

Nickel obtenu par réduction
à l'hypophosphite:
Etude analytique et calorimétrique
de la déposition et du dépôt

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur ès sciences

par

Jean-Paul RANDIN

Licencié ès sciences, ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

Faculté des Sciences

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de Messieurs les professeurs P. DINICHERT, CH. G. BOISSONNAS, K. BERNAUER et de Monsieur H. E. HINTERMANN, docteur ès sciences, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 1er mai 1969

Le doyen: Prof. J. Rossel

A mes parents,

A ma femme,

en témoignage de gratitude.

Table des matières

Chapitre I:	INTRODUCTION GENERALE	
I - 1 -	Métallisation par réduction en solutions aqueuses.....	7
I - 2 -	Système nickel-hypophosphite en milieu acide	7
I - 2 - 1 -	Mécanismes de réaction.....	8
I - 2 - 1 - 1 -	Mécanisme par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique	8
I - 2 - 1 - 2 -	Mécanisme par transfert d'hydrures.....	9
I - 2 - 1 - 3 -	Mécanisme électrochimique	9
I - 2 - 1 - 4 -	Mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé	10
I - 2 - 2 -	Composition et structure du dépôt.....	10
I - 3	But du travail	11
Chapitre II:	ETUDE DE LA DEPOSITION	
II - 1 -	Etude analytique.....	11
II - 1 - 1 -	Mode opératoire.....	11
II - 1 - 2 -	Résultats et discussion.....	12
II - 1 - 2 - 1 -	Comportement général du bain.....	12
II - 1 - 2 - 2 -	Comportement du bain à pH et $[Ni^{+2}]$ constants.....	13
II - 1 - 2 - 3 -	Rendements.....	15
II - 1 - 2 - 4 -	Bilan de matière	16
II - 1 - 3 -	Conclusions	17
II - 2 -	Etude calorimétrique.....	18
II - 2 - 1 -	Partie expérimentale	18
II - 2 - 1 - 1 -	Produits de départ	18
II - 2 - 1 - 2 -	Appareillage et mode opératoire	19
II - 2 - 2 -	Résultats et discussion.....	19
II - 2 - 2 - 1 -	Oxydation de l'hypophosphite	19
II - 2 - 2 - 2 -	Neutralisation de NaOH par HCl	21
II - 2 - 2 - 3 -	Oxydation du nickel.....	22
II - 2 - 2 - 4 -	Déposition chimique du nickel.....	24
II - 2 - 3 -	Conclusions	27
II - 3 -	Conclusions	28
Chapitre III:	ETUDE DU DEPOT	
III - 1 -	Etude analytique: cinétique de dissolution du dépôt de nickel chimique dans l'acide chlorhydrique	28
III - 1 - 1 -	Mode opératoire.....	28
III - 1 - 2 -	Résultats.....	29
III - 1 - 2 - 1 -	Nickel chimique non-traité thermiquement.....	29
III - 1 - 2 - 1 - 1 -	Dissolution à température ambiante	29
	a) influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	
	b) influence de la teneur initiale en phosphore du nickel chimique	
III - 1 - 2 - 1 - 2 -	Dissolution à la température d'ébullition de l'acide chlorhydrique.....	30
	a) influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	
	b) influence de la teneur initiale en phosphore du nickel chimique	
III - 1 - 2 - 2 -	Résidu de dissolution (Ni_2P).....	30
III - 1 - 2 - 3 -	Nickel chimique traité thermiquement.....	32
III - 1 - 3 -	Conclusions	32

III - 2 -	Etude calorimétrique (A.T.D.) et radiocristallographique	33
III - 2 - 1 -	Modes opératoires	33
III - 2 - 1 - 1 -	A.T.D.....	33
III - 2 - 1 - 2 -	Rayons-x.....	33
III - 2 - 2 -	Résultats.....	33
III - 2 - 2 - 1 -	A.T.D.....	33
	a) dépôt chimique de nickel	
	b) comparaison entre la chaleur de réaction du mélange nickel-phosphore et la chaleur dégagée par chauffage du nickel chimique	
III - 2 - 2 - 2 -	Rayons-x.....	34
	a) dépôt traité thermiquement	
	b) dépôt non-traité thermiquement, résidu de dissolution dans l'acide chlorhydrique	
III - 2 - 3 -	Conclusions	36
III - 3 -	Discussion et conclusions	36
Chapitre IV:	CONCLUSIONS GENERALES ET RESUME	
IV - 1 -	Conclusions générales.....	37
IV - 2 -	Résumé	38
Appendice.....		39
Remerciements.....		39
Bibliographie		40

INTRODUCTION GENERALE

I - 1 - Métallisation

par réduction en solutions aqueuses

Il existe plusieurs moyens de parvenir à un revêtement métallique; on peut citer l'électrolyse, le recouvrement par déplacement, l'électrophorèse et la déposition par voie chimique. Cette dernière méthode consiste en la réduction d'un ion métallique en solution aqueuse par un réducteur, le plus souvent l'hypophosphite, le formaldéhyde, l'hydrazine et les hydrogénoborates. Ce procédé ne faisant pas intervenir de courant électrique, il a été appelé par les anglo-saxons «electroless» par opposition aux dépôts électrolytiques. Dans ce travail, le nickel déposé par voie chimique sera appelé plus simplement nickel chimique.

