

LV 8959

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE

Sur l'obtention de nickel et de cobalt paramagnétiques

Thèse de doctorat
R. DENAYER

FIRME L. WOUTERS
LOUVAIN

Septembre 1958

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE

Sur l'obtention de nickel et de cobalt paramagnétiques



Thèse de doctorat
R. DENAYER

FIRME L. WOUTERS
LOUVAIN

Septembre 1958

Je tiens à exprimer à Monsieur le
Professeur Breckpot ma profonde
gratitude pour l'aide et les con-
seils judicieux qu'il n'a cessé de
me prodiguer au cours de ce travail.

Résumé.

Une nouvelle méthode d'obtention de Ni et de Co amorphes à l'état très divisé a été étudiée.

Lors de l'électrolyse en solution de sulfate de nickel en présence de sulfure amorphe, il se forme d'abord un sous-sulfure Ni_3S_2 . Puis le Ni se dépose sur celui-ci sous forme métallique, d'abord à l'état amorphe, ensuite à l'état cristallin.

Les propriétés magnétiques, déterminées par la mesure de la susceptibilité au moyen de la balance de Gouy, décroissent d'abord régulièrement, puis augmentent brusquement lorsque le chargement devient trop important.

L'évolution dans le cas du Co est semblable: formation de Co_9S_8 sur lequel se dépose du Co d'abord amorphe, puis cristallin, et augmentation soudaine de la susceptibilité lors de la cristallisation.

Un abaissement de la température d'électrolyse permet d'augmenter la quantité de métal amorphe déposé. Par contre au dessus de 80°C , on n'obtient plus que du métal cristallin.

Les propriétés paramagnétiques des produits obtenus peuvent être attribuées à l'état amorphe, c'est-à-dire au désordre des atomes, qui n'est cependant pas incompatible avec une certaine ordonnance en grains de faible dimension.

Celle-ci est confirmée par l'abaissement du point de Curie jusqu'à une température voisine de -80°C .

Si l'on remplace les sulfures par des arséniures naturels, tels que la

smaltine, comme supports d'électrolyse, il n'est pas possible d'obtenir du métal amorphe.

A chaud, certaines smaltines fraîchement broyées, présentent des propriétés dénichelantes très intéressantes. La sélectivité doit être attribuée à la formation préférentielle d'un arséniure de nickel, Ni_3As_2 , observé aux rayons X, et sur lequel se dépose ensuite du métal cristallin.

L'étude d'arséniures synthétiques a permis de déterminer les conditions de structure indispensables pour un dénichelage poussé.

Samenvatting.

Een nieuwe bereidingsmethode voor amorf Ni en Co in zeer verdeelde toestand werd bestudeerd.

Gedurende de elektrolyse in een nikkelsulfaat oplossing, in aanwezigheid van amorf sulfide, vormt zich eerst een subsulfide Ni_3S_2 . Daarop zet zich vervolgens Ni-metaal af, eerst in amorfe toestand, dan onder kristallijne vorm.

De magnétische eigenschappen, bepaald door de meting van de susceptibiliteit met de Gouybalans, verminderen eerst regelmatig; dan vergroten ze plotseling wanneer de belading van het sulfide met metaal te groot wordt. De evolutie in het geval van Co is gelijkaardig: vorming van Co_9S_8 op hetwelk Co zich eerst amorf, dan kristallijn afzet, met een plotselinge vergroting van de susceptibiliteit bij de kristallisatie.

Een vermindering van de elektrolysetemperatuur laat toe de hoeveelheid amorf metaal te vergroten. Integendeel boven 80°C , verkrijgt men alleen kristallijn metaal.

De paramagnetische eigenschappen van de produkten mogen aan de amorfe toestand toegeschreven worden, t.t.z. aan de ongeordende toestand der atomen, die nochtans een zekere ordening tot kristallen van kleine afmetingen niet uitsluit. Deze ordening is door de verlaging van het Curiepunt tot een temperatuur dicht bij -80°C bevestigd.

Wanneer men de sulfiden vervangt door natuurlijke arseniden, zoals smaltien, is het onmogelijk amorf metaal te verkrijgen.

Zekere smaltien-monsters, vers gemalen, denikkeleren goed op 85°C. De selektiviteit moet worden toegeschreven aan de bevoorrechte vorming van een nikkelarsenide Ni_3As_2 , door X stralenonderzoek vastgesteld; op dit arsenide zet zich vervolgens kristallijn metaal af.

De studie van synthetische arseniden heeft toegelaten de structuurvoorwaarden voor een goede denikkelage onmisbaar, vast te stellen.

Introduction.

Le problème de la séparation du nickel et du cobalt qui est étudié depuis plusieurs années dans ce laboratoire a permis de découvrir une nouvelle méthode de préparation de ces métaux à l'état amorphe. Elle consiste dans l'électrolyse de solutions pures de Ni ou de Co en présence de sulfures agissant comme dépolarisants. Dans de telles conditions, on obtient un métal amorphe déposé sur un support de sulfure.

Les métaux amorphes présentent des propriétés très différentes de celles des produits cristallins correspondants, par exemple la conductivité, le magnétisme, etc.

Le cobalt et le nickel, métaux du huitième groupe, étant caractérisés par leurs importantes propriétés magnétiques, nous avons préféré examiner celles-ci.

Il fut également essayé d'obtenir le métal amorphe libéré de son support de sulfure, le soufre pouvant être gênant pour de nombreux usages: catalyse, aimants permanents, etc.

I. Caractères des métaux amorphes:

Le préparation de différents métaux à l'état amorphe a été étudiée par de nombreux auteurs et notamment par Kramer (1) et Colombani (2).

Ils donnent plusieurs méthodes permettant de les obtenir dans cet état:

- 1) l'évaporation thermique pour Pb, Al, Hg, Fe, Ni, Co.
- 2) la pulvérisation cathodique pour Pb, Mo, Ni, Fe, Co.
- 3) un procédé chimique pour Si.
- 4) l'électrolyse pour Pt et Sb.

L'état amorphe des métaux est constitué d'atomes métalliques non ionisés disposés en couches successives qui donnent à l'ensemble l'aspect d'un réseau à deux dimensions. En fait ces métaux sont caractérisés essentiellement par le manque d'électrons libres.

Pour cette raison, la conductivité du courant électrique est très faible et la résistivité spécifique est de l'ordre de grandeur des isolateurs; de plus dans cet état, même les métaux du huitième groupe ne sont pas ferromagnétiques. Par chauffage, la variété amorphe se transforme en variété cristalline. La transformation se produit à une température bien déterminée, caractéristique de chaque métal. Pour certains de ceux-ci, cette température est inférieure à celle de l'air liquide et par conséquent l'état amorphe est difficilement observable.

Le passage d'un état à l'autre se fait en deux étapes: d'abord les électrons de conductivité des atomes doivent être arrachés et ensuite commence la cristallisation.

L'arrachement des électrons peut être assimilé à une ionisation d'atomes métalliques à l'état de vapeur. Après l'ionisation, apparaissent les liaisons entre atomes qui transforment le désordre des ions en un réseau or-

donné.

L'ionisation est réversible, de même que celle des gaz dans une flamme disparaît lors du refroidissement. Par contre la cristallisation est un phénomène irréversible.

Ces deux étapes peuvent être observées successivement par l'étude des propriétés électriques et magnétiques. En effet on observe d'abord une brusque augmentation de la conductivité électrique qui correspond à l'ionisation des atomes, tandis que le magnétisme reste inaltéré.

Ensuite lorsque la conductivité a atteint sa valeur maximum, la magnétisation augmente à son tour brusquement, passant du paramagnétisme au ferromagnétisme, ce qui correspond donc à la construction du réseau cristallin.

II. Notions fondamentales sur le magnétisme (3):

Le moment magnétique d'un atome est égal à la somme vectorielle des moments de ses électrons. Dans la majorité des cas, ce moment magnétique est égal à zéro par suite de la symétrie de l'atome qui comporte un nombre égal d'électrons de spins opposés. Pierre Curie a montré en 1895 que ces corps appelés diamagnétiques prennent sous l'action d'un champ magnétique extérieur un petit moment dirigé dans le sens opposé à celui du champ. L'existence du diamagnétisme dans les sels est liée à la présence d'ions ayant la configuration des gaz rares. La prédominance parmi les molécules provient du fait que le nombre des électrons dans les atomes constitutants est égal dans la grande majorité des cas ou que les spins des électrons sont compensés par paires. La magnétisation des substances diamagnétiques est indépendante du champ et de la température. Dans la plupart des autres corps appelés paramagnétiques, chaque atome possède un moment magnétique résultant. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, ces moments tendent à s'orienter dans le sens du champ. Ils sont toutefois gênés dans ce mouvement par l'agitation thermique qui les renvoie dans toutes les directions. En revanche dès qu'il existe un moment d'ensemble, l'orientation est aidée par l'interaction entre atomes. Celle-ci peut s'interpréter comme l'effet d'un champ de même sens que le champ magnétique appliqué et proportionnel au moment d'ensemble. Le paramagnétisme est une caractéristique des ions possédant des orbitales électroniques incomplètes. Les sels qui ont été les plus étudiés sont ceux d'éléments de la première série de transition dont les ions ont de

19 à 27 électrons. Dans ces ions c'est le groupe des électrons 3 d qui est incomplet; le groupe complet de 10 électrons apparaît avec l'ion Cu^{+} qui est diamagnétique. De même le paramagnétisme des ions des terres rares qui possèdent de 55 à 67 électrons, est associé à la non-saturation du niveau 4f, le nombre complet étant de 14. Il faut noter que le moment magnétique d'un ion dépend davantage du nombre de ses électrons que de la charge du noyau. La magnétisation des substances paramagnétiques est indépendante de l'intensité du champ mais varie en raison inverse de la température.

Enfin certains éléments présentent des propriétés magnétiques très particulières qui caractérisent le ferromagnétisme. D'après Weiss(4) les phénomènes ferromagnétiques peuvent s'interpréter en admettant que dans certains corps, les aimants élémentaires formés par les atomes exercent les uns sur les autres une action mutuelle très intense. Il a donné à cette action le nom de champ moléculaire. Celui-ci serait de l'ordre de 10^7 gauss, soit trente fois plus élevé que les champs les plus puissants que l'on peut produire à l'heure actuelle. Sous l'action de ce champ, les métaux ferromagnétiques restent toujours aimantés à saturation, c'est-à-dire que les moments des atomes sont parallèles. Cette aimantation qui ne se manifeste qu'en cas d'application d'un champ extérieur n'est pas apparente en l'absence de ce champ parce que les corps se partagent alors spontanément en petites régions appelées domaines et aimantées dans des directions différentes.

Heisenberg (5) a montré que la cause en est un couplage d'origine électronique qui n'existe que lorsque les distances entre atomes sont com-

prises entre des limites très étroites: ce qui explique pourquoi le nombre de métaux ferromagnétiques est si peu élevé. Le ferromagnétisme disparaît lorsque l'énergie thermique devient supérieure à l'énergie de ce couplage, appelée énergie d'échange; c'est ce qui se produit au point de Curie, la substance devenant alors paramagnétique.

Cette interaction est semblable à celle qui se produit lors de la formation des molécules d'hydrogène; mais dans ce dernier cas, elle est telle que les spins électroniques soient antiparallèles, tandis que dans le ferromagnétisme, les spins tendent à s'aligner parallèlement les uns aux autres.

Le ferromagnétisme ne se rencontre que pour les éléments possédant un niveau de faible énergie incomplet, comme le niveau 3d dans le Fe, le Co et le Ni, ou le niveau 4f comme dans le Gd et autres terres rares; mais il faut pour cela que l'interaction entre atomes ou ions voisins soit suffisante pour garder parallèles les moments électroniques malgré l'agitation thermique. Slater (6) a montré que le ferromagnétisme n'apparaît que lorsque le rapport de la distance (D) entre atomes voisins au rayon (r) du niveau électronique incomplet possède une valeur 3 ou légèrement plus élevée. Ainsi pour le Fe: $D/r = 3,26$. Ainsi également une substance comme le Mn ($D/r = 2,94$) qui normalement n'est pas ferromagnétique peut le devenir lorsque les atomes de Mn sont écartés les uns des autres par l'introduction d'hydrogène, d'azote ou d'autres atomes dans le réseau du Mn.

