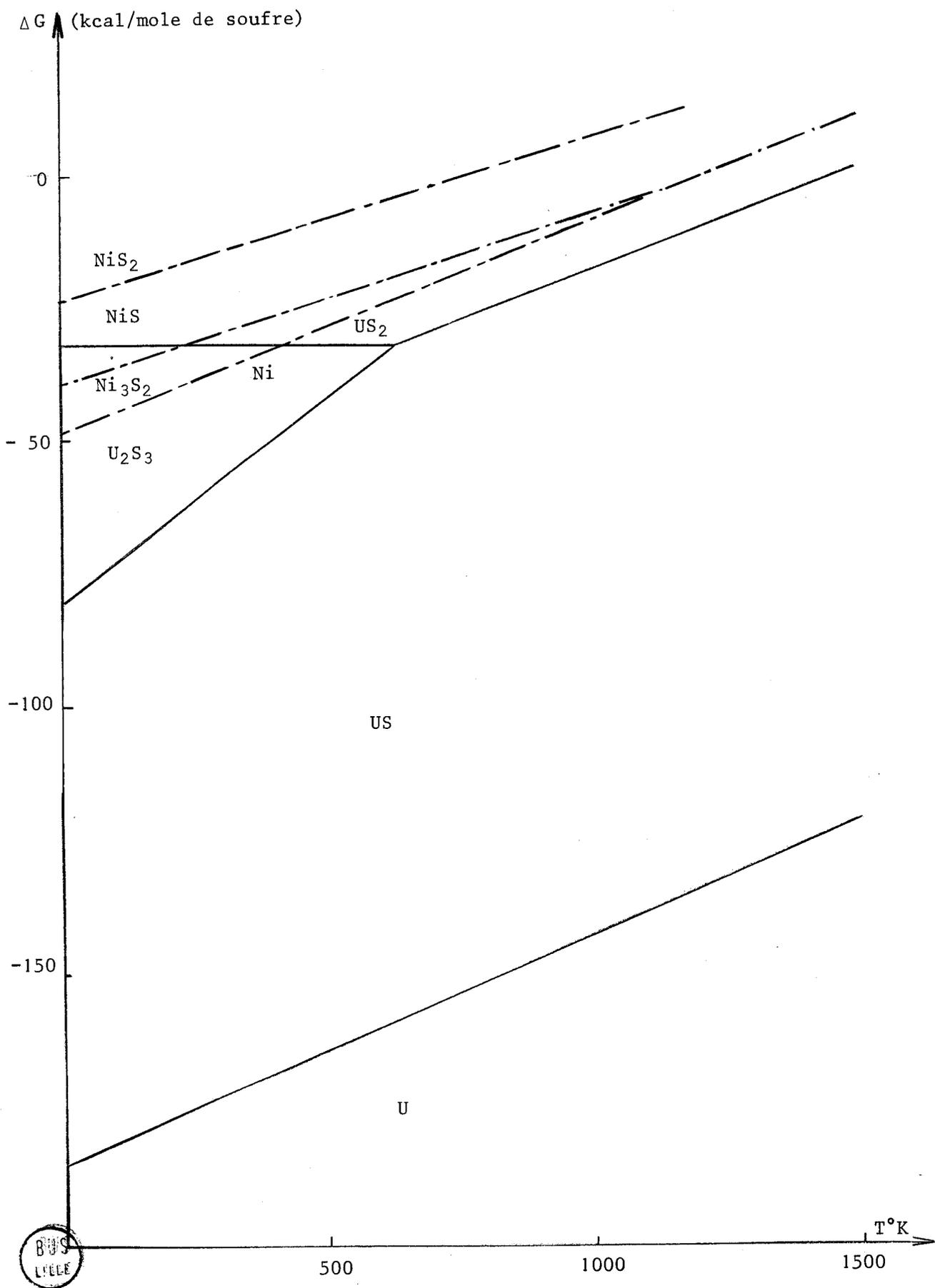


FIGURE 15

B - ETUDE A LA MICROSONDE DE CASTAING

La microanalyse par sonde électronique est une méthode intéressante pour l'examen des phases mixtes.

La préparation des échantillons est effectuée avec les plus grands soins. Deux méthodes de préparation ont été envisagées.

- Dans la première, le sulfure est préalablement mélangé à de la poudre de graphite puis comprimé à 250 Bar sous un vide de 10^{-2} Torr. Les pastilles obtenues ont une forme cylindrique de 13 mm de diamètre et 5/10 de mm de hauteur.

- Afin de vérifier l'absence de réaction entre le carbone et les échantillons sous pression, les poudres de sulfures doubles sont, dans une deuxième méthode, mélangées avec de l'araldite. Après durcissement les pastilles sont enrobées dans la résine puis polies à la poudre diamant, nettoyées aux ultra sons et rendues conductrices par dépôt de carbone sous vide.

Nous avons systématiquement recherché les éléments étrangers au ternaire U - Ni - S et en particulier l'oxygène et le silicium qui auraient pu contaminer les échantillons au cours des manipulations (oxydation, réaction avec l'enceinte...)

La microanalyse par spectrométrie X confirme la seule présence des éléments U, Ni, S et l'homogénéité des phases isolées.

