

Obtention, Caractérisation et Principales Propriétés de l'Hydroxyméthylate de Nickel

S. LE BIHAN, J. GUENOT, ET M. FIGLARZ

Laboratoire de Chimie des solides de l'Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France, et Laboratoire de Chimie des solides pulvérulents de l'Université de Picardie, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France

Received April 22, 1975; in revised form July 7, 1975

By the action of methanol, in an autoclave at c2. 200°C, on a turbostratic hydrated nickel hydroxide, a new compound, nickel hydroxymethylate $\text{Ni}[(\text{OH})_{2/3}(\text{OCH}_3)_{1/3}]_2$ was obtained; this compound cannot be made with crystallized hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$. It must be pointed out that the reaction was not actually effected unless the turbostratic hydroxide contained some mobile water molecules.

X-ray study of the hydroxymethylate permitted a structural scheme of this compound to be tentatively advanced. The unit cell parameters are $a = 3.114 \pm 0.001 \text{ \AA}$ and $c = 22.41 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (hexagonal system). Its formation mechanism is discussed, taking electron microscopy investigation as a basis. Thermal decomposition and hydrolysis of the hydroxymethylate were investigated as well.

I. Introduction

Le présent travail concerne l'obtention d'un hydroxyméthylate de nickel par action du méthanol sur un hydroxyde de nickel lamellaire à organisation cristalline imparfaite et l'étude de certaines propriétés de ce nouveau composé. Il se situe dans le cadre plus général d'un travail relatif à la structure et aux propriétés de l'hydroxyde précité (1), dont une des caractéristiques essentielles est de contenir de l'eau en position interlamellaire.

Kubo et coll. (2) ont montré que le méthanol réagit sur l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour donner un composé de formule $\text{Mg}[(\text{OH})_{1.3}(\text{OCH}_3)_{0.7}]$ que l'on peut appeler hydroxyméthylate de magnésium. Par contre ces auteurs n'ont pas pu obtenir un tel composé dans le cas du nickel. Nous avons alors pensé que la présence d'eau interlamellaire dans l'hydroxyde de nickel était susceptible de modifier la réactivité chimique du composé et de permettre la formation d'un hydroxyméthylate. Nous exposons ici les résultats de cette étude.

II. Matériau de Départ et Méthodes Expérimentales

II.1. Préparation, Structure et Propriétés de l'Hydroxyde de Nickel Turbostratique

L'hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite, que nous utilisons comme matériau de départ, est préparé par action d'une solution normale d'ammoniac sur une solution molaire de nitrate de nickel (1).

Il se présente à l'examen en microscopie électronique, sous forme de voiles minces, froissés et enchevêtrés (3). Sa structure peut être décrite comme un empilement de feuillets bidimensionnels $\text{Ni}(\text{OH})_2$ parallèles, équidistants et désorientés les uns par rapport aux autres (4). C'est en raison de cette structure que nous avons appelé ce composé hydroxyde de nickel turbostratique en reprenant le qualificatif introduit par Biscoe et Warren (5). Les feuillets $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont séparés par une couche d'eau et il existe entre cette eau interlamellaire et les groupements hydroxyyles des feuillets un système de liaisons hydrogène qui confère à

l'ensemble une stabilité comparable à celle de l'hydroxyde cristallisé $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (6, 7).

La distance interlamellaire de l'hydroxyde de nickel turbostratique est de 8.5 Å contre 4.6 Å dans l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cette distance diminue et passe de 8.5 à 7 Å lorsque l'hydroxyde turbostratique est chauffé à 150°C, sans que sa structure générale soit modifiée par ailleurs. Cette diminution de la distance entre deux feuillets successifs correspond au départ d'une partie de l'eau intercalaire (7). Le système de liaisons hydrogène "OH des feuillets- H_2O intercalaire" reste préservé et la quantité d'eau intercalaire encore incluse entre les feuillets équivaut à une couche monomoléculaire. Si l'hydroxyde de nickel turbostratique ainsi traité est mis en présence d'eau il reprend son "eau intercalaire mobile" et retrouve la distance interlamellaire initiale. Nous verrons par la suite le rôle important joué par cette eau intercalaire mobile.

En ce qui concerne la texture, nous avons déterminé que les cristallites comportent en moyenne 5 à 6 feuillets d'un diamètre moyen d'une cinquantaine d'angströms.

II.2. Méthodes Expérimentales

II.2.A. Réaction avec le méthanol. La réaction entre l'hydroxyde de nickel turbostratique et le méthanol a été réalisée en autoclave (Autoclave Engineers, modèle 1 litre).

L'hydroxyde de nickel turbostratique est mis en suspension dans le méthanol (p.a. Merck); l'autoclave est alors purgé par un balayage d'argon. Au début de l'opération l'ensemble se trouve à 25°C sous la pression atmosphérique; il est ensuite porté à la température de réaction choisie.

Nous nous sommes limités à l'étude des phases solides, sans aucun examen des phases liquide et gazeuse.