Les substances ferromagnétiques sont très fortement attirées par un aimant. L'effet peut être 10^3 à 10^6 fois plus grand que dans le cas du

paramagnétisme ou du diamagnétisme.

Si une substance est placée dans un champ magnétique d'intensité H et que l'induction magnétique de la substance est B , on a: $B = H + 4\pi\theta$

où θ est l'intensité de magnétisation.

La quantité $\theta/H = \chi$ est appelée la susceptibilité magnétique par unité de volume, tandis que $\chi/d = X$

où d est la densité, est appelée susceptibilité magnétique par unité de masse.

Il existe une certaine confusion au sujet des dimensions de χ et de X . Elle provient de l'incertitude de savoir si B et H sont de dimensions équivalentes. On supposera dans cette thèse, comme le fait Selwood (7), que la susceptibilité magnétique par unité de volume est sans dimensions, et que la susceptibilité par unité de masse a les dimensions de l'inverse d'une densité.

Méthodes de mesure et appareillage (7)

Il existe deux méthodes importantes pour mesurer les susceptibilités magnétiques des solides diamagnétiques ou paramagnétiques:

1) d'abord la méthode de Faraday qui mesure la force exercée sur l'échantillon par un champ hétérogène. Un tel champ peut être obtenu en utilisant des pièces polaires inclinées l'une vers l'autre ou bien plus simplement taillées de manière appropriée. L'échantillon peut être monté sur un bras de torsion, les déplacements étant observés directement ou avec un montage utilisant un miroir, une lampe et une échelle réticulaire.

Il existe de nombreuses variantes de cette méthode, par exemple celle de Sucksmith (8) qui suspend l'échantillon à un anneau de bronze phosphoreux attaché à la partie supérieure. Deux petits miroirs sont fixés à l'anneau de manière à ce que l'image d'une lampe à filament puisse être observée sur une échelle placée à un mètre de distance. Le mouvement de l'image est 150 fois plus grand que celui de l'échantillon étudié. L'appareil peut être adapté pour mesurer la susceptibilité sous vide ou dans une atmosphère gazeuse à 1500° C.

2) la méthode de Gouy dans laquelle un échantillon cylindrique de matière est suspendu entre les pôles d'un aimant de manière à ce qu'une extrémité de l'échantillon se trouve dans un champ d'intensité élevée et l'autre dans une région de champ négligeable.

Soit χ_1 la susceptibilité magnétique par unité de volume de la substance, χ_2 celle du milieu ambiant,

H_1 : le champ entre les pôles.

H_2 : le champ à l'autre extrémité de l'échantillon

v : la volume de l'échantillon.

S : la section

x : l'axe de suspension.

La force agissant sur le cylindre le long de son axe est donnée par:

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{\chi_1 - \chi_2}{2} \int_{H_2}^{H_1} \frac{\partial H^2}{\partial x} dv \\
 &= \frac{\chi_1 - \chi_2}{2} \int_{H_2}^{H_1} S \frac{\partial H^2}{\partial x} dx \\
 &= \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2) S (H_1^2 - H_2^2)
 \end{aligned}$$

La longueur du cylindre est généralement choisie de façon à ce que H_2 soit suffisamment petit pour que son carré puisse être négligé.

Par conséquent on obtient:

$$F = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2) S H^2$$

Il est pratique de mesurer F en suspendant l'échantillon à une balance ce qui permet d'écrire en désignant par Δp le changement apparent de poids de l'échantillon lors de l'application du champ magnétique:

$$F = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2) S H^2 = g \Delta p$$

où g est la constante de gravitation.

$$\text{D'où } \chi_1 - \chi_2 = \frac{2g\Delta p}{SH^2}$$

$$\text{et } \chi_1 = \frac{2g\Delta p}{SH^2} + \chi_2$$

Nous avons choisi la méthode de Gouy en raison d'une part de sa simplicité de montage et de mesure et d'autre part de sa précision suffisante pour nos besoins. En effet les échantillons étaient toujours paramagnétiques et contenaient la plupart du temps des traces de ferromagnétiques. Dans ce cas les variations de poids étaient toujours de quelques centaines de milligrammes.

Un électro-aimant comportant deux pôles en forme de cônes tronqués fut utilisé. Le diamètre des plans terminaux est de 5 cm., ce qui correspond à environ 20cm² de surface, l'entrefer est de 2,5cm. L'intensité du champ magnétique peut varier de 0 à 7500 gauss, cette valeur étant fournie par le passage d'un courant de 2,2 A.

Au dessus de l'électro-aimant est placée une balance du type Becker dont

un des plateaux a été enlevé et remplacé par un fil vertical en laiton terminé par un crochet. Les échantillons sous forme de poudres sont empilés dans des cylindres de verre fermés soigneusement. Successivement deux tubes de 10cm. de longueur et respectivement de 2 et de 1 cm. de diamètre furent utilisés.

Une correction a dû être faite pour la susceptibilité du verre ainsi que pour celle de l'air qui sont tous deux diamagnétiques. La précision des mesures sur des échantillons en poudre est toujours limitée par le manque d'uniformité et de reproductibilité du remplissage. Il est difficile de dépasser une précision de 1%. Pour la rendre aussi élevée que possible, French et Harrison (9) conseillent d'introduire la poudre dans le tube en couches successives, minces et approximativement égales, et de les tasser par pression ou par choc après chaque addition.

L'emploi de la balance de Gouy exige une détermination indépendante de la densité de la substance. Celle-ci a été effectuée par la méthode classique du pycnomètre.

Les balances magnétiques doivent être calibrées au moyen de substances ^{de} susceptibilités connues. Aucune n'est complètement satisfaisante pour toutes les mesures: c'est pourquoi il faut en employer plusieurs ayant des valeurs très différentes. Nous en avons utilisé trois:

- 1) une diamagnétique, l'eau pour laquelle $X = -0,720 \cdot 10^{-6}$ à 25°C.
- 2) une légèrement paramagnétique: une solution de NiCl_2 soigneusement préparée. La susceptibilité est donnée par la relation:

$$X = [34,21 p - 0,720 (1 - p)] 10^{-6}$$

où p est la proportion en poids de NiCl_2 présent.

- 3) enfin une substance fortement paramagnétique: le sulfate hydraté de fer et d'ammonium ou sel de Mohr pour lequel on a :

$$X = \frac{9500 \cdot 10^{-6}}{T+1} \quad \text{où } T \text{ est la température absolue.}$$

Dans la plupart des cas, les produits obtenus renfermaient des quantités plus ou moins importantes de métaux ferromagnétiques qui auraient pu masquer complètement la véritable susceptibilité de l'échantillon étudié. Ils sont immédiatement détectés par la dépendance apparente de la susceptibilité vis-à-vis de l'intensité du champ magnétique, puisque les corps paramagnétiques purs doivent être indépendants de celle-ci.

La balance de Gouy est particulièrement sensible à la présence d'impuretés ferromagnétiques. L'influence de la présence de traces de Co métal a été étudiée dans une substance diamagnétique comme le S ainsi que dans une paramagnétique comme le CoS sur lequel du Co amorphe avait été déposé. Les valeurs de $\chi \cdot 10^9$ en fonction de l'intensité du champ sont données dans le tableau suivant :

Substance + Proportion en poids des impuretés	Champ en gauss				
	6500	2500	2000	1500	1000
S pur	-223				
S + 0,5% Co _{crist.}			186900	206750	291550
S + 1% Co _{crist.}					615690
CoS.Co _{am}		8420	8780	9220	10000
" + 0,5% Co _{crist.}		66340	72315	81560	
" + 1% Co _{crist.}			104215	115605	150810
" + 2% Co _{crist.}				211190	284140
" + 3% Co _{crist.}					390235

On observe donc une augmentation assez importante de la susceptibilité lorsque le champ diminue. Dans la plupart des expériences, les variations rencontrées étaient de l'ordre de grandeur de celles obtenues dans le cas CoS.Co_{am.} + 0,5% Co_{crist.}

Il existe deux méthodes permettant d'éliminer cet effet (7): la première consiste à chauffer la substance et à effectuer les mesures au dessus du point de Curie de l'impureté; la seconde est de mesurer la susceptibilité à des valeurs différentes de l'intensité du champ et ensuite de les porter dans un diagramme en fonction de l'inverse du champ. Par extrapolation des courbes jusqu'à $1/H = 0$, l'interception sur l'axe des X donne la susceptibilité du composant paramagnétique exempt de ferromagnétisme.

Chap. I : Electrolyse en présence de sulfures.

I. Obtention des métaux amorphes:

Une méthode nouvelle de préparation des métaux amorphes a été découverte par Bomans (10) lors de l'étude des problèmes de la séparation du nickel et du cobalt.

En effet en solution mixte, la séparation électrochimique de ces deux métaux s'est révélée impossible en raison du fait que leurs potentiels de dépôt cathodique sont extrêmement voisins (Ni: 848 et Co: 895 mV). La présence de soufre ou d'un sulfure métallique^{en} suspension provoque un abaissement des deux potentiels dans des proportions différentes. Ainsi que l'a démontré Bomans, la présence de sulfures~~e~~ amorphes provoque lors de l'électrolyse un abaissement beaucoup plus important du potentiel de dépôt cathodique du Ni par rapport à celui du Co, ce qui permet par conséquent le dépôt sélectif du Ni.

1) Dans le cas d'une solution de Ni pur, on observe deux étapes dans l'évolution du potentiel: l'étape A durant laquelle celui-ci passe rapidement de 420 à 600 mV et l'étape B durant laquelle il ne s'élève plus que très lentement.

Comme le potentiel initial de l'étape A (420 mV) est plus faible que le potentiel d'équilibre thermodynamique du Ni métal (480 mV), on a admis qu'il se produit durant cette étape un nouveau composé entre le métal déposé et le sulfure. De plus le potentiel augmente linéairement durant l'électrolyse jusqu'à un point correspondant environ au dépôt d'un demi-atome de Ni par molécule de sulfure.

Par étude aux rayons X, on a constaté qu'il se forme effectivement un sous-sulfure Ni_3S_2 .

Durant la deuxième étape, le métal ne se dépose toujours pas à la cathode mais bien sur le sulfure à l'état très divisé et amorphe, ce qui a également été montré par rayons X.

2) Dans le cas d'une solution de Co pur, on observe durant les premières minutes de l'électrolyse une rapide augmentation du potentiel jusqu'à 700 mV, correspondant à la formation du sous-sulfure Co_9S_8 ; ensuite le potentiel n'augmente plus que lentement au delà de cette valeur: on a démontré que de même que dans l'étape B pour le Ni, le Co se dépose à l'état amorphe sur le sulfure.

L'évolution du potentiel en fonction du temps est donnée dans la figure 1.