Les avantages de la déposition par réduction chimique sur la galvanoplastie classique sont:

1. absence de champ électrique, ce qui élimine les effets de pointe et de bord rencontrés en galvanoplastie; l'épaisseur du dépôt est parfaitement uniforme, même sur des objets de forme très complexe;
2. possibilité d'application sur des matériaux non-conducteurs de l'électricité, tels que le verre, les céramiques, les plastiques, etc.;
3. suppression de l'équipement électrique.

Les concentrations en ions métalliques et en réducteur ainsi que le pH des bains sont choisis de façon à prévenir, ou du moins à réduire la tendance de la réaction d'oxydo-réduction à se produire spontanément. Cela étant, l'utilisation de catalyseurs permet de localiser la déposition uniquement sur la surface désirée. Le dépôt étant lui-même catalyseur, l'épaisseur du revêtement peut être aussi grande que voulue. Les métaux capables d'entretenir une réaction autocatalytique sont: le Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, V et Cr.

I - 2 - Système nickel-hypophosphite en milieu acide

Ce système est celui qui a conduit aux applications les plus nombreuses; c'est aussi le système le mieux connu théoriquement. Les principales caractéristiques du procédé peuvent se résumer comme suit:

1. Aspect catalytique: à cause de l'inertie réactionnelle de l'hypophosphite, la réduction se produit de préférence sur des surfaces catalytiques. Le métal est déposé à vitesse constante pour un ensemble donné de conditions expérimentales.
2. Produits de réaction: ce sont le nickel, le phosphore dans des teneurs variant entre 2 et 15 % (dans ce travail, sauf indication contraire, tous les % sont des % poids) suivant la composition du bain et les conditions de la déposition, l'hydrogène moléculaire qui se dégage et accompagne toujours la réduction du nickel et l'orthophosphite comme le principal produit d'oxydation de l'hypophosphite.
3. Catalyseurs: sur certains métaux, la réaction s'amorce spontanément; ce sont, pour la plupart, des métaux du groupe VIII sur lesquels l'hypophosphite réagit facilement avec l'eau (à l'exception du platine) et les métaux qui peuvent déplacer le nickel de sa solution. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour revêtir des surfaces sur lesquelles la réaction ne s'amorce pas spontanément:

- a) si la surface est conductrice, on dépose une mince couche de nickel électrolytique;

- b) par immersion dans une solution stanneuse, on provoque l'adsorption d'ions Sn^{+2} à la surface, on fait suivre cette opération d'une activation par immersion dans une solution de chlorure de palladium ou d'un autre métal noble. Le palladium réduit constitue le germe sur lequel le dépôt chimique pourra être effectué. Cette méthode s'applique aussi bien aux surfaces conductrices qu'à celles non-conductrices de l'électricité.

4. Cinétique: la cinétique de la réaction est influencée par la température, la pression, les phénomènes de transport (agitation, rapport surface catalytique/volume du bain, etc.), le pH, la concentration en hypophosphite et la présence de différents anions et complexants.
5. Additifs: différentes substances additionnelles peuvent agir sur le processus: elles augmentent la capacité du tampon, retardent la précipitation de l'orthophosphite de nickel, préviennent la précipitation des hydroxydes en solution alcaline, augmentent la vitesse de déposition, stabilisent la solution vis-à-vis d'une décomposition spontanée.
6. Influence du pH et rendement: les quantités relatives des produits de réaction sont influencées par plusieurs facteurs dont le plus important est le pH du bain: la teneur en phosphore du dépôt augmente quand le pH du bain diminue; le rapport: H_2 dégagé/Ni déposé, augmente également quand le pH de la solution diminue. Le rendement en hypophosphite défini comme le rapport: Ni déposé/ H_2PO_2^- consommé, est toujours plus petit que 0,50.
7. Structure morphologique du dépôt: cette dernière est souvent lamellaire comme le montre la microphotographie de la fig. 1; l'épaisseur des lamelles dépend des paramètres du bain. La stratification est plus importante dans les bains acides que dans les solutions ammoniacales. Gutzeit [21] a mis en rela-