Les phases solides obtenues ont été caractérisées à l'aide des techniques indiquées ci-après.

II.2.B. Diffraction des rayons X. Les études par diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à compteur CGR, fonctionnant avec la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cobalt ($\lambda = 1.78892$ Å).

La taille des cristallites a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer.

II.2.C. Absorption infrarouge. Les spectres d'absorption infrarouge obtenus après dispersion et pastillage des produits dans KBr ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 457 dans le domaine 4000-250 cm^{-1} .

II.2.D. Microscopie électronique. Les examens en microscopie et microdiffraction électroniques ont été réalisés à l'aide d'un appareil Sopenem 100 kV; toutes les observations ont été faites par transmission.

II.2.E. Analyse thermique différentielle. Nous avons utilisé un microanalyseur BDL-Mazières qui permet de travailler avec une prise d'essai d'une dizaine de milligrammes seulement. Nous avons travaillé sous air et sans balayage gazeux.

II.2.F. Analyse chimique. Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par combustion, l'azote par la méthode de Dumas et le nickel par absorption atomique.

III. Action du Méthanol sur L'Hydroxyde de Nickel Turbostratique; Obtention de l'Hydroxyméthylate de Nickel

L'action du méthanol sur l'hydroxyde de nickel turbostratique en autoclave et au voisinage de 200°C nous a permis d'obtenir au bout d'une vingtaine d'heures, un composé nouveau bien cristallisé: l'hydroxyméthylate de nickel de formule brute $\text{Ni}[(\text{OH})_{2/3}(\text{OCH}_3)_{1/3}]_2$. Avant de décrire les principales caractéristiques de ce composé nous allons étudier l'influence de divers facteurs sur la réaction.

III.1. Influence des Conditions de Réaction

III.1.A. Influence de l'eau mobile de l'hydroxyde de nickel turbostratique. Quand nous avons décrit le matériau de départ nous avons signalé qu'une partie de l'eau intercalaire était mobile et que son départ s'accompagnait uniquement d'une diminution de 8.5 Å à 7 Å de la distance interlamellaire de l'hydroxyde de nickel turbostratique.

Si l'on utilise cet hydroxyde de nickel turbostratique sans eau mobile, c'est-à-dire chauffé à 150°C avant sa mise en suspension dans le méthanol, la réaction est très difficile, voire impossible. En effet, nous avons chauffé

cet hydroxyde sans eau mobile pendant plusieurs heures dans le méthanol jusqu'à des températures voisines de 225°C sans observer la formation d'hydroxyméthylate. Il n'est pas possible de travailler à plus haute température car on observe alors la décomposition de l'hydroxyde turbostratique et la formation de nickel métallique.

Ce premier résultat montre le rôle primordial joué par l'eau mobile. Nous avons donc utilisé comme produit de départ un hydroxyde de nickel turbostratique contenant de l'eau intercalaire mobile.

III.1.B. Influence de la température de réaction. La suspension d'hydroxyde de nickel turbostratique dans le méthanol a été chauffée à différentes températures; cependant le domaine de températures dans lequel la réaction a lieu avec une vitesse notable reste assez étroit. En effet si l'hydroxyméthylate se forme sans difficulté à 195°C avec une durée totale de réaction de 24 heures, nous observons au-delà de 205°C la décomposition de l'hydroxyde turbostratique initial en nickel métallique.

Nous avons essayé de modifier le taux de remplacement des hydroxydes des feuillets par des groupements OCH_3 . Pour ce faire nous avons préparé l'hydroxyméthylate de nickel à 195°C et, sans le sortir de l'autoclave, nous avons chauffé la suspension jusqu'à 240°C par paliers successifs de 7 heures en moyenne. Ces essais n'ont pas permis d'observer de modification de la composition de l'hydroxyméthylate, le rapport OH/OCH_3 restant égal à 2.

III.1.C. Influence de la durée de la réaction. Nous avons indiqué que la réaction effectuée à 195°C dure environ 24 heures. Si l'on prélève un échantillon de la suspension au bout de 7 heures de traitement seulement, on constate que l'on est en présence d'un composé qui n'est ni l'hydroxyméthylate cristallisé, ni l'hydroxyde turbostratique initial. Ce composé donne un diagramme de diffraction des rayons X comportant des bandes hk et des raies $00.l$ comme l'hydroxyde turbostratique, mais les raies $00.l$ sont déplacées par rapport à celle du matériau de départ; en outre, elles sont plus étroites (Fig. 1).