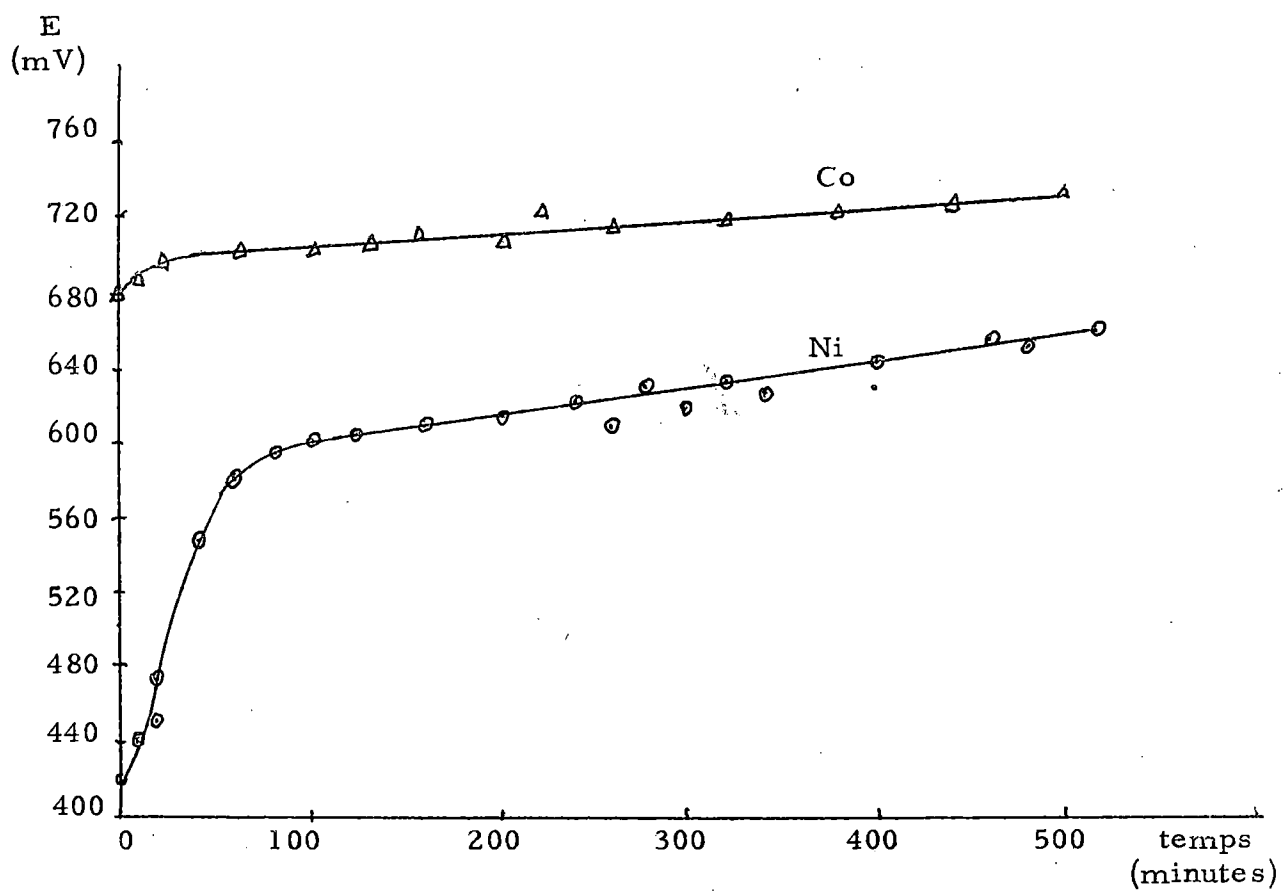


Fig. 1

Evolution du potentiel en fonction du temps.

Conditions de travail.

Dans toutes les expériences, la cellule électrolytique a été divisée en deux compartiments au moyen d'un vase en terre poreuse de 500 ml. placé dans un bécher de 1 l. La cathode est constituée d'un cylindre en toile de platine, l'anode d'une tôle de platine entourant presque complètement le compartiment cathodique.

L'agitation dans le compartiment cathodique est assurée par un vibromischer passant au centre du cylindre cathodique et dont le disque vibrant en pyrex est introduit jusqu'au fond du vase.

Tous les essais ont été effectués en employant des solutions de concentration de 30 gr. de métal par litre. 250 cc. d'une solution de sulfate de Ni ou de Co sont introduits dans le compartiment cathodique et une solution normale de Na_2SO_4 dans le compartiment anodique.

La précipitation des sulfures α est obtenue par addition à la solution cathodique d'une solution de Na_2S de 200 gr./litre.

Les potentiels sont mesurés par un montage potentiométrique à opposition de Poggendorf et exprimés en mV par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Le Ni et le Co sont dosés colorimétriquement au moyen d'un Spectrophotomètre Beckman, le Ni sous forme de son composé rouge avec la diméthylglyoxime et le Co sous forme d'un complexe bleu sulfocyanuré dans l'acétone. Le S est dosé sous forme de BaSO_4 par gravimétrie.

Après l'électrolyse, les produits sont filtrés prudemment, lavés soigneusement à l'alcool, puis l'éther, séchés et immédiatement empaillés dans le

tube de verre pour la mesure dans le champ magnétique.

II. Résultats expérimentaux:

1) Sulfures simples:

On a d'abord mesuré la susceptibilité des sulfures α simples précipités par Na_2S . Leur valeur a été comparée à celle de quelques sulfures cristallins préparés par voie thermique.

Les sulfures de Co ont été obtenus par les méthodes appliquées par Meunier (11) qui fournissent des produits très purs:

- 1) CoS/β : par sulfuration du Co métal à 700-750°C dans un courant d' H_2S pendant 36 h.
- 2) Co_9S_8 : par traitement pendant 12 h. dans un courant d' H_2S à 400°C, puis réduction dans H_2 à 400°C pendant 2 h.

Le NiS/β a été préparé par une méthode analogue au CoS/β .

La susceptibilité est calculée par la formule donnée plus haut.

X_∞ représente la valeur de X obtenue par extrapolation dans un diagramme

(X, $1/H$) pour une valeur de $1/H = 0$, c'est-à-dire $H = \infty$.

Les résultats sont donnés dans le tableau et le diagramme suivants (Fig.

2):

Type	Champ en gauss	$\mathcal{H} \cdot 10^9$	densité		$X \cdot 10^6$	$X_{\infty} \cdot 10^6$
			calc.	observ.		
CoS α	3500	I2956,38		1,85	7,00	5,85
	3000	I3329,49			7,21	
	2500	I3814,89			7,47	
	2000	I4049,22			7,59	
CoS β	5500	I4957,19	5,97	5,20	2,88	2,86
	5000	I4885,46			2,86	
	4500	I4690,93			2,83	
Co ₉ S ₈	3000	54087,3I	5,38	4,8I	11,24	6,80
	2500	58652,59			12,19	
	2000	64959,80			13,51	
NiS α	5500	7506,84		1,77	4,24	4,10
	5000	7774,00			4,39	
	4500	7831,65			4,42	
	4000	7907,16			4,47	
NiS β	6500	6967,35	5,55	5,90	1,18	1,18
	6000	6960,91			1,18	
	5500	6954,20			1,18	

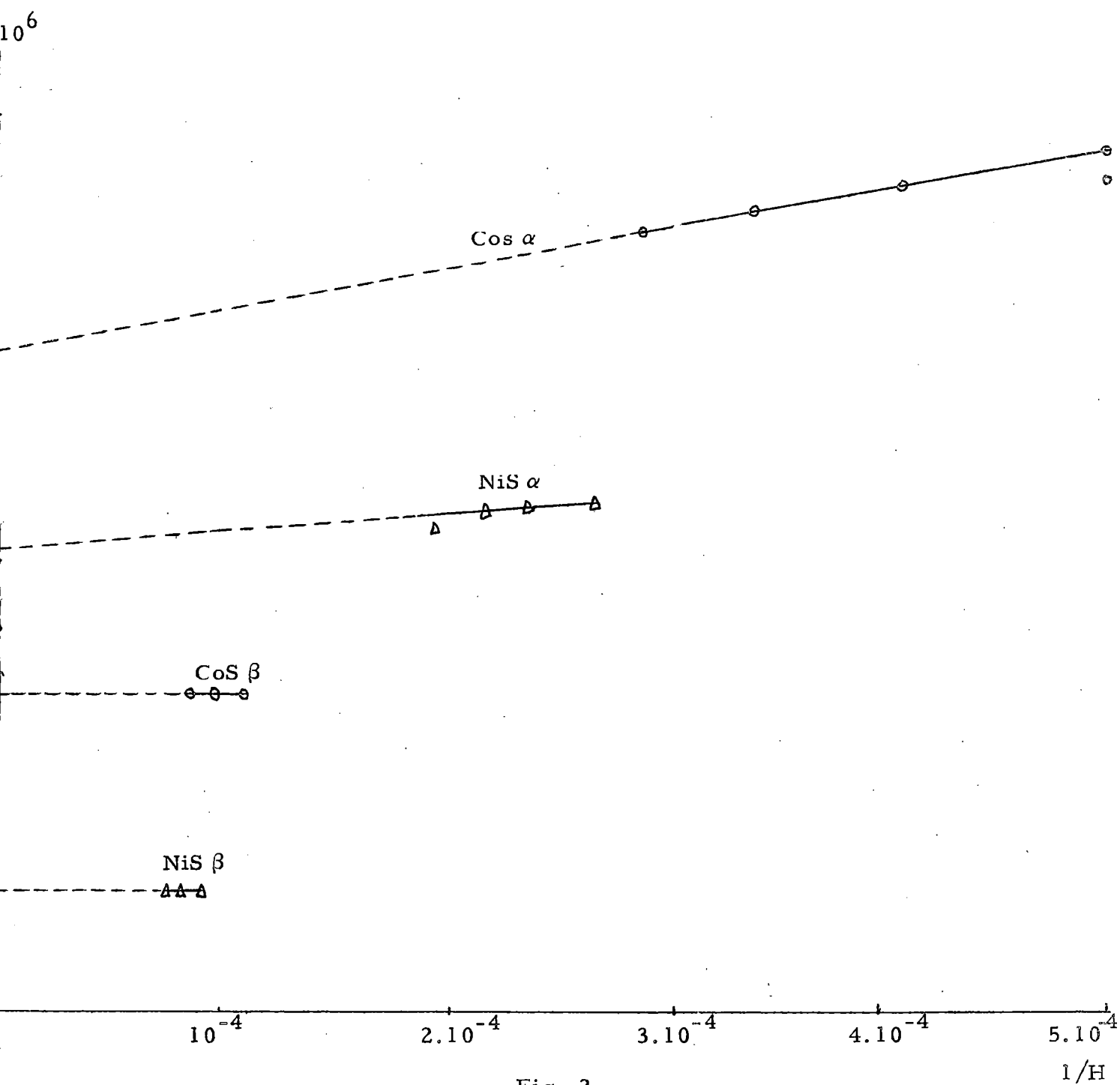


Fig. 2

Susceptibilité magnétique des sulfures thermiques

Les densités des thermiques ont été calculées d'après la formule:
sulfures

$$d = \frac{\sum n_i M_i}{N v}$$

où n_i est le nombre d'atomes de poids atomique M_i

N est le nombre d'Avogadro

v est le volume de la maille unitaire

v est déterminé d'après les paramètres cristallographiques. Ceux-ci variant d'après les auteurs, ne peuvent fournir qu'un ordre de grandeur pour la densité.

Quant à la densité anormalement basse des sulfures de voie humide, elle doit être attribuée surtout au fait que même après séchage à l'alcool et à l'éther, ces produits peuvent encore contenir jusqu'à 35% d'eau.

La densité mesurée n'est donc qu'une densité apparente, mais c'est précisément celle-ci qui doit être utilisée pour calculer X , c'est-à-dire la susceptibilité globale de ces produits complexes.