A titre d'exemple, nous avons rassemblé dans la figure 16 les images X et électronique du sulfure $U_2Ni_3S_7$.

20 μ



e⁻



Image X du soufre

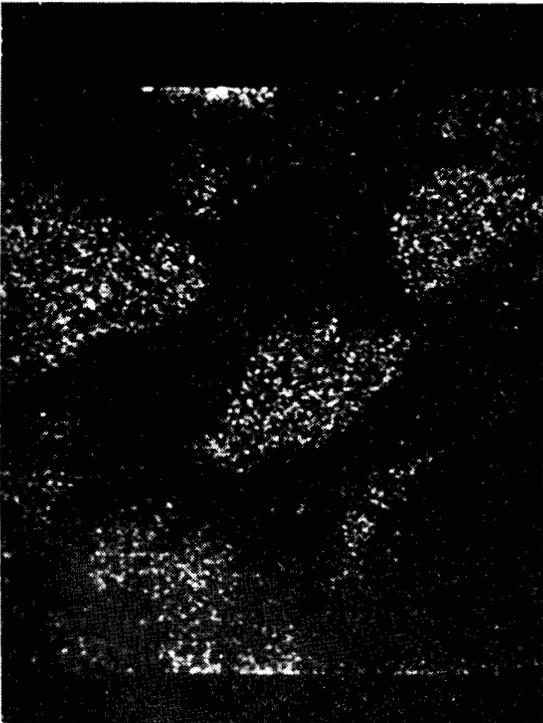


Image X de l'uranium



Image X du nickel

LILLE

C - ETUDE MAGNETIQUE

MESURES MAGNETIQUES U₁₁Ni₂S₂₄

Le tableau n° 14 rassemble les résultats expérimentaux relatifs au sulfure double U₁₁Ni₂S₂₄.

T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.
128	11098	90	258	4918	203	504	3472	288
136	10009	99	278	4781	209	532	3355	298
155	8987	111	290	4663	214	560	3225	310
172	8031	124	327	4448	224	580	3144	318
192	7146	139	355	4228	236	605	3085	324
201	6688	149	375	4148	241	623	3067	326
210	6398	156	403	3945	253	649	2979	335
216	6236	160	429	3888	257	663	2917	342
228	5207	192	442	3680	263	685	2864	349
252	4969	201	479	3571	280	697	2735	350

TABLEAU 14

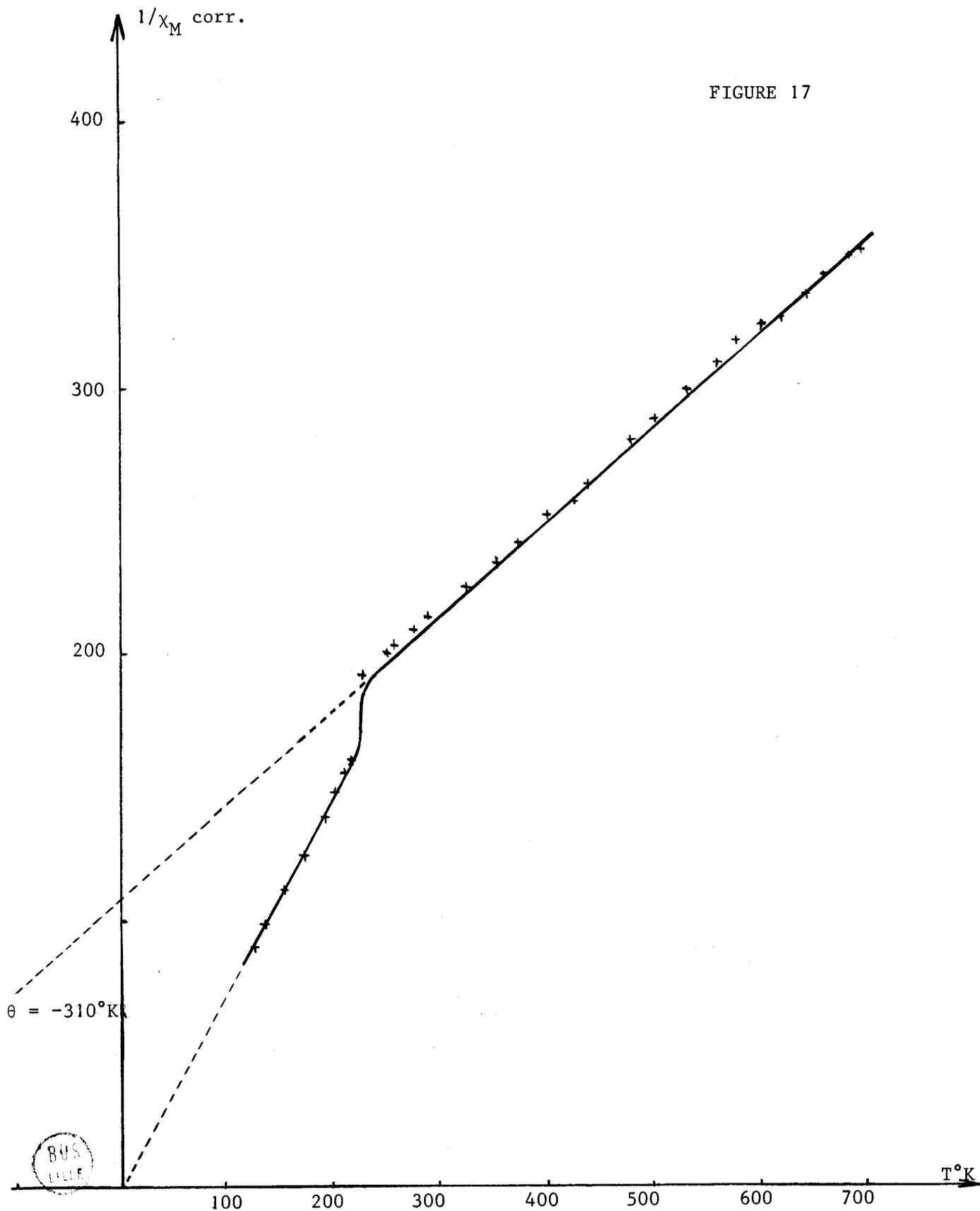
La figure 17 représente la courbe $1/\chi$ en fonction de la température. Dans le domaine 100 - 210°K le composé est paramagnétique, la loi de Curie est vérifiée par la relation $\theta = \frac{1,37}{T}$, le moment magnétique est de $3,32\mu_B$.