On mesure pour ce composé à structure de type turbostratique une distance interlamellaire de 7.8 Å contre 8.5 Å pour l'hydro-

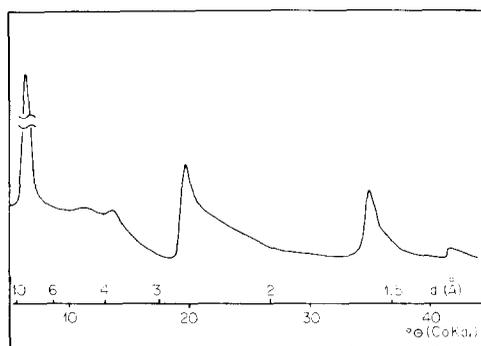


FIG. 1. Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyméthylate de nickel turbostratique.

xyde; le diamètre moyen des cristallites est de l'ordre d'une cinquantaine d'angströms comme dans l'hydroxyde, mais leur épaisseur semble plus élevée: de 9 à 10 feuillets au lieu de 5 à 6 pour l'hydroxyde de nickel turbostratique. Il faut noter toutefois que l'affinement des raies $00.l$ peut être dû à la présence de faibles quantités du composé cristallisé comme le montre le résultat de la microscopie électronique. Nous constatons en effet la présence de films minces, froissés, d'habitus comparable à celui de l'hydroxyde de nickel turbostratique, mais également celle, en faible quantité, de plaquettes de grande taille et bien individualisées.

Le spectre d'absorption infrarouge est très voisin de celui que donne l'hydroxyméthylate cristallisé, mais avec des bandes plus intenses pour l'eau et les ions nitrate adsorbés sous forme covalente (6-8).

L'analyse chimique de ce composé à structure turbostratique donne une composition très voisine de celle de l'hydroxyméthylate cristallisé.

L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure que ce composé est un hydroxyméthylate de nickel à organisation cristalline imparfaite, de type turbostratique.

III.2. Etude de l'Hydroxyméthylate Cristallisé.

Nous allons maintenant examiner les principales caractéristiques de l'hydroxyméthylate de nickel cristallisé.

III.2.A. Etude par diffraction des rayons X. Le diagramme de diffraction des rayons X que

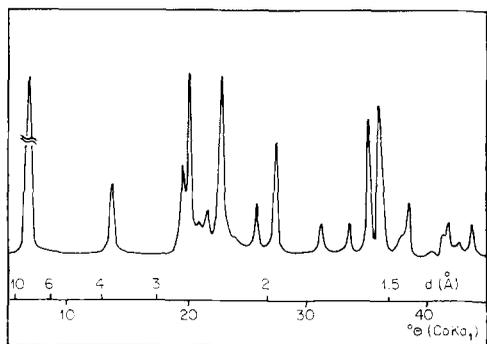


FIG. 2. Diagramme de diffraction des rayons X de l'hydroxyméthylate de nickel cristallisé.

donne ce nouveau composé est reproduit dans la Fig. 2. Il est possible d'indexer les raies de ce diagramme en admettant que l'on est en présence d'une structure de type C19. Le Tableau I reproduit les valeurs calculées pour les différentes réflexions hkl avec en regard les valeurs expérimentales; il faut noter le bon accord entre les deux séries de valeurs. Le

diagramme de l'hydroxyméthylate de magnésium donné par Kubo et coll. peut s'interpréter de la même manière plutôt que selon une structure C6 indiquée par ces auteurs (2).

A partir de ces résultats il est possible de proposer un schéma structural pour l'hydroxyméthylate. Il serait constitué de feuillets de type hydroxyde empilés selon la succession ABC comme dans la structure C19 (au lieu de AAA pour la structure C6 de $\text{Ni}(\text{OH})_2$) avec remplacement d'un hydroxyle sur trois par un groupement OCH_3 dans chaque feuillet. Si l'on considère les groupements OCH_3 et OH qui se trouvent entre deux plans métalliques successifs, on obtient l'arrangement régulier représenté sur la Fig. 3 en admettant que la distance minimale qui sépare deux groupements méthyles voisins est égale à la somme de leur rayon de Van der Waals soit 3.9 Å. Lorsque l'on passe à la couche intermétallique suivante, on remarque que trois cas sont possibles quant à la position des OCH_3 par rapport à la couche précédente. Si l'on admet

TABLEAU I
DIFFRACTION DES RAYONS X DE L'HYDROXYMÉTHYLATE DE NICKEL:
DISTANCES INTERRÉTICULAIRES EXPÉRIMENTALES ET CALCULÉES

Intensité expérimentale	d_{hkl} expérimentale	$h k \cdot l$	d_{hkl} calculée
100	7.48	0 0 · 3	7.4770
9	3.74	0 0 · 6	3.7385
5	2.679	1 0 · 1	2.6775
26	2.622	0 1 · 2	2.6222
		0 0 · 9	2.4923
4	2.431	1 0 · 4	2.4305
20	2.3105	0 1 · 5	2.3114
4	2.063	1 0 · 7	2.0634
8	1.944	0 1 · 8	1.9436
		0 0 · 1 2	1.8692
2	1.7235	1 0 · 1 0	1.7246
2	1.627	0 1 · 1 1	1.6285
10	1.557	1 1 · 0	1.5570
9	1.5245	1 1 · 3	1.5244
2	1.4512	1 0 · 1 3	1.4534
4	1.4375	1 1 · 6	1.4374
1	1.345	0 2 · 1	1.3450
2	1.339	2 0 · 2	1.3388
1	1.320	1 1 · 9	1.3200
		0 2 · 4	1.3110
2	1.292	2 0 · 5	1.2914