2) Electrolyse d'une solution de Ni:

Les valeurs des susceptibilités des sulfures surchargés avec des quantités croissantes de Ni sont données dans le tableau suivant:

Me/S	Champ en gauss	$\alpha \cdot 10^9$	densité	$X \cdot 10^6$	$X_{\infty} \cdot 10^6$
1 (NiS ₂)					4,10
1,5 (Ni ₃ S ₂)	6500 6000 5500 5000	4628,77 4791,69 4874,10 4881,56	2,45	1,89 1,96 1,99 1,99	1,81
2	6500 6000 5500 5000	2919,81 2933,28 2927,10 2876,57	2,47	1,18 1,19 1,19 1,16	1,09
3	6500 6000 5500 5000	3611,15 3717,84 3713,85 3735,73	2,50	1,44 1,49 1,49 1,49	1,49
4	6500 6000 5500 5000	5349,44 5474,10 5609,63 5629,25	2,50	2,14 2,19 2,24 2,25	1,55
4,5	6500 6000 5500 5000	7168,27 7186,55 7202,09 7166,16	2,50	2,87 2,87 2,88 2,87	2,87
5	6500 6000 5500 5000	12900,85 13131,09 13482,27 13613,98	2,57	5,02 5,11 5,25 5,30	4,09

Lors de l'électrolyse, le Ni pénètre d'abord à l'intérieur du NiS jusqu'à obtention du réseau du sous-sulfure Ni_3S_2 , puis le métal se dépose à l'état amorphe sur le Ni_3S_2 qui sert ainsi de support, enfin le métal commence à cristalliser lorsque le chargement dépasse une valeur correspondant à la formule : $\text{Ni}_{1,5}\text{-S}_{2,5}\text{Ni}$, c'est-à-dire en fait 4 atomes de Ni par atome de S.

Si l'on charge encore davantage, le ferromagnétisme apparaît et il devient par conséquent impossible d'utiliser encore la balance de Gouy pour mesurer les susceptibilités.

Il faut noter que le potentiel de dépôt cathodique ne subit aucune variation importante lors de la cristallisation. Quant à la densité, sa valeur augmente brusquement du double pour une quantité de métal déposé correspondant à 6 Ni par S et elle tend ensuite rapidement vers la valeur normale de la densité du métal.

Une diminution de la densité du courant d'électrolyse qui était de 75 A/m^2 , n'apporte aucune amélioration de la limite du chargement avant cristallisation.

3) Electrolyse d'une solution de Co:

Les valeurs des susceptibilités sont les suivantes:

Me/S	Champ	$\chi \cdot 10^9$	Densité	$\chi \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$
1 (CoSol)					5,85
2	4500	8025,37	2,44	3,29	3,09
	4000	8120,07		3,33	
	3500	8144,69		3,34	
	3000	8271,33		3,39	
2,5	6500	7646,73	2,45	3,12	2,70
	6000	7923,31		3,23	
	5500	7974,61		3,25	
	5000	7871,54		3,21	
3	5000	15687,99	2,39	6,56	5,50
	4500	16004,61		6,70	
	4000	16294,44		6,82	
	3500	16470,73		6,89	
4	1500	145298,31	2,45	59,31	25,00
	1000	185218,51		75,59	

Au delà, de nouveau le métal cristallise avec apparition des propriétés ferromagnétiques. Lors de la cristallisation, le potentiel ne subit également aucune variation remarquable. L'évolution de la densité est semblable à celle décrite pour le Ni.

Il importe cependant de noter qu'en utilisant une densité du courant analogue à celle employée pour le Ni, soit 75 A/m^2 , il s'est avéré impossible de déposer du Co amorphe. Celui-ci n'a été obtenu qu'en abaissant l'intensité du courant jusqu'à 30 A/m^2 .

Les différentes valeurs de la susceptibilité magnétique pour le Ni et le Co en fonction de la quantité de métal déposé sont données dans un graphique - (fig.3).

Influence de la température:

L'influence de la température n'a été examinée que dans le but de déterminer le chargement maximum possible des sulfures avant que ne se produise la cristallisation.

Les différentes valeurs trouvées pour le Ni sont données dans le tableau suivant ainsi que dans le graphique de la figure 3.

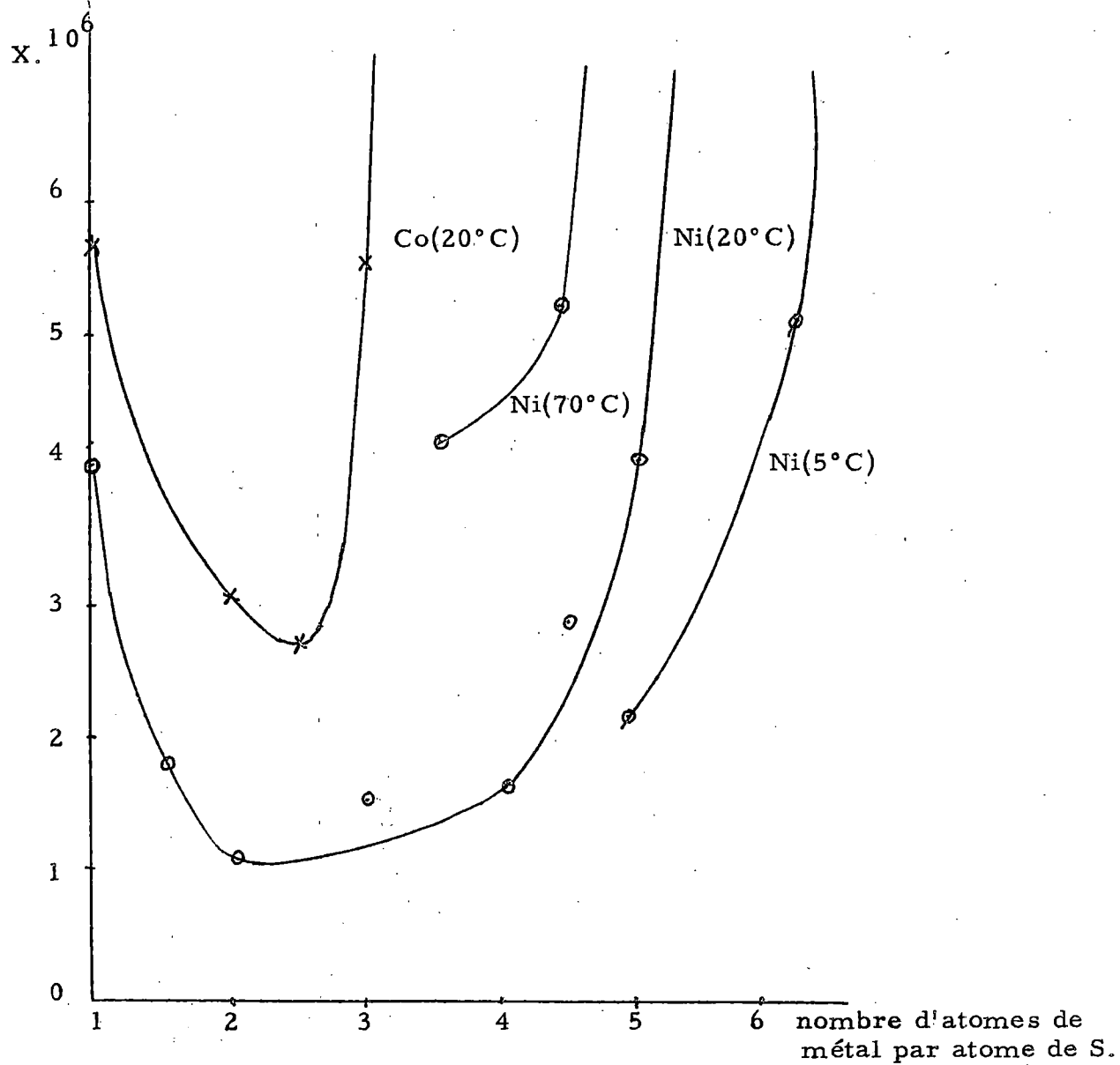


Fig. 3

Influence du chargement en métal sur le magnétisme

Température	Me/S	Champ	$\mu \cdot 10^9$	densité	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\infty} \cdot 10^6$
5°C	5	6500	8152,34	2,51	3,25	2,10
		6000	8476,87		3,38	
		5500	8747,15		3,48	
		5000	8955,41		3,57	
5°C	6	6500	14276,70	2,61	5,47	5,10
		6000	14381,10		5,51	
		5500	14485,51		5,55	
		5000	14616,00		5,60	
	> 6	ferromagnétique				
70°C	3,5	4500	11317,70	2,50	4,53	4,18
		4000	11545,36		4,62	
		3500	11742,49		4,70	
		3000	11901,79		4,76	
	4,5	6500	11016,32	2,08	5,30	5,23
		6000	11248,67		5,41	
		5500	11358,60		5,46	
		5000	11318,12		5,44	

> 4,5 ferromagnétique

A 80°C, il s'est avéré absolument impossible d'obtenir du Ni amorphe, le produit cristallisant dès sa formation. Il doit donc y avoir pour le Ni une température de transition comprise entre 70 et 80°C.

Il faut cependant noter d'autre part que dans le cas de métal amorphe, Ni ou Co, obtenu par électrolyse à la température ordinaire, le produit doit être chauffé sous vide jusqu'à la température de 180°C pendant au moins 3 h. pour observer l'apparition de la cristallisation et du ferromagnétisme.

En vue de déterminer un abaissement éventuel du point de Curie, du métal amorphe formé à la température ordinaire, a ensuite été refroidi à -78°C et mesuré à cette température.

On observe effectivement dans ces conditions que, le paramagnétisme a fait place au ferromagnétisme.

III. Interprétation:

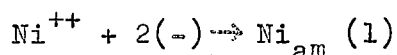
1) causes de la dépolariisation:

L'apparition de l'état amorphe est particulièrement favorisée par l'existence d'un support amorphe de NiS à l'état très divisé. Au début de l'électrolyse, les atomes de Ni viennent s'unir plus ou moins solidement au NiS et forment ainsi un réseau assez mal défini de Ni_3S_2 . Ce sont ces atomes de Ni supplémentaires qui déterminent le caractère amorphe des suivants qui se déposent sans se lier au réseau. Ces derniers en raison de l'agitation mécanique quittent ensuite leur support en laissant la place

libre pour d'autres. Lorsque leur nombre dans la suspension devient trop élevé, ils s'unissent entre eux et finissent par cristalliser.

Comme il a été dit plus haut, la présence de sulfures détermine un abaissement important des potentiels de dépôt cathodique du Ni et du Co. Ainsi à froid, le potentiel, s'il subit une forte augmentation initiale, ne se modifie ensuite que lentement et ne montre aucune variation brusque lors de l'apparition du ferromagnétisme. La dépolarisation doit être attribuée d'abord à la formation du sous-sulfure et ensuite au dépôt de métal amorphe.

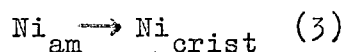
En effet, au début de l'électrolyse, on a les deux réactions successives:



La deuxième réaction est la plus lente et détermine par conséquent l'évolution initiale du potentiel de 420 à 600 mV.

Ensuite ne se produit plus que la réaction (1) qui détermine seulement une faible augmentation du potentiel.

A la fin apparaît une troisième réaction:



Celle-ci est très rapide et ne peut donc être mesurée, de telle sorte qu'au potentiomètre, on continue à suivre la réaction (1).

Dans le cas du Co à froid, les phénomènes sont semblables.

Par contre à chaud, si au début de l'électrolyse on observe également une variation du potentiel correspondant à la formation du sous-sulfure, dans

la suite en raison de la non-apparition du métal amorphe, les potentiels de dépôt sont voisins (Ni) ou identiques (Co) à ceux enregistrés en absence de sulfures.

2) variation de la susceptibilité:

La diminution de la susceptibilité au début de l'électrolyse peut être expliquée par le fait que le métal amorphe déposé doit avoir une valeur de la susceptibilité plus faible que celle du sulfure . Par conséquent plus la quantité de métal déposé par rapport à celle du sulfure est élevée, plus la magnétisation doit être faible.

Ce n'est qu'après un certain temps lorsque les traces de ferromagnétiques apparaissent que la courbe commence à monter, d'abord lentement, puis très rapidement.

3) conditions énergétiques:

Pour obtenir l'état amorphe, il est absolument nécessaire de maintenir l'énergie mise en oeuvre à un niveau suffisamment faible pour que l'énergie d'ionisation des atomes ne soit pas atteinte ou du moins ne soit dépassée que très légèrement sans que commence la deuxième étape irréversible, c'est-à-dire la cristallisation.