Pour des températures supérieures à 215°K le sulfure double obéit aux lois du paramagnétisme type Curie - Weiss:

$$\theta = -310^\circ\text{K}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 4,78\mu_B$$

Le moment théorique, calculé dans le cas des moments orbitaux "gelés" a pour valeur $3,07\mu_B$.



Lorsque la différence d'énergie entre les multiplets est petite par rapport à kT , $\mu_{th} = 4,18 \mu_B$.

La valeur expérimentale $4,78$ semble plus proche de $4,6\mu_B$, moment théorique, si les multiplets ont des différences d'énergie grandes par rapport à kT . Par contre, le moment expérimental $3,32\mu_B$, relatif aux basses températures, correspond plutôt à un moment orbital bloqué. Ce phénomène s'explique en considérant que dans l'ion Ni^{++} , dont le niveau fondamental est le singulet Γ_2 , le moment orbital est presque complètement bloqué. Sous l'influence du champ cristallin une contribution du moment orbital peut s'introduire, ce qui se traduit par les fluctuations vers $210^\circ K$ et le passage au paramagnétisme de Curie - Weiss.

MESURES MAGNETIQUES U_2NiS_4

Cette phase étant obtenue à partir de US_2 et de Ni métallique, il est indispensable de s'assurer de l'absence totale d'impureté ferromagnétique ou, en cas contraire, de corriger les valeurs expérimentales trouvées. Nous avons employé la méthode de HONDA et d'OWEN (26), (27) qui consiste à mesurer la susceptibilité à champ variable, pour des valeurs du champ supérieures à celle requise pour saturer la substance ferromagnétique.

La figure 18 représente la susceptibilité de U_2NiS_4 en fonction de l'inverse du champ. L'extrapolation à champ infini nous permet d'obtenir la susceptibilité vraie:

$$\chi_g = 12,75 \cdot 10^{-6} \text{ C.G.S. à } 20^\circ C$$

Si l'on admet que l'impureté ferromagnétique est du nickel, phénomène très vraisemblable, l'intensité d'aimantation spécifique à $20^\circ C$ est de $55,5$ C.G.S. Le calcul fait apparaître une concentration 10^{-4} en nickel métallique.

La figure 19 représente, en fonction de la température absolue, les variations de l'inverse de la susceptibilité par atome gramme d'uranium, corrigée du diamagnétisme des ions.

Le tableau 15 rassemble les résultats. La loi de Curie - Weiss est vérifiée avec les valeurs:

$$\theta = 160 \pm 5^\circ K$$

$$C = 1,96 \pm 0,01$$

$$\mu_{eff} = 3,98 \pm 0,02 \mu_B$$

L'état 3F_4 de l'ion Ni^{++} et 3H_4 de l'ion U^{4+} avec la configuration $5f^2$ permettent de dresser le tableau 16 où apparaissent les moments théoriques