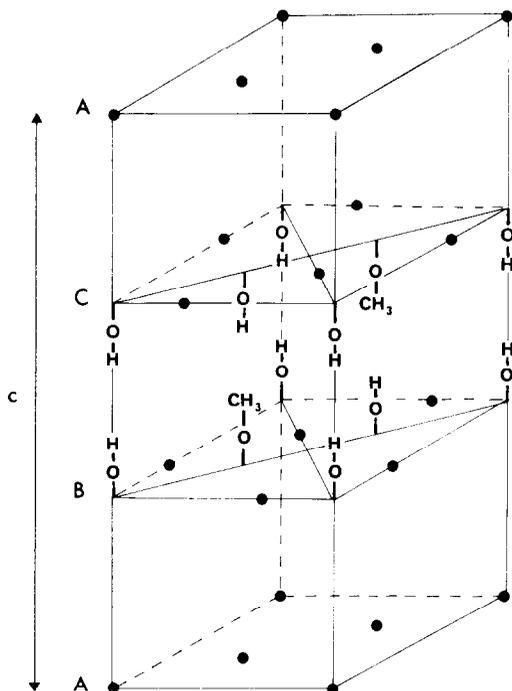


FIG. 3. Structure de l'hydroxyméthylate de nickel cristallisé: disposition des groupements OH et OCH₃ entre deux plans métalliques successifs (● atome de nickel).

alors que les trois types de position se répartissent au hasard, pour un empilement de feuillet assez grand le diagramme de diffraction des rayons X correspondra toujours à la structure C19 comme on le constate expérimentalement. On peut donc retenir ce schéma structural.

La valeur du paramètre a est un peu plus faible pour l'hydroxyméthylate, 3.114 ± 0.001 Å, que pour l'hydroxyde, 3.126 Å. Les raies 00.3 et 00.6 donnent une distance entre les feuillets de 7.47 Å soit un paramètre c égal à 22.41 ± 0.02 Å.

La taille moyenne des cristallites, déduite de l'étude de l'élargissement des raies de diffraction, est de l'ordre de 300 Å dans la direction [00.1] et de quelques milliers d'angströms dans une direction perpendiculaire.

III.2.B. Absorption infrarouge. Le spectre d'absorption infrarouge de l'hydroxyméthylate de nickel est représenté sur la Fig. 4; nous avons également regroupé dans le Tableau II l'ensemble des bandes observées avec leurs

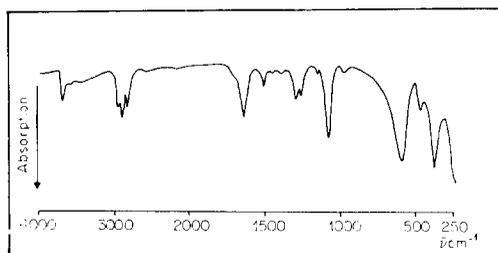


FIG. 4. Spectre d'absorption infrarouge de l'hydroxyméthylate de nickel cristallisé.

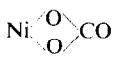
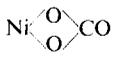
attributions. Certaines de ces bandes se retrouvent dans les méthylates alcalino-terreux, ainsi que dans l'hydroxyméthylate de magnésium étudié par Lutz (9); d'autres occupent des positions sensiblement équivalentes à celles des vibrations caractéristiques de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂. Il faut y ajouter un certain nombre de bandes qu'on peut attribuer aux diverses espèces adsorbées: eau, ions nitrate et carbonate (6-8).

III.2.C. Microscopie et microdiffraction électroniques. L'étude en microscopie électronique est rendue très délicate par la facilité de la décomposition des particules d'hydroxyméthylate sous l'action du faisceau électronique. L'examen des échantillons montre que l'hydroxyméthylate se présente sous la forme de plaquettes aux dimensions relativement importantes, mais sans habitus bien caractéristique; tout au plus peut-on noter des contours polygonaux avec prédominance d'angles à 120° (Fig. 5).

Le diamètre moyen des plaquettes est de l'ordre de 5000 angströms avec une épaisseur de 300 Å, c'est-à-dire, si l'on tient compte du fait que les plaquettes sont posées sur le plan (00.1) (Fig. 6), du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées pour les cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X. Les plaquettes d'hydroxyméthylate de nickel sont par conséquent monocristallines monolithes (10).