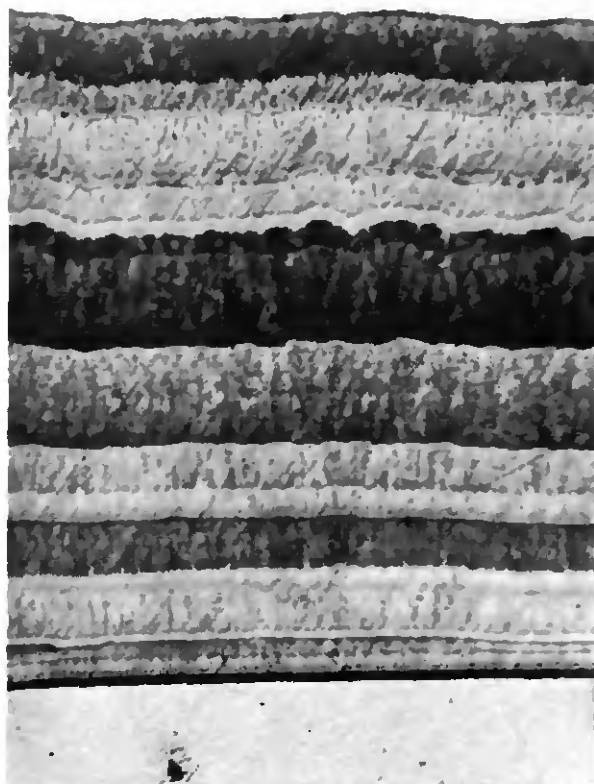


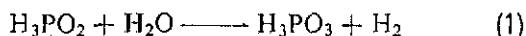
Fig. 1: Coupe d'un dépôt chimique de nickel contenant environ 4 % de phosphore obtenu en maintenant le pH et la concentration en nickel constants, non-traité thermiquement, attaqué avec $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$. G = 750 x

tion les stratifications observées avec les variations périodiques de la teneur en phosphore des dépôts. Comme on le verra dans le paragraphe I-2-1-4, seul le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé permet d'expliquer ce comportement.

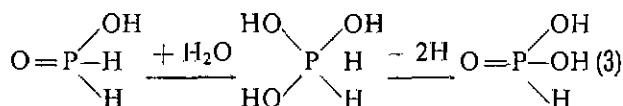
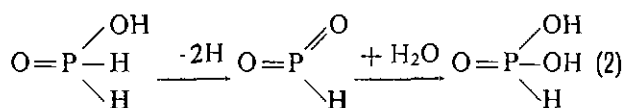
8. Origine de l'hydrogène: en remplaçant l'hydrogène de l'hypophosphite ou de l'eau par du deutérium, Sutyagina, Gorbunova et Glazunov [63] ont montré que la composition isotopique du gaz dégagé lors de la décomposition catalytique de l'hypophosphite est différente selon que la réaction est exécutée en présence ou en l'absence d'ions nickel. La quantité d'hydrogène ne provenant pas de la liaison P-H (c'est-à-dire provenant du solvant) par rapport à la quantité totale d'hydrogène dégagé est comprise entre 45 et 50 % si l'oxydation de l'hypophosphite est effectuée sur un catalyseur de nickel dans une solution exempte d'ions nickel; elle diminue fortement, jusqu'à environ 8 %, dans le gaz dégagé lors de la réaction durant laquelle l'ion nickel est réduit. Le rapport: hydrogène provenant de la liaison P-H/hydrogène total, mesuré durant l'oxydation de l'hypophosphite dans une solution exempte d'ions nickel est influencé par le pH de la solution et la présence de composés tels que les acétates, les succinates, les malonates, etc.
9. Inhibition: les phénomènes d'inhibition peuvent être très importants; de petites quantités d'ions cadmium ou plomb, la thiourée et les thiocyanates ont un grand pouvoir inhibiteur.

I - 2 - 1 - Mécanismes de réaction

L'oxydation de l'hypophosphite selon la réaction:



est catalysée, déjà à température ambiante, par le Pd, le Co et le Ni avec dégagement d'hydrogène; le Cu, l'Ag et l'Au agissent de façon efficace seulement vers 100° C; le noir de Pt réagit en solutions diluées, neutres ou acides mais sans dégagement d'hydrogène [14]. Wieland et Winkler [67] ont montré, en utilisant le deutérium comme traceur, que l'hypophosphite réagit selon les deux réactions:



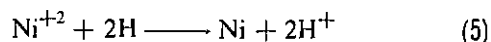
La composition isotopique du gaz dégagé à partir d'une solution d' H_2PO_2^- dans D_2O ou de D_2PO_2^- dans H_2O , par réaction sur une surface catalytique (Cu, Pd, Co, Ni) à des températures comprises entre 17 et 98° C est, dans tous les cas, voisine de 50 %.

Franke et Mönch [13] ont montré que, lorsque la concentration en hypophosphite est grande, la déshydrogénation peut impliquer les deux atomes d'hydrogène directement liés au phosphore.

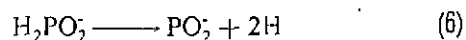
Les principales théories proposées pour rendre compte de la réduction chimique de l'ion Ni^{+2} par l'hypophosphite font intervenir soit l'hydrogène atomique, soit l'ion hydrure comme intermédiaire de réduction. Le comportement caractéristique de l'hypophosphite par rapport à l'oxydation anodique et aux réactions rédox a également suggéré la possibilité d'une oxydation électrochimique. Enfin, un mécanisme faisant réagir directement l'hypophosphite sur l'ion nickel hydroxylé a été avancé récemment.