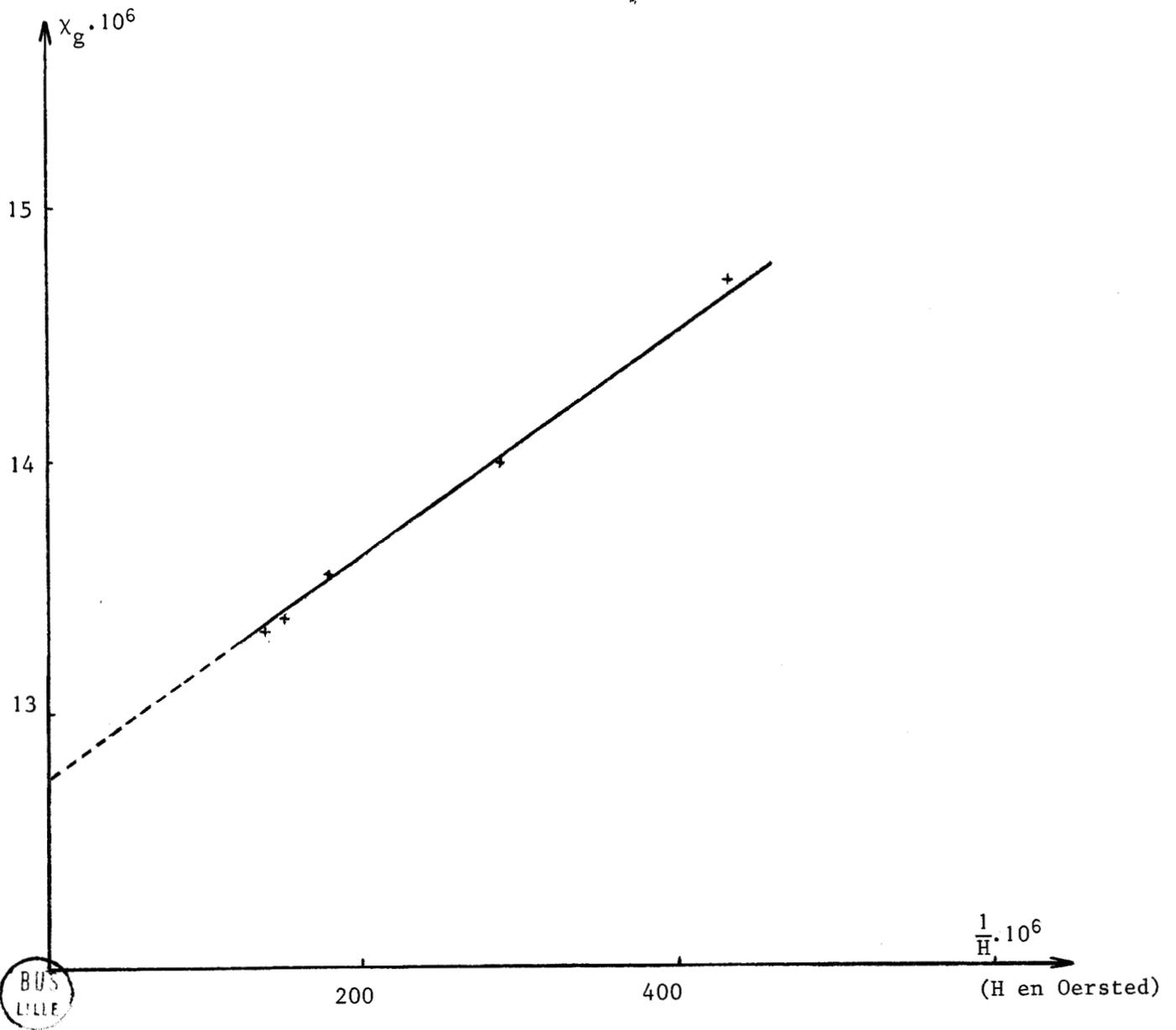


FIGURE 18

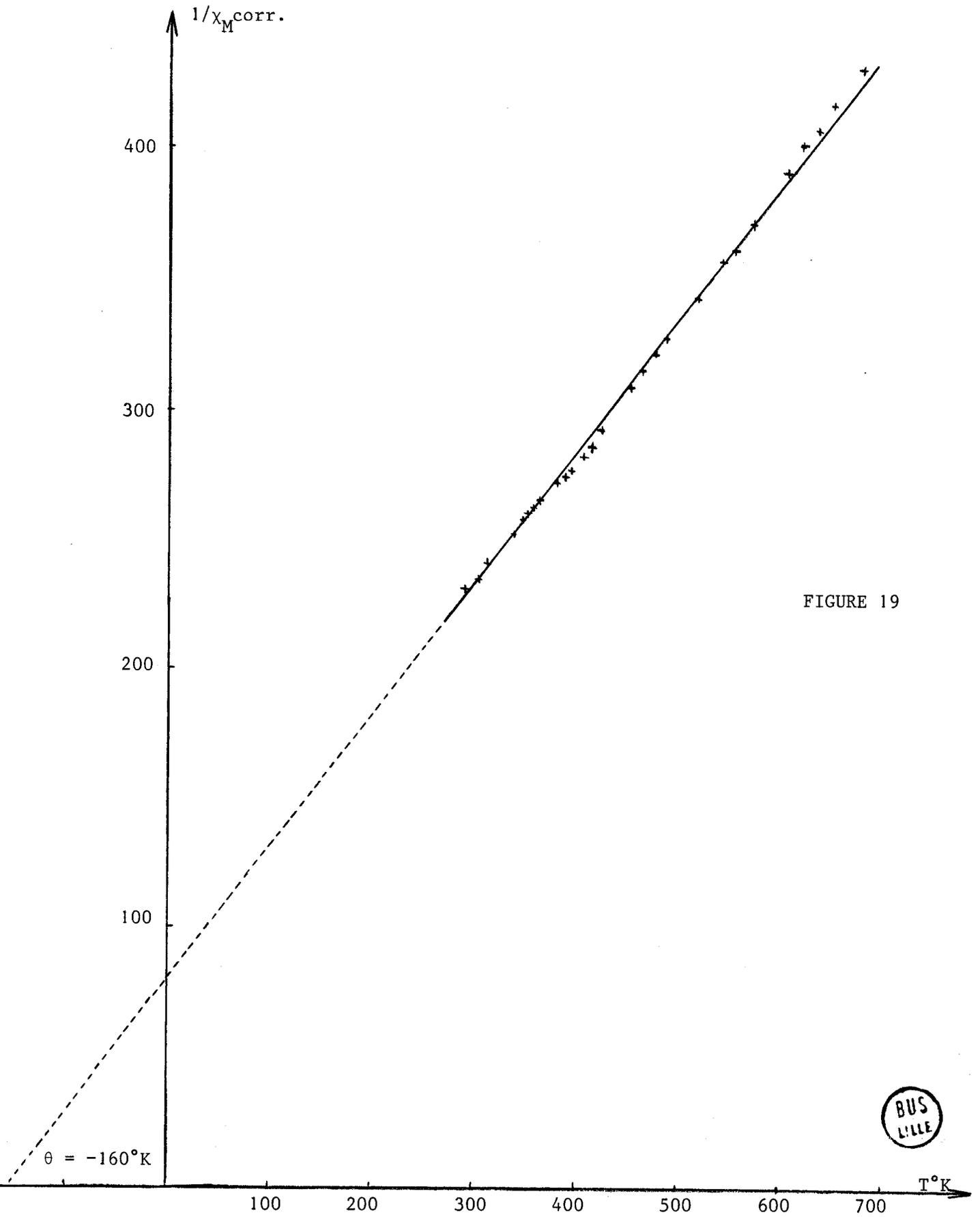


FIGURE 19



T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.
293	4341	230	387	3649	274	519	2906	344
304	4245	235	395	3615	276	536	2800	357
309	4192	238	407	3546	282	553	2757	362
319	4112	243	415	3493	286	571	2688	372
329	4043	247	427	3403	293	603	2545	392
338	3963	252	440	3317	301	619	2486	402
353	3841	260	453	3228	309	635	2449	408
357	3798	263	465	3158	316	651	2389	418
361	3765	265	477	3105	322	667	2363	423
381	3675	272	488	3046	328	683	2320	431

TABLEAU 15

	$\sqrt{4S(S+1)}$	$\sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$	$g\sqrt{J(J+1)}$
Ni ²⁺	2,83	3,96	6,90
U ⁴⁺	2,83	3,84	3,58

TABLEAU 16

calculés à partir, soit d'un moment orbital bloqué, soit des moments orbital-spin réagissant séparément au champ extérieur, soit d'un couplage spin-orbite.

Si nous admettons une additivité simple des carrés des moments des atomes paramagnétiques de U₂NiS₄ dans le cas du moment orbital bloqué, nous trouvons:

$$\mu^2 = \mu^2\text{Ni}^{++} + \mu^2\text{U}^{4+} = 16$$

La valeur du moment magnétique théorique: $4,00\mu_B$ est en bonne concordance avec la valeur expérimentale: $3,98\mu_B$. L'uranium étant au degré d'oxydation IV et le nickel à l'état II, il faut envisager la présence de liaisons métalliques dans ce sulfure double.

MESURES MAGNETIQUES U₂Ni₃S₇