La microdiffraction électronique effectuée sur une particule isolée conduit au diagramme de diffraction représenté sur la Fig. 6 qui confirme le caractère monocristallin des grains. Ce diagramme est très voisin de celui que donnerait une particule d'hydroxyde Ni(OH)₂ posée sur le plan (00.1). On peut l'interpréter

TABLEAU II
BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE DE L'HYDROXYMÉTHYLATE DE NICKEL

Intensité	Ni[(OH) _{2/3} (OCH ₃) _{1/3}] ₂		Mg[(OH)(OCH ₃)] ₂ d'après Lutz(9)		Ni(OH) ₂		Attribution	
			Position $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		Groupements structuraux (6-9)	Espèces adsorbées (6-8)		
F	3 680		3 725		3 640		ν OH	
m	3 440				3 450		ν OH	
F	2 910		2 930				2 δ CH asym.	
F	2 860		2 853				ν CH asym.	
F	2 795		2 800				ν CH sym.	
f	2 575		2 592				ν CO + δ CH ₃	
f	2 180						ν CO + ν CH ₃	
f	2 130		2 130				2 ν CO	
F	1 650				1 630			δ H ₂ O; Ni 
m	1 495							Ni—O—CO ₂ ; Ni—O—NO ₂
f	1 450		1 456				δ CH ₃ asym.	
f	1 385							Ni—O—CO ₂ ; NO ₃ ⁻
F	1 285							Ni—O—NO ₂
F	1 260							Ni 
f	1 160		1 161				ν CH ₃	
TF	1 085		1 087				ν CO	
f	985							Ni—O—CO ₂ ; Ni 
Tf	590		591		520		δ OH	
F	465		425		470		ν NiO	
TF	370		369		340		γ OH	

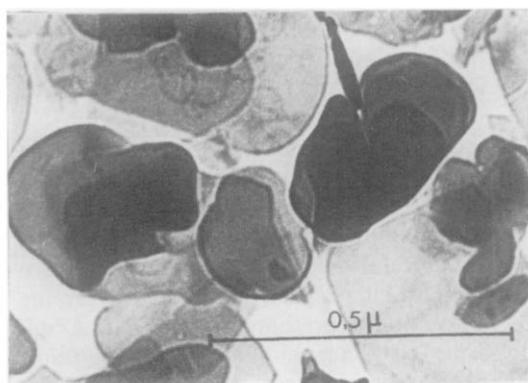


FIG. 5. Cliché de microscopie électronique de l'hydroxyméthylate de nickel cristallisé.

comme celui d'une particule d'hydroxyméthylate posée sur le plan (00.1), mais avec en plus, l'apparition de taches supplémentaires très fines et interdites par la structure C19, selon laquelle devraient seules apparaître les taches $hk0$ avec $-h + k = 3n$. La présence non expliquée de telles taches supplémentaires est fréquente en diffraction électronique (voir plus loin le cas semblable de NiO); elle ne met pas en cause le schéma structural proposé.

III.2.D. Analyse chimique. L'analyse chimique conduit aux résultats reportés dans le Tableau III.

Si l'on tient compte des espèces adsorbées: eau, carbonates, nitrates, on doit reconnaître

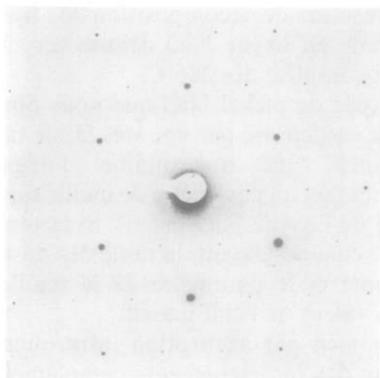


FIG. 6. Diagramme de microdiffraction électronique sur une particule isolée d'hydroxyméthylate de nickel cristallisé.

le très bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées pour un composé de formule brute $\text{Ni}[(\text{OH})_{2/3}(\text{OCH}_3)_{1/3}]_2$. C'est cette formule que nous retiendrons pour l'hydroxyméthylate de nickel.

III.3. Sur le mécanisme de formation de l'hydroxyméthylate

Nous avons vu que la réaction s'effectuait en deux étapes: le passage de l'hydroxyde de nickel turbostratique à l'hydroxyméthylate turbostratique, puis la cristallisation de ce dernier.

Dans la première phase de la transformation nous pouvons considérer qu'il se produit une pénétration du méthanol entre les feuillets de l'hydroxyde de nickel turbostratique, un départ d'eau intercalaire, puis le remplacement d'une partie des hydroxydes des feuillets par des groupements OCH_3 . Le fait que la réaction de méthanolisation est pratiquement impossible en l'absence d'eau intercalaire mobile dans l'hydroxyde initial nous conduit à admettre que la pénétration du

méthanol entre les feuillets se fait uniquement par échange avec des molécules d'eau appartenant à la fraction mobile. Il s'ensuit que cette transformation ne se fait pas par l'intermédiaire de la solution, avec un processus de germination et croissance au sein du liquide, mais plutôt qu'elle se déroule dans le solide initial. Ce point de vue est confirmé par l'examen comparé de l'habitus, de la texture et de la structure de l'hydroxyde de nickel et de l'hydroxyméthylate turbostratiques. On conserve en effet dans les deux composés l'état d'organisation cristalline imparfaite, l'habitus (décrit en terme de voiles minces froissés) et la texture (épaisseur et diamètre des empilements de feuillets).