I - 2 - 1 - 1 - Mécanisme par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique

La théorie faisant intervenir l'hydrogène atomique comme intermédiaire de réduction fut proposée par Brenner et Riddell [4, 5] puis successivement étayée par Gorbunova et Nikiforova [17, 18], Panchenko et Krokhina [46], Gutzeit et coll. [21, 22, 23], Fléchon [12], Levy [36] et Englander [11]. Le mécanisme proposé par Brenner et Riddell consiste en une réaction en deux étapes:



Gutzeit admet, en principe, ce schéma; il suggère cependant la possibilité d'une oxydation de l'hypophosphite en deux stades:

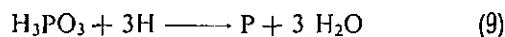


l'hydrogène se dégage selon la réaction secondaire:

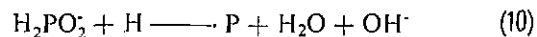


qui, dans le cas idéal, ne devrait pas se produire du tout.

La réduction de l'hypophosphite en phosphore est aussi considérée comme une réaction compétitive par Gorbunova et Nikiforova [17, 18]. Le phosphore peut être obtenu par réaction directe de l'hydrogène atomique avec l'hypophosphite ou avec le phosphite formé durant le procédé:



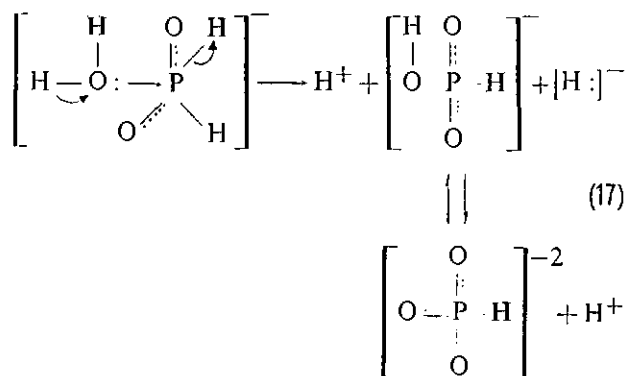
Gutzeit propose une réaction analogue avec l'hypophosphite:



Ce mécanisme ne rend pas compte des principaux faits expérimentaux suivants:

1. le rendement en hypophosphite (Ni déposé/ H_2PO_2^- consommé) est toujours plus petit que 0,50;

- le dégagement d'hydrogène accompagne toujours la réduction du nickel;
- la réduction du nickel influence la composition isotopique de l'hydrogène dégagé, comme l'ont montré les expériences de Sutyagina, Gorbunova et Glazunov [63].

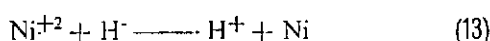
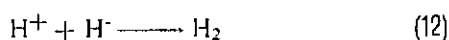


1 - 2 - 1 - 2 - Mécanisme par transfert d'hydrures

Gutzeit [21] rapporte une variante de la théorie de l'hydrogène atomique suggérée par Hersch [26] sur la base d'une analogie avec la réduction des sels de nickel par les ions hydrogénoborates. L'hypophosphite agit comme donneur d'hydrures:

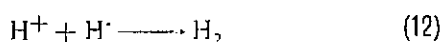
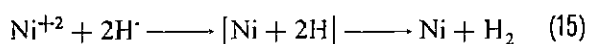


L'ion hydrure réagit ensuite selon les réactions:

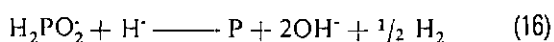


Cet ion est également responsable de la réduction de l'hypophosphite en phosphore.

Lukes [38] propose un mécanisme modifié reposant sur le concept de l'intermédiaire hydrure avancé par Hersch. Cet ion permet le transfert de deux électrons de l'hypophosphite mais un seul est donné aux espèces réduites. Cette hypothèse est plausible puisque l'ion hydrure doit passer par un état intermédiaire d'hydrogène atomique avant de donner son second électron et un proton. Lukes pense qu'à l'état d'hydrogène atomique, il y a association et dégagement d'hydrogène moléculaire. Les réactions en solutions acides sont:



La formation de phosphore pourrait se faire selon la réaction:



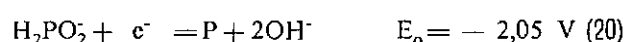
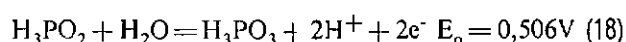
L'ion hydrure ne doit naturellement pas être considéré comme étant à l'état libre dans le bain, mais lié à la surface catalytique, du moins momentanément, tout comme le serait d'ailleurs l'hydrogène atomique dans le mécanisme exposé précédemment. La réaction de formation d'hydrure pourrait se produire par déplacement électronique sur le phosphore, près ou sur la surface catalytique, de telle sorte que le transfert d'hydrure du phosphore à la surface puisse se faire progressivement et sans que l'hydrure soit jamais à l'état libre.