L'énergie totale comporte deux termes principaux:

- a) d'abord l'énergie électrique qui ainsi que les expériences l'ont montré pour le Co, ne peut être trop élevée. C'est elle qui détermine la vitesse de dépôt des atomes sur le support.

b) l'énergie thermique.

Il faut noter que la véritable densité du courant est beaucoup plus faible que l'apparente (75 ou 30 A/m^2) qui est exprimée par rapport à la surface de la cathode. En effet le métal est déposé sur la surface de toute la masse de sulfure et par conséquent la surface effective est beaucoup plus grande que celle de la cathode.

Il n'en reste pas moins que dans le cas d'une électrolyse à chaud, cette énergie électrique s'additionne à l'énergie thermique et par conséquent si la température d'électrolyse est trop élevée, on dépasse l'énergie d'ionisation et par conséquent le métal commence à cristalliser.

Ceci explique l'influence de la température observée dans les expériences: une élévation de la température d'électrolyse est néfaste pour le degré de chargement du support en métal amorphe et à partir de 80°C il devient absolument impossible d'en obtenir encore. La température de la cristallisation est donc comprise entre 70 et 80°C , valeur qui est supérieure d'une dizaine de degrés à celle donnée par Kramer pour le Ni, soit 63°C .

Par contre, si le métal amorphe obtenu par électrolyse à froid est ensuite chauffé, les énergies ne sont plus appliquées simultanément mais bien l'une après l'autre. Par conséquent, l'énergie thermique agissant seule, devra être beaucoup plus élevée pour dépasser l'énergie d'ionisation, ce qui explique que dans ce cas, le métal ne cristallise qu'à 180°C .

Cette température de transition a été trouvée également pour le Ni amorphe par Sawada et Obashi (12).

4) influence de la dimension des particules:

L'absence de ferromagnétisme d'un métal dépend de la dimension des grains formés et de l'épaisseur des dépôts.

Bloch (13) a montré que des réseaux à deux dimensions ne sont pas ferromagnétiques, alors qu'un réseau à trois dimensions l'est si les grains sont suffisamment épais. Par conséquent les propriétés magnétiques d'un échantillon varient avec la dimension des grains et montrent une transition du ferromagnétisme pour les gros grains au paramagnétisme pour les grains suffisamment fins.

En effet pour un groupe d'atomes trop peu important, les forces de couplage électronique deviennent insuffisantes pour s'opposer à l'agitation thermique et le métal est paramagnétique. L'on peut par conséquent admettre qu'une diminution de la dimension des grains conduit à un abaissement du point de Curie qui peut dans le cas d'un métal paramagnétique devenir inférieur à la température ordinaire (6).

Ainsi Michel (14) a montré que la réduction lente de dépôts de Ni sur silice peut fournir du Ni qui est ferromagnétique mais qui possède plusieurs points de Curie. Il l'attribue à une cristallisation imparfaite du Ni en particules de dimensions variables.

La détermination des dimensions minimums des particules ferromagnétiques a été rendue possible par l'étude de films métalliques fins formés par évaporation.

Par calcul, Klein et Smith (15) ont ainsi démontré que des diminutions importantes de magnétisation apparaissent pour des films ayant moins de 60 couches d'épaisseur.

D'après Reincke (16), pour des films de Fe, la magnétisation commence à décroître à une épaisseur de 125 Å et disparaît à 11 Å. De même pour König (17), la dimension minimum ferromagnétique pour le fer est comprise entre 10 et 12 Å de côté.

D'après Knappwost (18), la dimension minimum des particules ferromagnétiques de Co est de 11,4 Å de côté.

Crittenden et Hoffman (19) donnent des épaisseurs de films de Ni ainsi que les températures de Curie correspondantes:

20 Å et 250°K

39 Å et 400°K

139 Å et 550°K.

Nous avons observé dans nos expériences que du métal amorphe obtenu à la température ordinaire, devenait ferromagnétique à - 78°C, soit 195°K. Il faut donc admettre que la dimension des grains obtenus doit être voisine de 20 Å de côté.

Si l'on chauffe les grains, l'action simultanée des forces d'attraction entre atomes et de l'agitation thermique provoque la formation de points qui se développent d'autant plus rapidement que la température est plus élevée (20).

Le pont ne devient ferromagnétique qu'à partir d'une certaine dimension de l'ordre d'une dizaine d'Å probablement; il constitue alors un élément de ce que l'on appelle une paroi de Bloch où s'effectue progressivement le passage de la direction d'aimantation du grain A à celle du grain B. Entre les grains de forme irrégulière se forment ainsi plusieurs ponts qui déterminent dans les parois plusieurs cavités séparées par des distances de

l'ordre de 10° Å et qui tendent progressivement à disparaître.

Les grains deviennent alors ce que l'on appelle des domaines magnétiques. Dans chaque domaine, l'aimantation a des directions différentes; à l'état désaimanté, le moment résultant est nul.

La dimension d'un domaine n'est pas un paramètre caractéristique d'une substance donnée ferromagnétique. Il varie avec la forme de l'échantillon ainsi que sous l'action de champs magnétiques extérieurs. La dimension est une conséquence de la condition d'énergie minimum qui doit être exigée pour une configuration stable.

Lorsqu'on applique un champ extérieur, il se produit d'abord un déplacement des parois de Bloch, ce qui correspond à un changement de volume d'un domaine magnétisé dans une direction favorable par rapport à ses voisins. Si le champ devient plus intense, il se produit une rotation du domaine entier, c'est-à-dire en fait un changement de la direction de magnétisation du domaine dans le sens d'application du champ.

Les cavités tendent à s'opposer au déplacement des parois de Bloch. Lorsque le champ magnétique appliqué devient très intense, toutes les directions d'aimantations des différents domaines deviennent parallèles au champ et le cristal est saturé: il se comporte alors comme un domaine unique.

Le réseau normal du Ni métal est le réseau cubique.

D'après certains auteurs, tels que Colombani (12), LeClerc et Michel (21), Bredig et Allolio (22), il existe une autre variété qui est hexagonale et non ferromagnétique. Elle est intermédiaire entre la forme amorphe et la forme cubique. La transformation de la variété hexagonale en variété cubique se fait avec absorption de chaleur.

D'Après Forrer (23), pour qu'une substance soit ferromagnétique, il faut non seulement un réseau cristallin comportant une certaine distribution des

atomes autour de l'atome considéré mais également certaines distances mutuelles dites magnétiquement efficaces.

Ainsi pour le Ni, la distance suivant la diagonale de la face du cube est $d = 2,49 \text{ \AA}$. Si comme dans Ni_3C , on augmente par introduction d'atomes de C la distance jusqu'à $2,65 \text{ \AA}$, le corps devient hexagonal et paramagnétique. Le voisin de deuxième ordre est alors situé sur l'arête du cube à la distance $e = 2,49 \sqrt{2} = 3,52 \text{ \AA}$. Une action à une telle distance doit être tout à fait négligeable et le ferromagnétisme du Ni peut donc être attribué exclusivement à une interaction à la plus courte distance. On ne considère donc comme magnétiquement efficaces que les distances comprises entre d et $d\sqrt{2}$.

a) pour le Ni:

$d_f = 2,497$ ce qui correspond au réseau cubique.

$d_p = 2,684$ hexagonal.

La limite entre distances ferromagnétiques et paramagnétiques est d'environ $2,57 \text{ \AA}$.

b) pour le Co:

$d_f = 2,51$

$d_p = 2,59$

La limite des distances est d'environ $2,56 \text{ \AA}$.

En général il y a entre les zones une bande non occupée d'une largeur de $0,01 \text{ \AA}$ environ.

Les paramètres utilisés pour le Ni hexagonal varient d'après les auteurs. Dans les diagrammes de rayons X de nos électrolyses, il n'a été possible en aucun cas de l'identifier avec certitude.

5) Influence de l'hydrogène:

Il y a encore un phénomène qui s'oppose à l'augmentation du magnétisme des particules lors de l'électrolyse. En effet les atomes d'hydrogène formés à la cathode peuvent être adsorbés par le métal en réduisant sa susceptibilité magnétique.

Certains auteurs (6) (24) ont observé des diminutions de magnétisation pouvant atteindre 20% simplement en faisant passer de l'hydrogène sur un échantillon à la température ordinaire. Cet effet est réversible et l'hydrogène peut être à nouveau éliminé par chauffage modéré dans le vide. On peut en donner l'explication suivante; le gaz adsorbé réagit avec le métal en lui fournissant des électrons qui ont tendance à combler le niveau 3d en s'ajoutant aux autres électrons libérés lors de l'ionisation, et ainsi à diminuer le magnétisme.

Une grosse particule de Ni a un rapport de la surface à la masse si peu élevé que même une couche complète d'hydrogène adsorbé ne peut fournir suffisamment d'électrons pour provoquer un changement perceptible dans la densité de la bande d des électrons. Mais une particule fine, contenant seulement quelques atomes de Ni, peut subir une modification importante du moment magnétique.

On pense que la liaison métal-hydrogène a le caractère d'une liaison covalente.

Suhrmann (25) a montré que ainsi qu'on pouvait s'y attendre, l'addition d'hydrogène avait comme effet d'augmenter la conductivité électrique par suite de l'augmentation de la concentration électronique dans la bande de conductivité.

6) influence du pH:

Le pH d'équilibre de l'électrolyse est compris entre 5,5 et 6. A un pH inférieur à 3, le métal amorphe et même le sulfure se redissolvent tandis qu'à 6,5, on observe la précipitation des hydroxydes.

IV Elimination du soufre du support:

Plusieurs méthodes en vue d'éliminer le S du support de sulfure et d'obtenir ainsi le métal amorphe seul ont été essayées:

1) réduction par l'hydrogène: elle ne s'effectue qu'à 350°C, c'est-à-dire à une température beaucoup plus élevée que celle où se produit la cristallisation.

2) oxydation sous pression d'oxygène (25):

a) un dépôt de Ni amorphe sur NiS avec un rapport Ni/S = 5 a été soumis à l'oxydation à 60°C sous 2 atmosphères pendant 4 h. Le rapport Ni/S est ainsi devenu égal à 6,5.

b) un dépôt de Ni sur CuS correspondant à la formule $\text{CuS} \cdot 3 \text{Ni}$ fut soumis à l'action de O_2 à 75°C sous 2 atmosphères pendant 3 h. Après traitement, la quantité de S avait été réduite au quart mais le métal était totalement oxydé.

3) Remplacement lors de l'électrolyse du support de sulfure α par un autre de sulfure cristallin Ni_3S_2 servant en même temps de cathode.

Le Ni_3S_2 a été préparé par chauffage sous atmosphère d'azote à la température de 600°C pendant $\frac{1}{2}$ h. d'un mélange de Ni et de S en proportions convenables. On obtient ainsi un lingot assez solide dont la résistivité élec-

trique est de l'ordre de celle d'un filament de carbone, soit seulement de $0,003 \Omega / \text{cm.} / \text{cm}^2$. Un tel lingot peut donc être aisément employé comme cathode.

De nombreux essais ont été effectués en diminuant chaque fois l'intensité du courant avant de pouvoir obtenir un métal qui ne soit pas ferromagnétique.

En effet à forte densité de courant, les grains déposés restant adhérer à la cathode, grossissent trop rapidement et l'état amorphe ne peut être observé.

Par contre quelques milligrammes de métal amorphe ont pu être obtenus en utilisant un courant électrique d'environ 10 A/m^2 . Dès que la cathode avait pris un aspect franchement noir, le courant était coupé et la cathode grattée de façon à recueillir le métal déposé et à éviter la cristallisation. Ensuite la cathode était remplacée et on reprenait l'électrolyse. L'inconvénient du procédé réside dans les faibles quantités de métal amorphe obtenu pour des temps extrêmement longs.

Chap. II : Electrolyse en présence d'arséniures:

On a essayé de remplacer les sulfures par des arséniures avec lesquels on pouvait s'attendre à un mécanisme réactionnel identique.