Dans une seconde étape se produit la cristallisation de l'hydroxyméthylate turbostratique, avec modification complète de la structure, de la texture et de l'habitus. La structure a été décrite ci-dessus; pour ce qui concerne l'habitus et la texture, les grains observés sont des plaquettes monocristallines monolithes, de 300 Å d'épaisseur pour un diamètre moyen de 5000 Å. Il est difficile d'indiquer avec précision le processus de cristallisation. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de trancher entre un mécanisme par l'intermédiaire de la phase liquide, avec germination et croissance au sein de la solution, et un mécanisme où la cristallisation se ferait dans le solide initial. Cependant la grande taille des plaquettes obtenues semble militer en faveur de l'intervention du premier mécanisme.

IV. Etude de Quelques Propriétés de l'Hydroxyméthylate de Nickel Cristallisé

Nous considérons dans cette dernière partie deux aspects importants de la chimie de

TABLEAU III

RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE

%	Ni	C	H	O	N
Expérimental	57	8.4	3.3	30.6 ^a	0.7
Calculé pour $\text{Ni}[(\text{OH})_{2/3}(\text{OCH}_3)_{1/3}]_2$	57.5	7.8	3.3	31.4	0

^a Cette valeur a été obtenue ici par différence.

l'hydroxyméthylate de nickel: la stabilité thermique de ce composé et son hydrolyse en autoclave.

IV.1. Etude de la Stabilité Thermique

IV.1.A. Etude par analyse thermique différentielle. La courbe d'analyse thermique différentielle (Fig. 7) montre l'existence d'un pic endothermique faible au voisinage de 100°C, puis, suivant la quantité d'échantillon étudiée, de deux ou trois pics exothermiques dont les maxima sont situés à 315, 340 et 425°C environ.

Les examens en diffraction des rayons X, absorption infrarouge et microscopie électronique de divers prélèvements opérés en cours de réaction permettent d'interpréter ces pics.

Le pic endothermique doit être attribué à la désorption des phases adsorbées (eau et méthanol). Le premier pic exothermique à 315°C doit être associé à la décomposition de l'hydroxyméthylate de nickel en oxyde NiO. La disparition du second pic exothermique à 340°C, lorsque l'on diminue la prise d'essai, semble indiquer que sa présence est due à des phénomènes de transfert de matière dans la masse réactionnelle. Le dernier pic exothermique à 425°C, d'intensité beaucoup plus faible, correspond à la croissance de l'oxyde NiO (réarrangement textural et structural).

IV.1.B. Etude en isotherme. Cette étude, réalisée par paliers isothermes de quelques heures, permet de préciser les résultats de l'analyse thermique différentielle.

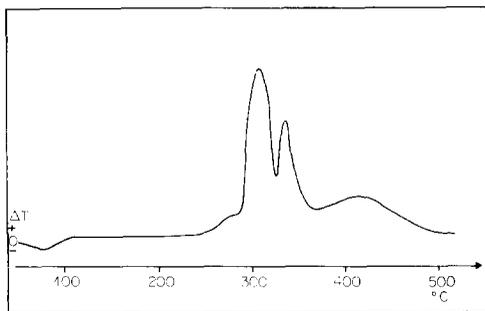


FIG. 7. Courbe d'analyse thermique différentielle de l'hydroxyméthylate de nickel cristallisé.

La réaction de décomposition de l'hydroxyméthylate en oxyde NiO débute vers 240°C, elle est complète dès 285°C.

L'oxyde de nickel NiO que nous obtenons ainsi se caractérise par une très faible taille de cristallites (une quarantaine d'angströms seulement) et un paramètre de maille supérieur à celui de l'oxyde NiO massif. Si la température de chauffage croît, la taille des cristallites augmente et le paramètre de la maille tend vers la valeur de l'état massif.

L'examen par absorption infrarouge nous apporte des renseignements complémentaires sur les phases adsorbées: les espèces initialement adsorbées sur l'hydroxyméthylate disparaissent au cours de la décomposition, sauf les carbonates liés de façon ionique; l'oxyde NiO formé retient par ailleurs une importante quantité d'eau adsorbée (6-8).

L'étude en microscopie électronique de l'oxyde montre que la décomposition de l'hydroxyméthylate se fait avec conservation de l'habitus: la réaction est pseudomorphe. Toutefois l'oxyde apparaît comme poreux (Fig. 8) et la taille des cristallites, que l'on peut évaluer à quelques dizaines d'angströms, confirme celle que l'on déduit de la diffraction des rayons X. La microdiffraction électronique effectuée sur une particule isolée d'oxyde montre que les plaquettes sont monocristallines et posées sur le plan (111) (Fig. 9). Les plaquettes monocristallines, monolithes d'hydroxyméthylate se sont donc trans-

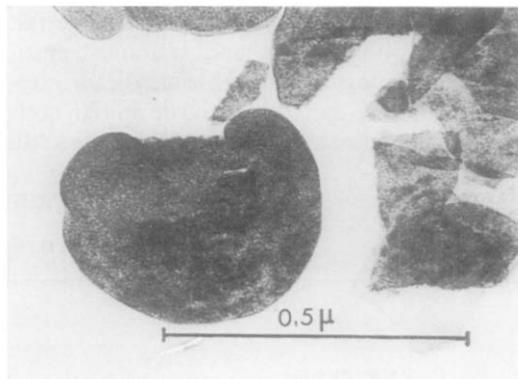


FIG. 8. Cliché de microscopie électronique de l'oxyde de nickel NiO formé par décomposition thermique de l'hydroxyméthylate de nickel.