La surface a double fonction: elle accepte l'ion hydrure et facilite le transfert de l'électron du ion hydrure au ion allant être réduit: Ni^{+2} , H_2PO_2 , H^+ . La vitesse de la réaction (14) est la plus lente du système, comme nous le montrerons dans ce travail; c'est donc elle qui détermine la vitesse de la déposition. Ce résultat justifie l'hypothèse du transfert d'hydrure progressif, sans que cet ion soit à l'état libre.

Ivanovskaya et Gorbunova [29] puis Nikiforova et Sadakov [44] ont proposé une théorie semblable à celle de Lukes, où l'ion hydrure n'est cependant pas considéré en tant que tel, mais sous sa forme oxydée $\text{H} + \text{e}^-$. Pour les premiers auteurs [29], le réactif prenant part à l'oxydation de l'hypophosphite en milieu alcalin est le radical hydroxyle, alors que pour les seconds [44], l'ion hydroxyde réagit directement sur l'hypophosphite, aussi bien en milieu alcalin qu'en solution acide.

1 - 2 - 1 - 3 - Mécanisme électrochimique

Dans ce mécanisme, la déposition du nickel est un processus électrolytique se produisant par l'intermédiaire d'un très grand nombre de micropiles sur la surface métallique, voie de transfert des électrons provenant de l'oxydation anodique de l'hypophosphite au nickel réduit à la cathode. En solution acide, le mécanisme est décrit par les réactions suivantes:



Les potentiels indiqués dans les réactions (18) à (21) sont tirés de Latimer [35]. Cette théorie électrochimique fut proposée pour la première fois par Brenner et Riddell [5] sur la base de mesures du potentiel de l'échantillon pendant la déposition; cette valeur mesurée par rapport à l'électrode saturée de calomel, voisine de -0,9 V en solution acide, est suffisamment négative pour provoquer la réduction cathodique du nickel. Machu [39], Müller [42] et Ishibashi [28] adoptent cette manière de voir en y apportant quelques variantes tandis que Hickling et Johnson [27] proposent, sur la base d'une étude du comportement anodique de l'hypophosphite vis-à-vis du palladium, une alternative électrochimique au mécanisme par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique. A la surface activée du nickel, l'hypophosphite est oxydé électrochimiquement en libérant des électrons qui peuvent décharger les ions nickel.

Par chauffage au-dessus de 300 ° C, il est généralement admis qu'on obtient un alliage constitué de deux phases: Ni + Ni₃P. Cette structure fut proposée par Nowotny et Henglein [45] pour les alliages contenant moins de 15 % de phosphore. Dans le cas du nickel chimique recuit, aucune preuve expérimentale ne confirme cette hypothèse.

La solubilité du phosphore dans le nickel, déterminée métallographiquement [30], est plus petite que 0,2 % (poids) (≈ 0,4 % atomique) aux températures voisines de celles de l'eutectique, c'est-à-dire 875 ° C.

Goldenstein et coll. [15] établissent que l'énergie dégagée au chauffage d'échantillons contenant de 7 à 10 % de phosphore est «considérablement plus élevée que 1 kcal/mole».

I - 3 - But du travail

L'étude de la littérature montre que le système nickel-hypophosphite est encore mal connu bien qu'il soit utilisé industriellement sur une grande échelle depuis plus de 20 ans et qu'il ait suscité de nombreuses recherches.

Les mécanismes de réaction proposés sont nombreux et les explications qu'ils donnent des phénomènes sont souvent incomplètes et parfois contradictoires. La nature chimique des constituants du dépôt n'a donné lieu qu'à de rares études dont les résultats sont d'ailleurs souvent incompatibles.

Ce travail a été entrepris pour préciser la nature chimique du phosphore présent dans les dépôts. L'étude analytique de la déposition permettra d'avancer des arguments en faveur de deux mécanismes réactionnels.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DEPOSITION

II - 1 - Etude analytique

II - 1 - 1 - Mode opératoire

On utilise un bain acide type contenant:

NiCl ₂ · 6H ₂ O	30 g/l = 0,127 M
CH ₂ (OH)COOH	30 g/l = 0,395 M
COOH(CH ₂) ₂ COOH	10 g/l = 0,085 M
NaF	3 g/l = 0,072 M
NaOH	quantité nécessaire pour atteindre le pH désiré

L'hypophosphite de sodium utilisé comme réducteur est ajouté en solution concentrée à 500 g/l (4,7 M), à vitesse constante. La température du bain, choisie dans le domaine de températures où la vitesse de déposition est maximale, est maintenue à 94 ± 0,5 ° C au moyen d'un thermostat.