La courbe 1/χ en fonction de la température (Figure 20) relative à U₂Ni₃S₇ présente un aspect peu commun. Le tableau 17 rassemble les résultats expérimentaux.

T°K	χ _M ·10 ⁶ corr.dia.	1/χ _M corr.dia.	T°K	χ _M ·10 ⁶ corr.dia.	1/χ _M corr.dia.	T°K	χ _M ·10 ⁶ corr.dia.	1/χ _M corr.dia.
295	7645	130	375	5599	178	555	3244	308
301	7569	132	389	5439	183	588	3100	322
309	7345	136	403	5278	189	605	3276	305
317	7168	139	416	5054	197	621	3356	297
326	6832	146	433	4782	209	637	3388	295
336	6592	151	442	4574	218	659	3356	297
341	6464	154	461	4301	232	675	3324	300
350	6175	161	481	3997	250	700	3291	304
355	6095	164	505	3644	274	721	3246	308
361	5999	166	521	3500	285	742	3205	312
369	5791	172	537	3404	293	761	3164	316

TABLEAU 17

Le comportement magnétique du sulfure double est à rapprocher de celui du dysprosium. Comme tous les métaux des terres rares le dysprosium est héli-magnétique. Ce comportement peut s'expliquer en faisant intervenir l'anisotropie magnétique, la direction de l'axe sénéaire est une direction de très difficile ai-mantation.

Au-dessus de 632°K, U₂Ni₃S₇ est paramagnétique et sa susceptibilité suit une loi de Curie - Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$$

où θ_p est négatif et égal à -830°K.

Le moment magnétique ainsi déterminé est de 6,35μ_B. Cette valeur correspond assez bien au moment magnétique théorique 6,18μ_B calculé dans l'hypothèse des moments orbitaux et de spins réagissant séparément au champ extérieur.