Un arséniure naturel très connu est la smaltine, minerai d'origine marocaine. Il s'agit d'un diarséniure mixte de Co et de Fe dans lequel une petite partie du Co peut être remplacée par du Ni et une petite partie de l'As par du S. Elle contient en outre un certain nombre d'impuretés qui constituent la gangue rocheuse.

Comme il s'agit d'un minerai hétérogène, les différents échantillons utilisés avaient des compositions qui n'étaient malheureusement pas identiques et qui sont résumées dans le tableau suivant où sont portés les pourcentages en poids:

	n° 1	n° 4	n° 5
As	52,50	48,93	29,95
Ni	1,18	0,97	1,61
Co	11,40	9,51	9,30
Fe	9,04	6,39	7,70
S	1,00	1,20	11,43

Les échantillons n° 1 et n° 4 ainsi que d'autres qui n'ont pas été utilisés ont une composition très voisine. Ils sont caractérisés principalement par une teneur en As voisine de 50%, un rapport Co/Fe proche de 1, un rapport Ni/Co de 0,1 et une teneur en S de 1%. Ils peuvent être représentés approximativement par la formule globale CoFeAs_4 .

Dans la smaltine n° 5, une forte partie de l'As a été remplacée par du S et d'autre part la teneur en Ni est plus élevée.

Méthode de travail.

Dans l'ensemble, l'appareillage utilisé est le même que celui employé pour l'électrolyse en présence de sulfures. Le Fe est dosé par colorimétrie sous forme de salicylate, l'As par gravimétrie sous forme d'arséniate d'argent Ag_3AsO_4 en utilisant AgNO_3 comme réactif de précipitation. Le Ni et le Co sont dosés comme précédemment.

Les smaltines subissent un traitement préalable par HCl 0,6 N à l'ébullition pendant 1 h. de façon à éliminer une partie de la gangue.

I. Electrolyse à froid:

1) Arséniures synthétiques:

Différents arséniures ont été préparés par chauffage sous vide des éléments (As + métal). En solution de Ni^{++} pur, le potentiel passe rapidement de 700 à 850 mV, valeur caractéristique du dépôt de Ni cristallin, et reste ensuite constant. Effectivement le Ni se dépose à l'état cristallin à la cathode.

2) Smaltine n° 4.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec les arséniures synthétiques.

3) Smaltine n°1.

Avec une densité de courant de 75 A/m^2 , l'électrolyse en solution de Ni^{++} de 30 gr/l. fut conduite de manière à déposer 4 Ni par molécule de smaltine. Le potentiel en 1 h. monte de 650 à 750 mV et reste ensuite constant à cette valeur. Le produit obtenu est ferromagnétique. L'analyse aux rayons X indique que le Ni ne se dépose pas à l'état amorphe mais semble plutôt pénétrer à l'intérieur du réseau de la smaltine dans une première étape correspondant à l'accroissement du potentiel. Dans une seconde étape, il se dépose à l'état cristallin sur la smaltine à une valeur constante du potentiel. Il semble donc impossible d'obtenir du métal amorphe en utilisant les arséniures cristallins comme support d'électrolyse.

II. Electrolyse à chaud:

Les résultats d'obtention du métal amorphe s'étant montrés négatifs par électrolyse à froid, on a étudié les propriétés dénickelantes de la smaltine.

Il avait été constaté (27) en effet que dans une solution nickelo-cobaltifère à chaud, le fer cimente sélectivement le nickel en présence de smaltine. Il a été essayé de remplacer dans ce procédé de dénickelage le métal de cémentation, le fer, par une cathode en montage électrolytique et d'étudier ainsi le mécanisme et les causes de l'activité dénickelante.

A. Smaltines naturelles:

Les premiers essais ont été effectués par Coemans (28) en 1957 en utilisant de la smaltine n° 1, fraîchement broyée à 200 mesh, traitée par HCl 0,5 N et soumise à l'électrolyse à une température de 80-85° C. Le potentiel cathodique d'une solution 10 Ni⁺⁺/ 100 Co⁺⁺ avec en suspension 30 gr/l. de smaltine est donné dans la figure 4. La courbe 1 est celle obtenue après 10 minutes d'électrolyse à 50 A/m², la courbe 2 après 90 minutes dans les mêmes conditions.

La variation du potentiel en fonction du temps est représentée dans la figure 5 pour une densité de courant de 75 A/m², des quantités de smaltine de 25 gr/l. pour les solutions de Ni et de Co purs et de 30 gr/l. pour la solution 10 Ni/100 Co ainsi qu'une température de 85° C.

Un dénichelage important est obtenu mais son efficacité dépend sensiblement de la température, comme le montrent les résultats suivants obtenus après 40 minutes d'électrolyse avec une densité de courant de 75 A/m².

Température	$Q_{Me} / Q_{Ni^{++}}$	Evolution de la solution
77° C	1,2	10/100 → 1,8/100
87° C	1,2	10/100 → 0,1/100

Dans la deuxième colonne, Q_{Me} représente la quantité totale de métal déposé théoriquement, calculée sur la base d'un rendement de courant de 100%.

$Q_{Ni^{++}}$ est la quantité initiale de Ni en solution.

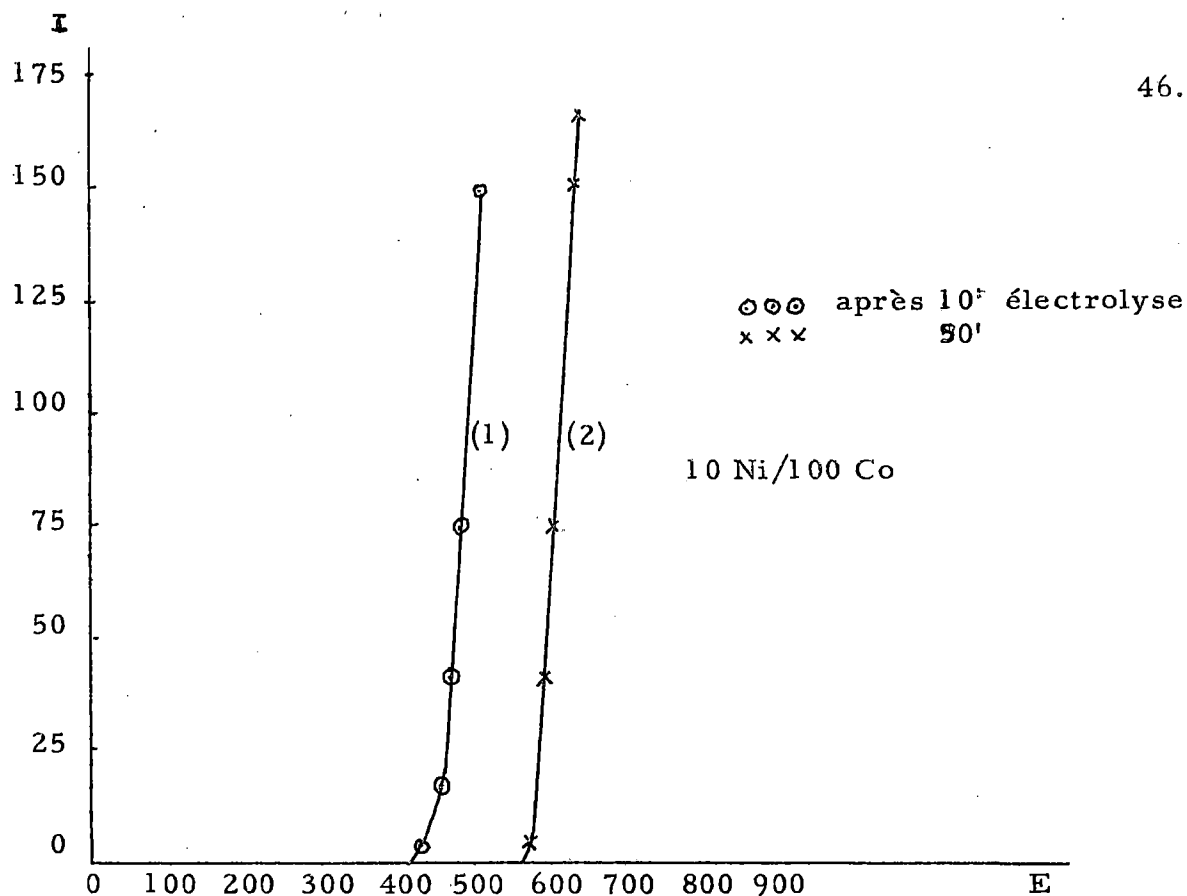


Fig. 4

Variation de l'intensité en fonction du potentiel

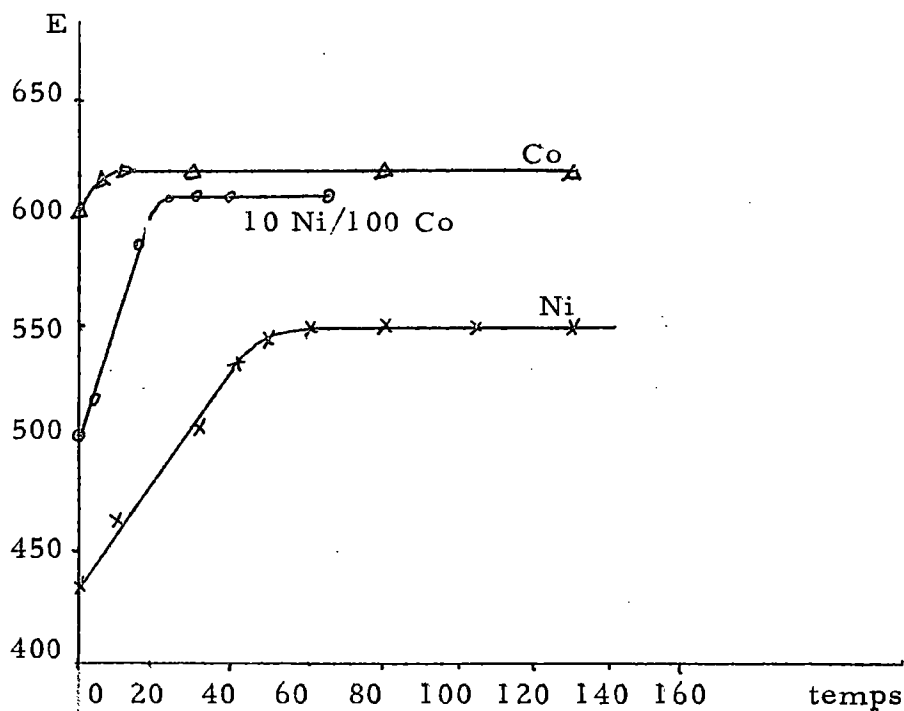


Fig. 5

Evolution du potentiel pour la smaltine n° 1 fraîchement broyée

Par conséquent plus la valeur de ce rapport est élevée, plus la durée de l'électrolyse aura été grande.

On voit donc que la smaltine présente une activité particulièrement élevée vers la température de 85-90° C qui a été utilisée dans les expériences ultérieures.

Charlier (29) a montré par étude aux rayons x que la smaltine n°1 est constituée principalement de Co As_2 cubique, de FeAs_2 orthorhombique et d'un composé mixte qui correspond à la formule $(\text{Co Fe}) \text{As}_2$.

Après environ une année, les essais de Coemans ont été repris mais les résultats furent fortement différents, ainsi que le montre le tableau suivant:

Traitement préalable		Q _{Me} / Q Ni ⁺⁺	Evolution de la solution
Concentr. HCl	Durée		
0,6 N	1 h.	2	10/100 → 7/100
2 N	3 h.	2	10/100 → 5,5/100
6 N	1 h.	1,33	10/100 → 1/100

Simultanément les valeurs du potentiel montrent une dépolarisation moindre, ce qui explique l'activité inférieure (figure 6). Les valeurs du dépôt palier du potentiel sont données dans le tableau suivant:

Solution	Smaltine fraîche	smaltine vieillie
Ni^{++}	550	610
$10\text{Ni}^{++}/100\text{Co}^{++}$	610	650
Co^{++}	620	690

Le diagramme des rayons X ne montre aucune variation notable par rapport à celui de la smaltine fraîche.