En plus de l'étude analytique du bain proprement dite, le but de cette recherche est de déterminer les conditions expérimentales permettant de déposer le nickel avec une teneur en phosphore constante en fonction de l'épaisseur de la couche. Pour pouvoir étudier le bain jusqu'à son épuisement total en nickel dans un

temps raisonnablement court, la surface catalytique doit être très grande par rapport au volume de la solution. En effet, Gutzeit [21] a montré que, comme on pouvait le prévoir, la quantité de nickel déposée par unité de temps est proportionnelle à la surface catalytique. La germination du bain est réalisée par adjonction d'une solution de chlorure de palladium. Les conditions expérimentales choisies permettent de déposer la totalité du nickel sous forme pulvérulente après un temps de réaction variant entre 20 et 600 minutes suivant la vitesse d'introduction de l'hypophosphite de sodium.

Dans une seconde étape, les concentrations initiales en ions H⁺ et Ni⁺² sont maintenues constantes durant toute la durée de la réaction. Ces conditions permettent d'obtenir des dépôts dont la teneur en phosphore reste constante en fonction de l'épaisseur et sont réalisées par addition de solutions concentrées d'hydroxyde de sodium et de chlorure de nickel. Le bain utilisé renferme des ions fluorure qui, à la température de la déposition, détruisent rapidement la membrane de l'électrode de verre utilisée pour la mesure du pH. De plus, le dégagement d'hydrogène à la surface catalytique perturbe la mesure du pH effectuée dans le bain. Cette dernière doit donc être faite hors du récipient réactionnel; elle est réalisée en continu sur une dérivation d'une fraction de la solution refroidie à température ambiante. Une courbe d'étalonnage reliant le pH mesuré à température ambiante à celui mesuré à 94 ° C montre que la différence entre ces deux valeurs n'est pas plus grande que l'erreur propre de la mesure, c'est-à-dire ± 0,5 unité pH. Les pH indiqués dans ce travail sont toujours mesurés à température ambiante.

On réalise la germination du bain en introduisant le mélange constitué par 25 cm³ de chlorure de palladium M/1000 et 10 cm³ d'hypophosphite de sodium à 500 g/l dans 1,5 litre de bain à 94 ° C. On ajoute le réducteur goutte à goutte jusqu'à dégagement abondant d'hydrogène. Pour arrêter la réaction, on introduit rapidement 1,5 litre de bain à température ambiante. Des 3 litres de solution ainsi préparée, on en décante la plus grande partie pour ne garder que 500 cm³ de suspension dont on utilise le dixième pour la germination de chaque nouveau bain.

L'étude du bain est réalisée en partant toujours de 2 litres de solution; à intervalles de temps réguliers, des échantillons du milieu réactionnel sont prélevés pour déterminer les concentrations en nickel, en hypophosphite et en orthophosphite. La concentration en nickel est mesurée par la méthode complexométrique à l'E.D.T.A. alors que des mesures oxydimétriques permettent de déterminer les concentrations en hypophosphite [41] et en orthophosphite [7]. Dans nos conditions expérimentales, l'oxydation des orthophosphites en phosphates ne représente qu'environ le pour mille; cette proportion rend inutile la prise en considération de cette réaction dans les bilans. Dans quelques expériences, on a mesuré l'hydrogène dégagé par gravimétrie de l'eau formée après oxydation sur catalyseur de Pd/Al₂O₃¹⁾ à environ 300 ° C. L'erreur relative de chaque dosage est de ± 1 %.

On arrête la réaction au moment voulu en abaissant rapidement la température du bain. Le dépôt, plus ou moins pulvérulent, est filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché à l'étuve à 100 ° C pendant 2 heures. Le dosage du phosphore du dépôt est effectué par spectrophotométrie du phosphomolybdovanadate d'ammonium [51] avec une erreur relative de ± 1 %.

1) Catalyseur Type Mod «M», Engelhard Industriell AG, 8039 Zürich.

II - 1 - 2 - Résultats et discussion

II - 1 - 2 - 1 - Comportement général du bain

Dans la pratique courante du nickelage par réduction chimique, le rapport volume du bain/surface catalytique est grand; il s'ensuit que l'appauvrissement en nickel et la diminution du pH sont lents. Dans cette étude, nous avons choisi des conditions expérimentales particulières de façon à épuiser le nickel du bain dans un court laps de temps. Dans la première phase de ce travail, l'évolution générale du bain est étudiée jusqu'à son épuisement total en nickel, ce qui nécessite environ une mole d'hypophosphite pour 0,25 mole de nickel réduit. La vitesse d'introduction du réducteur varie entre 0,1 et 2,0 Mole/h. La figure 2 montre que l'appauvrissement du bain en nickel en fonction de la quantité d'hypophosphite utilisée est indépendant de la vitesse d'introduction du réducteur.