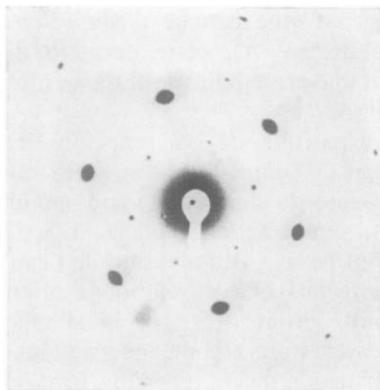


FIG. 9. Diagramme de microdiffraction électronique sur une particule isolée d'oxyde de nickel NiO formé par décomposition thermique de l'hydroxyméthylate de nickel.

formées en plaquettes monocristallines mosaïques, d'oxyde NiO, suivant une réaction topotactique. Il faut noter, ici encore, sur les diagrammes de microdiffraction, la présence de taches supplémentaires.

IV.2. Hydrolyse de l'Hydroxyméthylate de Nickel

Nous avons également examiné le comportement de l'hydroxyméthylate de nickel vis-à-vis de l'eau. Cette dernière n'agit qu'au delà de 100°C et nous avons donc chauffé en autoclave une suspension d'hydroxyméthylate dans l'eau pure. On constate alors qu'il se transforme rapidement en hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ cristallisé, mais en grains très fins. Cette réaction de formation d'hydroxyde de nickel n'est intéressante qu'en raison du phénomène suivant : selon les conditions de lavage du précipité il apparaît ou non un phénomène d'intercalation.

L'hydroxyméthylate de nickel a été chauffé à 135°C pendant deux heures environ. Après complet refroidissement de l'autoclave on extrait une masse gélatineuse de couleur verte, qui est centrifugée, puis séparée en deux fractions, qui sont lavées respectivement à l'eau et au méthanol. Les deux échantillons

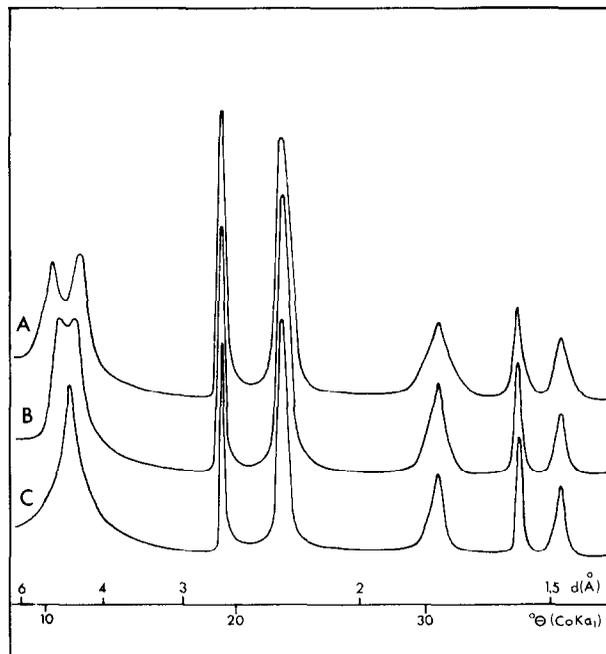


FIG. 10. Diagrammes de diffraction des rayons X des composés formés par hydrolyse en autoclave de l'hydroxyméthylate de nickel. A : à 135°C pendant 2 heures (lavage à l'eau). B : à 135°C pendant 4 heures (lavage à l'eau). C : produit lavé au méthanol.

sont à nouveau centrifugés et enfin séchés à 50°C.

La fraction lavée au méthanol donne un diagramme de diffraction des rayons X correspondant à l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ cristallisé (Fig. 10C) avec une taille des cristallites de 50 angströms selon $[00.1]$ et de 200 Å environ selon $[hk.0]$. Les spectres d'absorption infrarouge confirment bien que l'on est en présence de $\text{Ni}(\text{OH})_2$: on retrouve en effet toutes les bandes caractéristiques de l'hydroxyde avec en plus celles des espèces adsorbées présentes sur l'hydroxyméthylate de départ. En microscopie électronique on observe des particules d'environ 1000 Å en forme d'écaillés et qui se décomposent facilement sous le faisceau d'électrons.