Il semble que l'on doive admettre que les différences constatées peuvent être attribuées à une oxydation superficielle de la smaltine broyée, insuffisante cependant pour apparaître aux rayons X. L'oxyde formé est seulement lentement attaquable par HCl et diminue donc fortement l'activité au dénichelage.

On a alors essayé de nouveaux échantillons de smaltines, celles-ci fraîchement broyées, mais de compositions chimiques différentes.

La smaltine n° 4 fournit un dénichelage passant de 10 Ni/100 Co à 5 Ni/100Co pour un rapport $Q_{Me} / Q_{Ni^{++}}$ égal à 2. Son diagramme aux rayons X montre principalement les raies de $CoAs_2$ cubique, de $FeAs_2$ orthorhombique mais est caractérisé par l'absence de raies correspondant au composé $(CoFe)As_2$. Une augmentation de la concentration d'HCl ou de la durée de l'attaque lors du traitement acide préliminaire n'a montré aucune augmentation sensible de l'activité au dénichelage. Quant à la smaltine n° 5, le dénichelage avec un rapport $Q_{Me} / Q_{Ni^{++}}$ égal à 2, a permis de passer d'une solution 10 Ni/ 100Co à une de 3,25 Ni/100 Co. Son diagramme aux rayons X est assez semblable à celui de la smaltine n° 4 mais avec une plus forte proportion de raies dues à des constituants étrangers de la gangue rocheuse qui ne disparaissent pas après le traitement par HCl. L'évolution du potentiel en fonction du temps pour les smaltines n°s 4 et 5 est donnée dans la figure 7 et y est comparée avec celle caractéristique de la smaltine n° 1 vieillie. Si les valeurs initiales du potentiel lors de l'électrolyse diffèrent pour les smaltines n° 1 et n° 4, après environ 50 minutes les deux courbes se rejoignent puis se confondent, ce qui est bien en accord avec leurs valeurs voisines

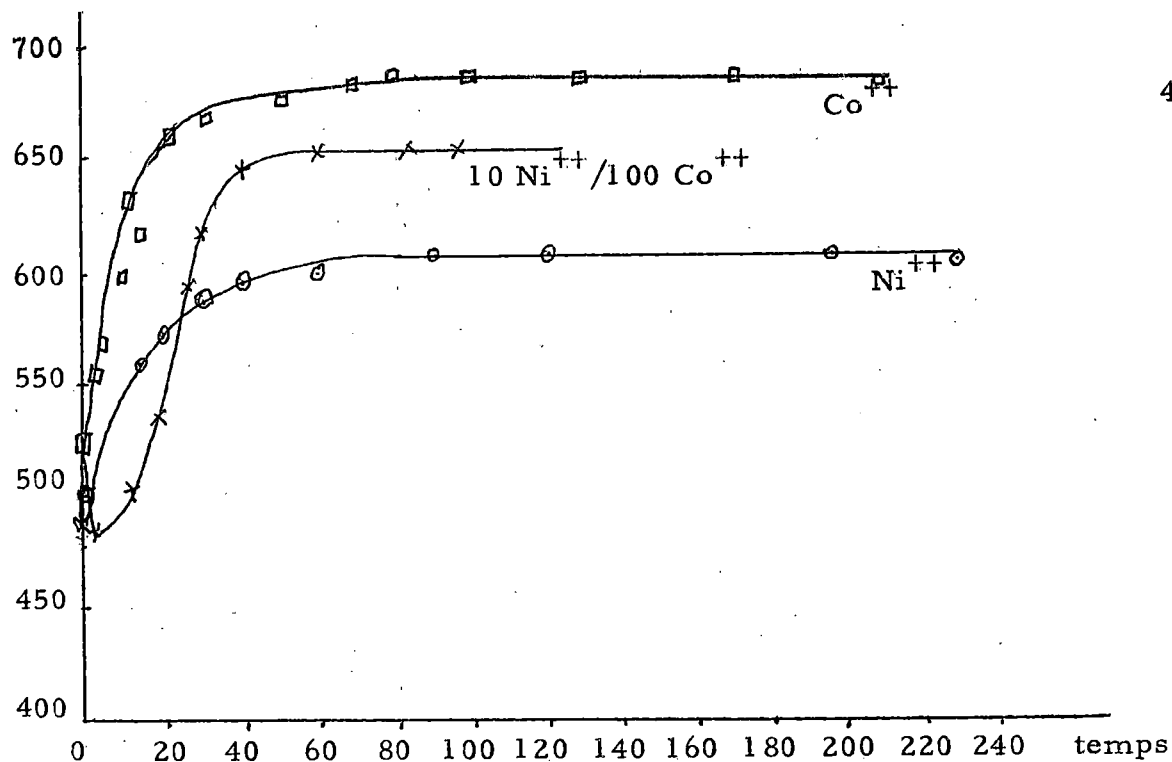


Fig. 6

Evolution du potentiel pour la Smaltine n° 1 vieillie.

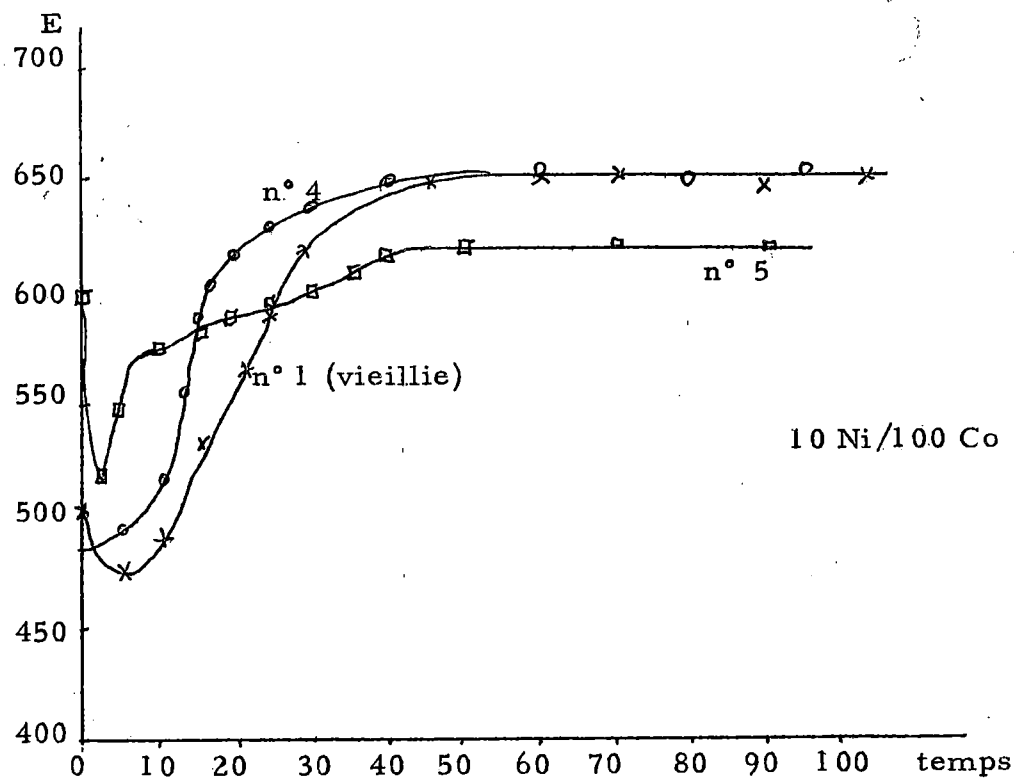


Fig. 7

Evolution du potentiel pour différentes smaltines

pour le dénicketage.

Par contre, la smaltine n° 5 qui dénickete un peu mieux que la n° 4 a également une plus forte dépolarisation stationnaire, les valeurs respectives étant de 620 et de 650 mV.

Enfin la smaltine n° 1 fraîchement broyée, qui fournit un excellent dénicketage, possède un potentiel encore plus faible: 610 mV.

Il est possible que le fait que pour la smaltine n°4 le métal se dépose au même potentiel que celui de la smaltine n° 1, doit être attribué également à une oxydation de la smaltine n° 4. En vue de déterminer le mécanisme de l'électrolyse, celle-ci a été effectuée en solution pure de l'un et de l'autre métal et le dépôt formé a été étudié par analyse aux rayons X, par les propriétés magnétiques et par dosage chimique.

La smaltine utilisée est la n° 1 vieillie après décapage maximum.

1° électrolyse en solution de Ni^{++} pur:

Les résultats sont présentés en attribuant à la smaltine la formule $CoFeAs_4$.

Si l'on dépose un atome de Ni par molécule de smaltine, le produit obtenu présente une valeur de la susceptibilité par unité de masse, mesurée par la balance de Gouy, pour un champ infini, égale à $0,82 \cdot 10^{-6}$.

En continuant l'électrolyse jusqu'à déposer 1,5 Ni pour une smaltine, on obtient encore toujours une poudre homogène paramagnétique.

Par contre si l'on dépose 6 Ni pour une smaltine, on obtient un mélange de deux poudres qui peuvent être séparées par voie magnétique:

1) une poudre grise d'aspect semblable à celui de la smaltine et paramagnétique. Le dosage chimique fournit un rapport $Ni/Co = 1,5$.

2) Une autre constituée de grains gris brillants d'aspect métallique et ferromagnétiques. Le dosage donne un rapport $\text{Ni/Co} = 5,6$. La valeur relativement faible de celui-ci doit sans doute être attribuée à une séparation magnétique imparfaite; car s'il est aisé d'obtenir un produit paramagnétique pur, il est par contre extrêmement difficile et long d'obtenir un produit ferromagnétique pur par cette méthode, car celui-ci entraîne toujours avec lui des traces de paramagnétiques. De même en raison de cette séparation incomplète, l'analyse aux rayons X de cette deuxième poudre montre faiblement les raies de la smaltine, mais on y trouve en outre celles du Ni métallique. Par contre le diagramme des rayons X de la première poudre ne montre pas de raies de Ni métal, mais bien celles de la smaltine légèrement atténuées et augmentées de celles d'un arséniure Ni_3As_2 .

De plus l'analyse de la solution d'électrolyse montre que celle-ci s'est enrichie en Fe^{++} et en Co^{++} .

Par conséquent on peut admettre que lors d'une électrolyse en solution de Ni^{++} pur, les phénomènes en présence d'une suspension de smaltine sont semblables à ceux qui se produisent dans le cas d'une suspension de NiS et que de même on a deux étapes successives:

1) étape A: il se produit une décomposition partielle du FeAs_2 et du CoAs_2 présents dans la smaltine, le Fe et le Co passant en solution.

Le Ni déposé se combine pour former Ni_3As_2 .

2) étape B: dans la suite, le Ni se dépose à l'état métallique sur la smaltine.

Il faut noter que la succession de ces deux phases apparaît également

dans l'évolution du potentiel en fonction du temps. La phase A correspond à une variation rapide de potentiel, tandis que dans la phase B celui-ci reste à une valeur constante.

2) électrolyse en solution de Co^{++} pure:

Si on dépose un Co pour une smaltine, on obtient une poudre homogène paramagnétique.

Par contre en déposant 3 Co pour une smaltine, on obtient un mélange de deux constituants paramagnétiques, dont la séparation peut être effectuée chimiquement. On trouve:

1) un produit brun-noir soluble dans HCl 0,5 N qui contient moins de 1% de Ni et fournit les rapports atomiques $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}} = 30$ et $\frac{\text{Co}}{\text{As}} = 3$. Il ne représente que 3 à 4 % de l'ensemble et peut donc être négligé.

2) un produit formé de grains gris brillants et qui est insoluble dans HCl 0,5 N. Le dosage chimique donne la formule de la smaltine avec un excès de Co: le rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}}$ est de 3.