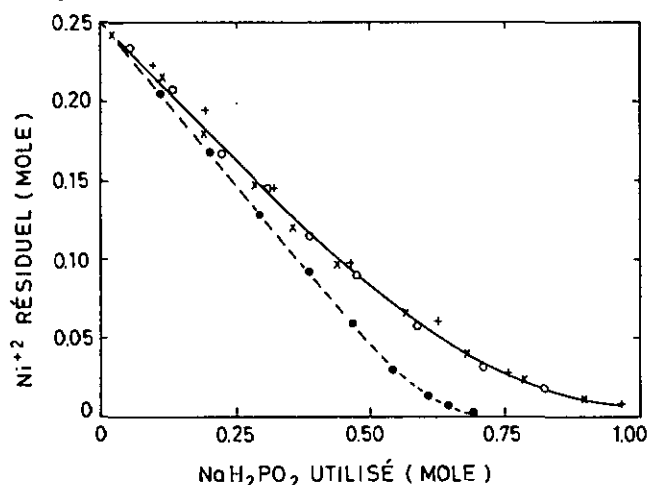


Fig. 2: Appauvrissement du bain en nickel en fonction de la quantité d'hypophosphite utilisée pour plusieurs vitesses d'introduction du réducteur et pour un pH initial de 5,0 maintenu constant ou non

○ v = 0,1 Mole/h
 × v = 0,5 Mole/h } pH non contrôlé
 + v = 2,0 Mole/h }
 ● v = 0,5 Mole/h, pH initial 5,0 maintenu constant

L'hypophosphite utilisé représente la quantité d'hypophosphite introduite dans le milieu réactionnel moins la quantité qui n'a pas encore réagi et par conséquent se trouve encore dans le bain au temps considéré. Sur la figure 3, on a représenté la variation des autres paramètres du bain, c'est-à-dire la concentration en hypophosphite, la quantité d'orthophosphite formée ainsi que le pH, en fonction de la quantité d'hypophosphite consommée. Comme exemple, on a représenté

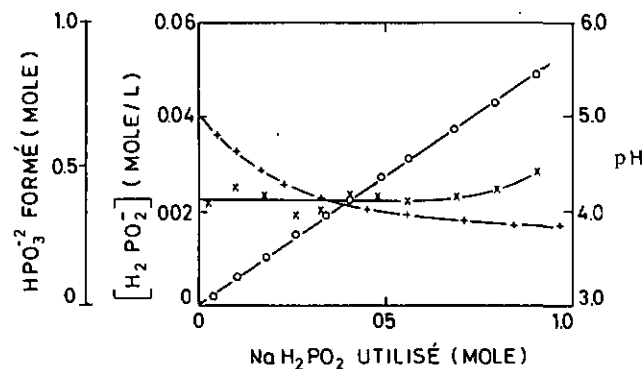


Fig. 3: Concentration en hypophosphite, orthophosphite formé et pH du bain en fonction de la quantité d'hypophosphite utilisée, v = 0,5 Mole/h

× [H₂PO₂⁻]
 ○ HPO₃⁻²
 + pH du bain

sur cette figure les mesures effectuées à une vitesse d'introduction du réducteur de 0,5 Mole/h. Parmi ces paramètres, seule la concentration en hypophosphite dépend de la vitesse d'introduction du réducteur. Cette concentration est approximativement constante durant toute la durée de la réaction pour une vitesse d'introduction du réducteur maintenue constante, quelle que soit cette vitesse entre 0,1 et 2,0 Mole/h. Le nombre de moles d'orthophosphite formé est légèrement inférieur au nombre de moles d'hypophosphite oxydé car une partie de ce dernier est transformée en phosphore selon la réaction (10), (16), (20) ou (26), suivant le mécanisme réactionnel. La diminution du pH en fonction de l'appauvrissement en nickel constitue un résultat important qui nous guidera dans la seconde phase de cette étude.

La teneur en phosphore du dépôt augmente avec la durée de la déposition, c'est-à-dire avec la quantité d'hypophosphite utilisée. Pour cette étude, chaque réaction est faite avec un nouveau bain et arrêtée après des temps différents. La teneur en phosphore est voisine de 3,5 % au début de la réaction (fig. 4, courbe pointillée) et atteint environ 13 % à la fin comme le montre la figure 5 qui représente le pourcentage de phosphore en fonction du poids du dépôt. La courbe (b)

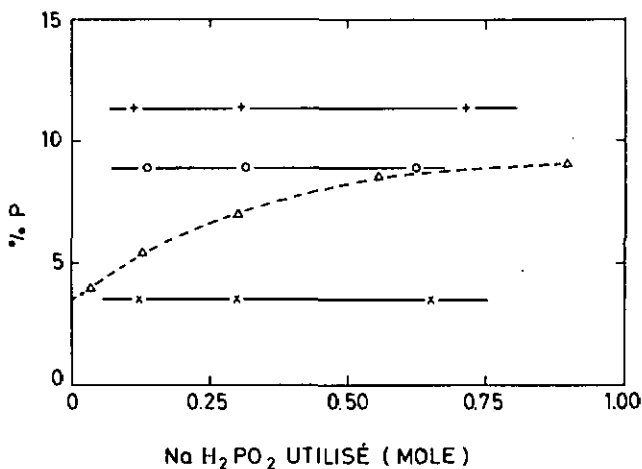


Fig. 4: Teneur en phosphore du nickel chimique en fonction de la quantité d'hypophosphite utilisée, v = 0,5 Mole/h
 △ pH initial 5,0, pH et [Ni⁺²] non contrôlés, % P = % P total
 × pH 5,0 } pH et [Ni⁺²] maintenus constants
 ○ pH 4,5 }
 + pH 4,0 }