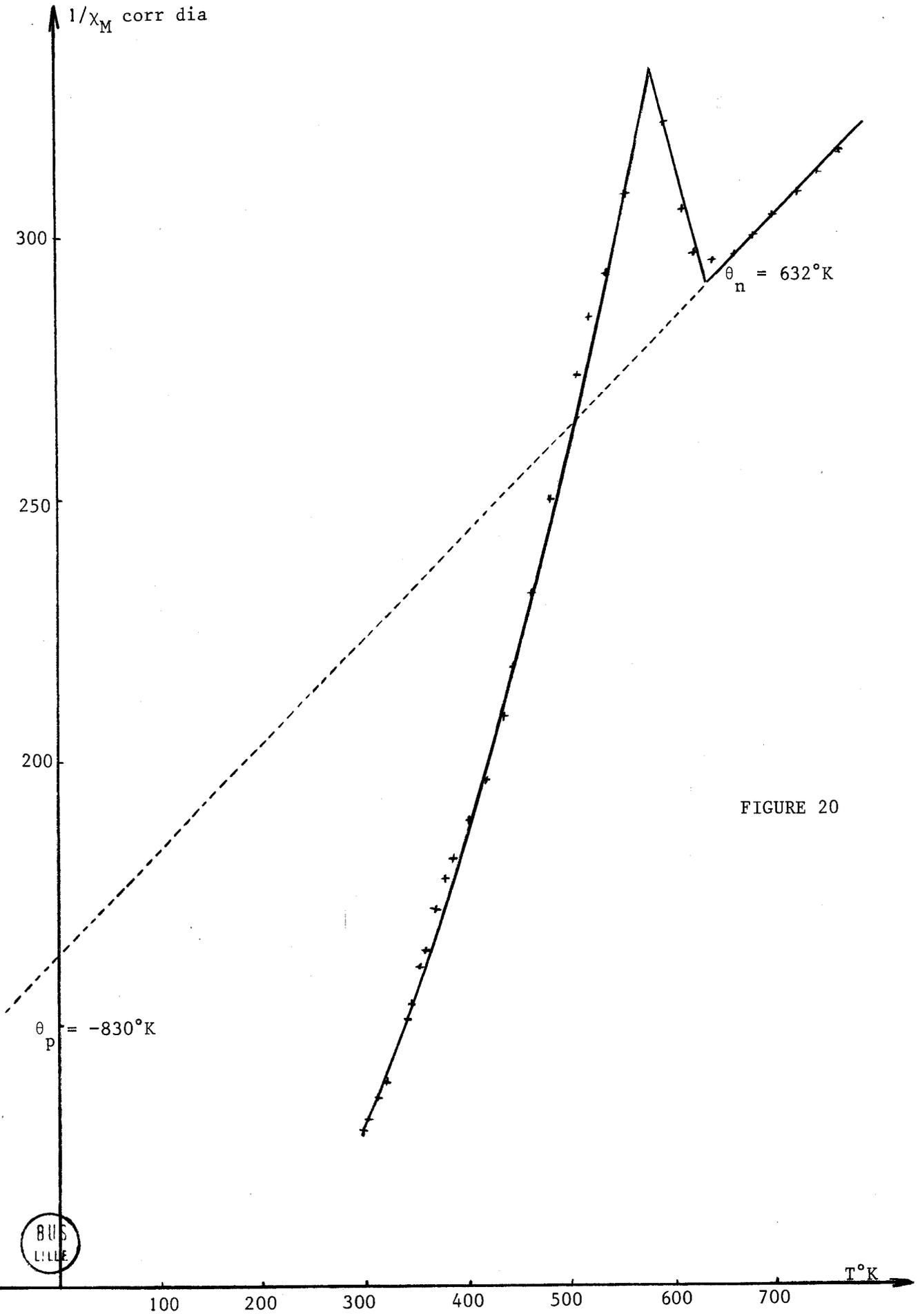


FIGURE 20

La température de Neel, égale à 632°K, est caractérisée par un maximum de susceptibilité.

De 632 à 295°K, U₂Ni₃S₇ est antiferromagnétique, la susceptibilité présentant un minimum au voisinage de 580°K.

MESURES MAGNETIQUES U₄Ni₉S₁₂

Cette phase étant obtenue à partir de US₃ et de Ni métallique, il est indispensable de s'assurer de l'absence totale d'impureté ferromagnétique. Les mesures de susceptibilité à champ variable, pour des valeurs du champ supérieures à celle requise pour saturer la substance ferromagnétique, indiquent une susceptibilité constante.

La figure 21 représente l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. Le tableau 18 rassemble les résultats expérimentaux.

T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.	T°K	$\chi_M \cdot 10^6$ corr.dia.	$1/\chi_M$ corr.dia.
293	6301	158	415	5668	176	552	4719	212
309	6195	161	428	5615	178	569	4631	216
319	6160	162	438	5510	181	586	4464	224
339	6072	164	450	5422	184	602	4291	233
348	6002	166	465	5370	186	619	3999	250
357	5967	167	477	5264	190	635	3858	259
366	5932	168	492	5106	196	651	3683	271
375	5897	169	501	5053	198	667	3507	285
387	5809	172	518	4948	202	683	3313	302
401	5703	175	535	4825	207	698	3120	320