Si on dépose davantage, 7 Co ou même 10 Co pour une smaltine, on n'obtient plus qu'une seule poudre paramagnétique dans la suspension mais en outre on trouve un dépôt ferromagnétique important à la cathode.

Le dépôt est facilement soluble dans un acide tandis que la poudre n'est dissoute que par HNO_3 bouillant en laissant un faible résidu de silicates.

La poudre donne un rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Fe}} = 3$ tandis que le dépôt est constitué presque exclusivement de Co métal.

Les phénomènes de dépôt du Co par électrolyse peuvent être interprétés de la manière suivante:

il se produit d'abord une étape assez semblable à l'étape A du Ni, c'est à-dire une décomposition de CoAs_2 et de FeAs_2 tandis que le Co déposé forme un arséniure du type CoAs qui n'a cependant pu être mis en évidence aux rayons X. Sa réalité **peut néanmoins** être montrée à nouveau par l'enrichissement de la solution d'électrolyse en Fe^{++} . Ensuite le Co va se déposer à l'état métallique à la cathode.

B. Arséniures synthétiques:

En vue de déterminer les causes principales de l'activité dénickelante, des arséniures synthétiques ont été préparés par chauffage sous vide durant 8 h. dans des tubes en quartz scellés, de métaux et autres éléments en poudre très fine (Co, Fe, Ni, As, S) mis en présence en quantités stoechiométriques selon la formule de l'arséniure que l'on veut obtenir. L'identité des produits obtenus a été contrôlée par examen aux rayons X. Ensuite le pouvoir dénickelant de ces arséniures a été essayé dans les mêmes conditions que pour les smaltines naturelles.

Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau suivant pour une densité de courant de 75 A/m^2 , une température de 85° C , une concentration initiale de la solution de 10 Ni/100 Co et celle de l'arséniure de 25 gr/l:

Arséniure	Température du chauffage	$Q_{\text{Me}} / Q_{\text{Ni}^{++}}$	Solution finale
CoAs_2	650° C	1,75	5/100
FeAs_2	650° C	1,5	3/100
$\text{CoAs}_2 + \text{FeAs}_2$		1,67	5/100
CoAs	700° C	1,75	7/100

La préparation du FeAs_2 présente des difficultés: à la température où la synthèse a été essayée, une partie de l'As se rassemble comme métal libre en une phase séparée sous forme de petits blocs brillants. Il est donc nécessaire de prévoir au départ un excès d'As.

Pour le troisième essai, du CoAs_2 a été mélangé mécaniquement avec du FeAs_2 , ce qui donne un diagramme identique à celui de la smaltine n°4. Le mélange soumis à l'électrolyse fournit le même dénichelage que celle-ci.

Dans tous les essais, le potentiel reste constant à la valeur de 700mV et aucun n'a réalisé de dénichelage satisfaisant.

De nombreuses préparations de CoFeAs_4 ont été effectuées ensuite et les produits essayés au point de vue de l'activité au dénichelage. Les résultats furent extrêmement variables comme le montre le tableau suivant:

Essais	Formule	Température du chauffage	$Q_{\text{Me}_4} / Q_{\text{Ni}^{++}}$	Solution finale
1	CoFeAs_4	650° C	1,75	5/100
2	"	650	1,5	0,3/100
3	"	650	1,5	1,1/100
4	"	650	1,5	1/100
5	"	700	1,67	0,07/100
6	"	700	1,33	6,5/100
7	$\text{CoFeAs}_4 + 0,1\text{Ni}$	700	2,00	0,25/100
8	"	700	1,67	7,8/100
9	$\text{CoFeAs}_4 \begin{smallmatrix} 0,1\text{Ni} \\ 0,1\text{S} \end{smallmatrix}$	650	1,67	5,6/100
10	$\text{CoFeAs}_4 \begin{smallmatrix} 0,1 \\ \text{Ni} \end{smallmatrix}$		1,33	7/100
11	CoFeAs_4		1,33	0,4/100

Les deux dernières synthèses ont été préparées d'une manière assez particulière:

pour l'essai n° 10, du CoFeAs_4 et du NiAs ont été formés séparément par chauffage à 700°C pendant 8 h. Ensuite ces produits ont été mélangés de manière à obtenir la formule stoechiométrique CoFeAs_4 . 0,1 Ni et chauffés à 400°C pendant 3 h.

Dans l'essai n° 11, du CoAs_2 et du FeAs_2 préparés séparément sont ensuite mélangés et chauffés à 700°C pendant 8 h.

Interprétation:

Une première conclusion s'impose immédiatement: le Ni et le S ne jouent aucun rôle dans le dénichelage. L'essai 10 avait ainsi été effectué dans le but de vérifier s'il n'était pas nécessaire que des monoarséniures soient présents en petite quantité, comme germes sur lesquels débiterait l'accroissement de la phase nouvelle.

Comme dans les autres essais les arséniures obtenus présentaient la même formule chimique globale, il est évident que les différences constatées dans l'activité dénichelante doivent être attribuées à la structure cristallographique. C'est pourquoi ces échantillons ont été étudiés aux rayons X (29)

- a) L'essai n° 2 présente un diagramme approximativement identique à celui de la smaltine n° 1 et contient par conséquent le composé mixte $(\text{CoFe})\text{As}_2$. Il est donc normal que le dénichelage obtenu soit du même ordre de grandeur que celui de la smaltine n° 1 fraîchement broyée.
- b) Les synthèses 1,3 et 4 n'ont pas été examinées aux rayons X.
- c) Les synthèses actives 5,7 et 11 sont constituées:

1° d'un réseau cubique centré identique à celui du CoAs_2 cubique.

2° d'un réseau orthorhombique identique à celui du FeAs_2 mais en quantité plus faible que le CoAs_2 .

3° de deux raies non identifiées à 2,103 et 1,488. Elles sont toujours très faibles.

On ne peut affirmer avec certitude que l'on a affaire effectivement à du CoAs_2 ou du FeAs_2 . En effet en raison de leurs propriétés chimiques et de leur rayon atomique fort voisins, le Fe et le Co forment facilement des solutions substitutives du type $(\text{CoFe})\text{As}_2$ cubique.

ou $(\text{FeCo})\text{As}_2$ orthorhombique.

Après dénichelage, l'intensité des raies de FeAs_2 diminue fortement, tandis que les deux raies non identifiées disparaissent.

d) Les synthèses inactives 6,8,9 et 10 montrent aux rayons X:

1° le même réseau de CoAs_2 cubique.

2° le même réseau de FeAs_2 orthorhombique et dans la même proportion que le CoAs_2 .

3° les raies 2,103 et 1,488 sont absentes.

Après électrolyse, les diagrammes ne montrent aucun affaiblissement de l'intensité des raies.

Les principales données structurales des arséniures synthétiques peuvent être résumées dans le tableau suivant:

	synthèses inactives	synthèses actives
avant dénichelage	CoAs_2 important FeAs_2 "	CoAs_2 important FeAs_2 moyen 2,103 et 1,488 faibles
après dénichelage	CoAs_2 important FeAs_2 "	CoAs_2 important FeAs_2 très faible

Conclusion:

Les principales caractéristiques de structures des produits naturels et synthétiques avant dénickelage peuvent être résumées dans le tableau suivant:

	inactifs	actifs
synthétiques	CoAs ₂ important	CoAs ₂ important
	FeAs ₂ "	FeAs ₂ moyen
		2,103 et 1,488 faibles
naturels	CoAs ₂ important	CoAs ₂ important
	FeAs ₂ "	FeAs ₂ faible
		(CoFe)As ₂ moyen

Dans les produits inactifs, le fer se trouve entièrement sous forme de FeAs₂.

Dans les produits actifs, il n'est qu'en partie sous cette forme car le rapport FeAs₂/CoAs₂ est plus faible que dans les produits inactifs. Le Fe restant doit se trouver:

- 1) dans le troisième constituant arsénié: (CoFe)As₂, 2,103, 1,488
- 2) ou dissous dans CoAs₂
- 3) ou sous ces deux formes simultanément.

Par conséquent, la préparation et l'étude des arséniures permettent de dégager les conclusions suivantes:

- 1) pour être active au dénickelage, il faut d'abord que la synthèse réponde à la formule stoechiométrique CoFeAs₄.

2) l'examen aux rayons X permet de prévoir si le produit sera actif. Pour cela, il faut que l'arséniure satisfasse à l'une des conditions suivantes:

a) montrer les raies du composé $(\text{CoFe})\text{As}_2$.

b) montrer les raies non identifiées 2,103 et 1,488.

3) le dénickelage doit être attribué à la formation sélective de l'arséniure de nickel Ni_3As_2 .

Bibliographie.

- 1) KRAMER J.: Zeit Phys., 106,675-691, 1937.
- 2) COLOMBANI A.: Mém. Sc. Phys., 58;1954.
- 3) PRACHE: Structures granulaires ferromagnétiques. Dunod, Paris (1957)
- 4) WEISS P.: Journ. Phys., septembre 1907.
- 5) HEISENBERG W.: Zeit. Phys., 49, 1928.
- 6) SLATER J.C.: Phys. Rev., 36,57,1930.
- 7) SELWOOD P.W.: Magnetochemistry, Interscience Publishers,N.Y, London (1956). Chem?Rev., 38,1,1946.
- 8) SUCKSMITH W.: Phil. Mag., 8,158;1929.
- 9) FRENCH and HARRISON: Journ. Chem. Soc., 2538,1953.
- 10) BOMANS M.: De Selektieve Elektrochemische Sulfuratie van Nikkel
Doctoraatsproefschrift (1957)
- 11) MEUNIER F, MEUNIER L et VANDERPOORTEN H:
Ind. Chim. Belge, XX,II, 494-499 (1954)
- 12) SAWADA M and OBASHI M.: Journ. Phys. Soc. Japan, 10,459-463 (1955)
- 13) BLOCH: Zeit. Phys., 74,295,1932.
- 14) MICHEL A.: Ann. Chim.8,317, 1937.
- 15) KLEIN J; and SMITH S.: Phys. Rev., 81,3,378 (1951)
- 16) REINCKE W.: Zeit. Phys., 137,2,1954.
- 17) KONIG H.: Naturwiss., 25,420,1937.
- 18) KNAPPWOST A.: Zeit. Phys. Chem., 12,30-46 (1957).
- 19) CRITTENDEN and HOFFMAN: Rev. Mod. Phys., 25,310,1953.
- 20) WEIL L.: Journ. Phys. et Radium, 12,437 (1951).

- 21) LE CLERC G. et MICHEL A.: C.R. Acad. Sc., 208, 1583, 1939.
- 22) BREDIG G. und ALLOLIO R.: Zeit. Phys. Chem., 126, 82; 1927.
- 23) FORRER R.: Ann. Phys., 605, 7, 1952.
- 24) LEE, SABATKA and SELWOOD: Journ. Amer. Chem. Soc., 79, 5391, 1957.
- 25) SUHRMANN R.: Zeit. Elektrochem., 56, 351, 1952.
- 26) JANSSEN P.: Sur la séparation hydrométallurgique du Ni et du Co.
Thèse de doctorat (1958)
- 27) Brevet français (1955) n° 692198.
- 28) COEMANS E.: Rapport non publié (1957)
- 29) CHARLIER H.: Activité dénickelante de la Smaltine et des Arséniures
de Cobalt et de Fer.
Mémoire de Licence (1958).

Table des matières

Introduction : I Caractères des métaux amorphes.	6.
II Notions sur le magnétisme.	8.
Chap. I: Electrolyse en présence de sulfures.	17.
I Obtention des métaux amorphes.	17.
II Résultats expérimentaux.	21.
III Interprétation.	31.
IV Elimination du soufre du support.	40.
Chap. II : Electrolyse en présence d'arséniures.	42.
I Electrolyse à froid.	43.
II Electrolyse à chaud:	44.
A. Smaltines naturelles.	45.
B. Arséniures synthétiques.	53.
Bibliographie.	59.