La fraction lavée à l'eau présente les mêmes caractéristiques sauf sur le diagramme de diffraction des rayons X, où l'on retrouve toutes les réflexions de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$, mais où deux raies importantes encadrent la position prévue pour la raie 00.1 de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. 10A). Pour des échantillons d'hydroxyméthylate traités dans les mêmes conditions, mais pendant un temps plus long, on note que les deux raies anormales se rapprochent de la réflexion 00.1 de $\text{Ni}(\text{OH})_2$; simultanément on constate une augmentation sensible de la taille des cristallites (Fig. 10B). Etant donné que le reste du diagramme correspond effectivement à $\text{Ni}(\text{OH})_2$, il n'est pas possible de donner à ces deux raies anormales des indices entiers: on parle dans ce cas de "réflexions irrationnelles".

Un effet semblable rencontré dans l'étude du vieillissement de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans les eaux mères, a été interprété par Longuet-Escard et Méring (11). On peut rattacher ce problème au cas plus général des substances interstratifiées (12).

On peut supposer dans le cas présent que les particules d'hydroxyde de nickel formées lors de l'hydrolyse de l'hydroxyméthylate de nickel s'empilent pendant la centrifugation en emprisonnant une couche monomoléculaire d'eau intergranulaire. L'empilement des grains d'hydroxyde est orienté et l'on peut considérer que dans les agrégats il existe deux distances interréticulaires $d = 4.6$ Å dans le grain d'hydroxyde et $d' = 8.5$ Å entre deux grains

séparés par une couche d'eau (d'épaisseur voisine de 3.9 Å), cette dernière distance d' ayant une probabilité de présence plus faible que celle de d .

La disparition de ces réflexions irrationnelles par un simple lavage au méthanol, sans que le reste du diagramme soit modifié par ailleurs, confirme ce modèle. L'action du méthanol permet l'élimination de l'eau intergranulaire ainsi que des relations d'orientation entre les grains; les grains d'hydroxyde apparaissent alors comme indépendants.

L'apparition de ces réflexions irrationnelles a été également observée dans le cas de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ préparé par une autre méthode (3), mais ces réflexions étaient alors presque confondues; cela indique une diminution de la probabilité de la distance d' sans doute liée à l'augmentation de la taille des particules.

Conclusion

Nous avons pu, par action du méthanol sur un hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite, préparer un composé nouveau: l'hydroxyméthylate de nickel.

Nous avons caractérisé l'hydroxyméthylate de nickel du point de vue physico-chimique et montré que l'on pouvait lui attribuer une structure dérivant du type C19; quelques-unes de ses propriétés ont également été étudiées.

L'étude des conditions de formation de ce composé nous a permis de préciser le mécanisme de sa formation.

Il faut noter que la préparation de ce composé nouveau n'est réalisable qu'à partir de l'hydroxyde de nickel turbostratique, il est en effet impossible de l'obtenir par réaction du méthanol sur l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cela montre la grande réactivité chimique de cet hydroxyde de nickel à organisation cristalline imparfaite, réactivité qui est liée à l'existence d'une couche d'eau interlamellaire dont une partie est mobile. Cette grande réactivité chimique avait déjà été illustrée lors de l'étude de l'interaction de l'hydroxyde turbostratique avec le DMSO (13); il est probable que d'autres réactions de ce type sont également possibles.

Remerciements

Nous remercions Mesdames M. L. Barbier, M. Bonnet, et M. J. Vaulay pour leur précieuse collaboration technique, ainsi que Monsieur Beaudouin qui a réalisé les clichés de microscopie électronique.

References

1. S. LE BIHAN, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, N°C.N.R.S. AO 9424 (1974).
2. T. KUBO, K. UCHIDA, K. TSUBOSAKI, ET F. HASHIMI, *Kogyo Kagaku Zasshi* **73**, 75 (1970).
3. S. LE BIHAN ET M. FIGLARZ, *J. Cryst. Growth* **13-14**, 548 (1972).
4. S. LE BIHAN, J. GUENOT, ET M. FIGLARZ, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **270**, 2131 (1970).
5. J. BISCOE ET B. E. WARREN, *J. Appl. Phys.* **13**, 364 (1942).
6. M. FIGLARZ ET S. LE BIHAN, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **272**, 580 (1971).
7. S. LE BIHAN ET M. FIGLARZ, *Thermochim. Acta* **6**, 319 (1973).
8. L. H. LITTLE, "Infrared Spectra of Adsorbed Species," Academic Press, London, (1966). M. L. HAIR, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry," Marcel Dekker, New York (1967). E. L. WILLIAMS, R. A. BAILEY, ET S. E. WIBERLEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2197 (1970).
9. H. D. LUTZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **353**, 207 (1967).
10. M. FIGLARZ, F. VINCENT, C. LECAILLE, ET J. AMIEL, *Powder Technol.* **1**, 121 (1967).
11. J. LONGUET-ESCARD ET J. MERING, *J. Chim. Phys.* **51**, 440 (1954).
12. R. E. GRIM, "Clay Mineralogy," p. 154, McGraw-Hill, New York (1968).
13. S. LE BIHAN ET M. FIGLARZ, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **279**, 29 (1974).