TABLEAU 18

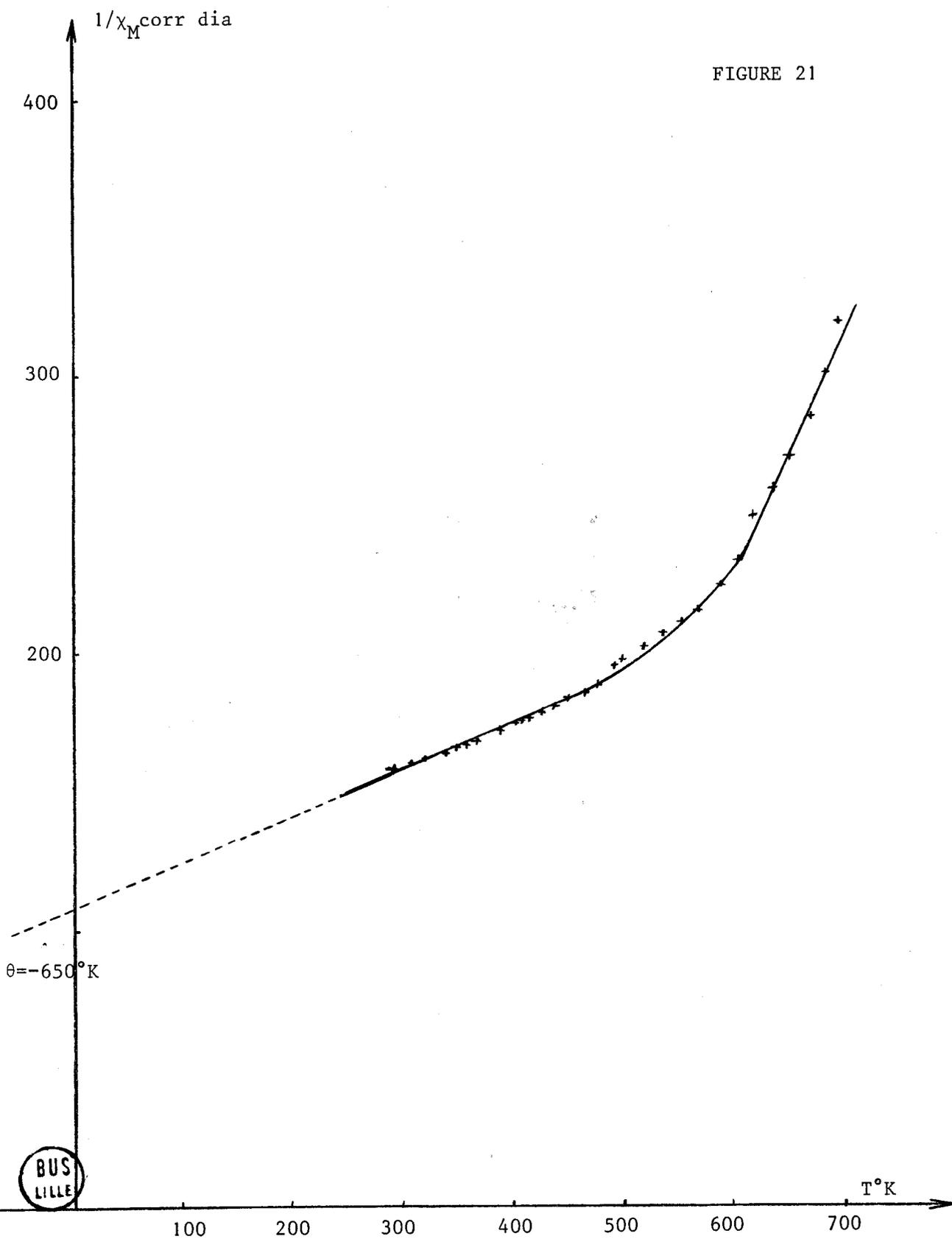
Dans le domaine de température 295 - 480°K le sulfure double est paramagnétique et suit la loi de Curie - Weiss avec:

$$\theta = -650^\circ\text{K}$$

$$C = 5,94$$

$$\mu_{\text{eff}} = 6,91\mu_B/\text{at.d'uranium}$$

FIGURE 21



Cette valeur expérimentale du moment magnétique est proche de la valeur théorique $7,06\mu_B$, calculée d'après la formule:

$$\mu = \beta\sqrt{L(L + 1) + 4S(S + 1)}$$

Dans ce cas, comme dans celui de l'effet Paschen Back, il y aurait découplage complet entre moments de spins et moments orbitaux: tout se passe comme si la susceptibilité était celle d'un mélange de moments magnétiques orbitaux et de moments magnétiques de spins.

La courbure enregistrée à partir de 480°K peut s'expliquer par transfert d'électrons de la bande $4s$ à la bande $3d$. Il s'agit d'un phénomène de désordre dû à l'agitation thermique. Le processus semble identique à celui du passage ferromagnétisme - paramagnétisme à la température de Curie.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N S

Le présent travail relatif à l'étude du système ternaire Uranium - Nickel - Soufre a été entrepris dans le but de procéder à la préparation et à la détermination des sulfures doubles d'uranium et de nickel.

L'étude des réactions entre les sulfures d'uranium et de nickel effectuées en tubes de silice scellés sous vide à la température de 800°C conduit au diagramme U - Ni - S représenté sur la figure 14. Quatre phases inédites sont identifiées:

- $U_{11}Ni_2S_{24}$ et $U_2Ni_3S_7$ dans le système binaire US_2 - NiS.
- $U_4Ni_9S_{12}$ dans le système pseudo-binaire US_3 - Ni
- U_2NiS_4 dans le système binaire US_2 - Ni

Le dosage chimique vérifie les résultats, l'analyse par microsonde électronique confirme la seule présence des éléments U, Ni, S et l'homogénéité des phases isolées.

Les tableaux 3, 4, 9 et 13 rassemblent les données des clichés de diffraction de rayons X des sulfures doubles d'uranium et de nickel.

La susceptibilité magnétique de ces phases nouvelles est mesurée dans le domaine de température 150 - 700°K. Les composés $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4 étant obtenus à partir de nickel métal, il est nécessaire de s'assurer de l'absence totale d'impureté ferromagnétique sinon de corriger les valeurs expérimentales trouvées par la méthode de HONDA et d'OWEN (26), (27). La concentration en nickel métallique de ces composés est de 10^{-4} .

Le sulfure double U_2NiS_4 vérifie la loi de Curie - Weiss:

$$\theta = 160 \pm 5^\circ K$$

$$C = 1,96 \pm 0,01$$

$$\mu_{eff} = 3,98 \pm 0,02 \mu_B$$

Cette dernière valeur est en bon accord avec le moment magnétique calculé en supposant que le nickel et l'uranium sont présents sous la forme d'ions Ni^{2+} dans l'état 3F_4 et U^{4+} dans l'état 3H_4 avec la configuration $5f^2$.

Le comportement magnétique du sulfure double $U_2Ni_3S_7$ est analogue à celui du dysprosium héliomagnétique. Au-dessus de 632°K, $U_2Ni_3S_7$ est paramagnétique.

Les courbes $1/\chi$ en fonction de la température, relatives aux autres sulfures doubles, présentent un aspect peu commun rencontré cependant dans certains sels de terres rares. Dans les régions paramagnétiques le moment magnétique observé correspond bien au moment magnétique théorique calculé en supposant que, dans le réseau cristallin, le nickel est au degré d'oxydation 2 et l'uranium au degré d'oxydation 4. Il est donc nécessaire d'envisager la présence de liaisons métalliques dans les sulfures $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4 .

En résumé, quatre sulfures doubles d'uranium et de nickel $U_{11}Ni_2S_{24}$, $U_2Ni_3S_7$, $U_4Ni_9S_{12}$ et U_2NiS_4 caractérisés par leur spectre de diffraction de rayons X, sont mis en évidence dans le système U - Ni - S. Dans tous les composés l'uranium est au degré d'oxydation 4 et le nickel à l'état 2.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.PADIOU, J.LUCAS et J.PRIGENT, C. R. Acad. Sci., 262, 1966, p.1869.
- 2 - R.BROCHU, J.PADIOU et J.PRIGENT, C. R. Acad. Sci., 270, 1970, p.809.
- 3 - J.M.LEROY, Rev. Chim. Miner., 4, 1967, p.129.
- 4 - G.S.PETIT et C.A.KIENBERGER, Anal.Chim. Acta, 25, n°6, 1961, p.579.
- 5 - GIBBS, Z. Anal. Chem., 7, 1868, p.259.
- 6 - PELIGOT, Ann. Chim. Phys., 5, 1842, p.20.
- 7 - HERMANN, Dissert., Göttingen, 1861.
- 8 - COLANI, Ann. Chim. Phys., 12, n°8, 1907, p.59.
- 9 - PICON, Bull. Soc. Chim. Fr., 45, n°4, 1929, p.907.
- 10 - STROTZER, SCHNEIDER et BILTZ, Z. Anorg. Chem., 243, 1940, p. 307 et 320.
- 11 - W.H.ZACHARIASEN, Acta Crystallogr., 2, 1949, p.291.
- 12 - DUNN et RIDEAL, J. Chem. Soc., 123, 1923, p.1242.
MIDDLETON et WARD, J. Chem. Soc., 14, 1935, p.59.
DONGES, Z. Anorg. Chem., 253, 1942, p.337.
- 13 - G.BRAUER, Handb. der Präparativen Anorg. Chem., 1953, p.1153.
- 14 - PICON et FLAHAUT, C. R. Acad. Sci., 244, 1957, p.1777.
- 15 - D.DELAFOSSE, J.P.BUDELLOT et S.COQUILLION, Bull. Soc. Chim. Fr.,
2, 1965, p.341.
- 16 - D.DELAFOSSE et P.BARRET, C. R. Acad. Sci. 251, 1960, p.2964.
- 17 - D.DELAFOSSE et P.BARRET, C. R. Acad. Sci., 252, 1961, p.888.
- 18 - SUCHET, Chimie Physique des semi-conducteurs, Dunod, 1962.
- 19 - D.L.DUDKIN et V.I.VAIDANICH, Fisika Tverdovo do Tela, 2, n°7, p.1526.
- 20 - PICON et FLAHAUT, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1958, p.772.
- 21 - STROTZER et ZUMBUSH, Z. Anorg. Chem., 247, 1941, p.415.
- 22 - EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LAFGREN, J. Amer. Chem. Soc.,
73, 1951, p.3896.
- 23 - PICON et FLAHAUT, C. R. Acad. Sci., 237, 1953, p.1160.
- 24 - G.TRIDOT et J.M.LEROY, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1964, p.1178.
- 25 - Z.DESPOTOVIC et Z.BAN, Croatica Chemica Acta, 41, 1969, p.25.
- 26 - K.HONDA, Ann. Physik, 32, 1910, p.1027.
- 27 - M.OWEN, Ann. Physik, 37, 1912, p.657.