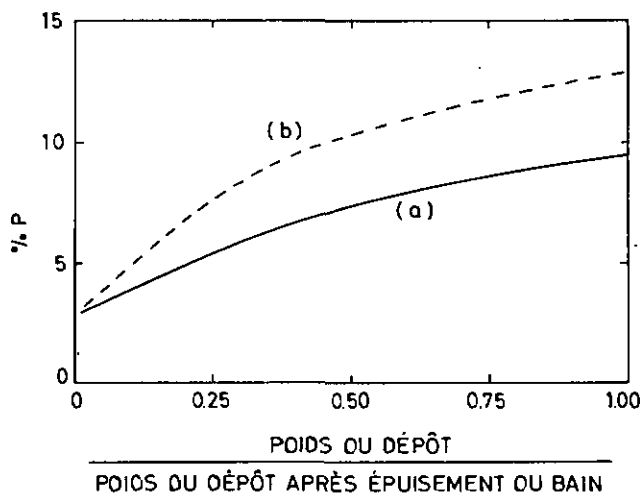


Fig. 5: Teneur en phosphore du nickel chimique en fonction du poids de dépôt, pH et [Ni⁺²] non contrôlés
 (a) % P total
 (b) % P par unité de masse déposée

est calculée, pour chaque unité de masse déposée, sur la base de la courbe (a) qui représente le pourcentage de phosphore total analysé. La teneur en phosphore ne dépend que légèrement de la concentration moyenne en hypophosphite durant la déposition (fig. 6). La concentration moyenne en hypophosphite est d'ailleurs une fonction de la vitesse d'introduction de l'hypophosphite de sodium comme le montre la figure 7.

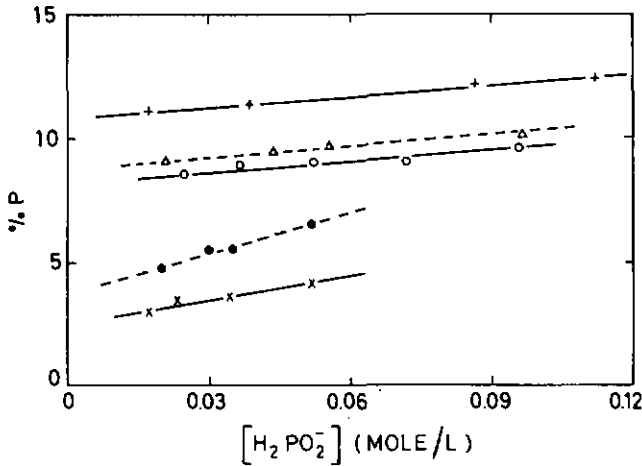


Fig. 6: Teneur en phosphore du dépôt en fonction de la concentration moyenne en hypophosphite
 Δ pH initial 5,0, pH et $[Ni^{+2}]$ non contrôlés, % P = % P total
 \bullet pH initial 5,0, maintenu constant, $[Ni^{+2}]$ non contrôlée
 \times pH 5,0
 \circ pH 4,5
 $+$ pH 4,0 } pH et $[Ni^{+2}]$ maintenus constants

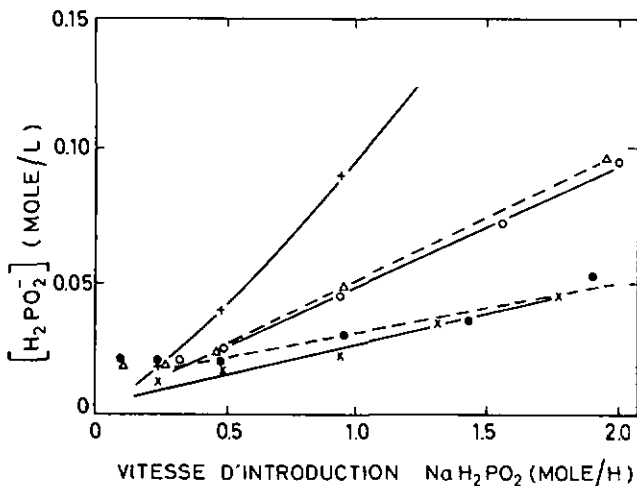


Fig. 7: Concentration moyenne en hypophosphite en fonction de la vitesse d'introduction de l'hypophosphite
 Δ pH initial 5,0, pH et $[Ni^{+2}]$ non contrôlés, % P = % P total
 \bullet pH initial 5,0, maintenu constant, $[Ni^{+2}]$ non contrôlée
 \times pH 5,0
 \circ pH 4,5
 $+$ pH 4,0 } pH et $[Ni^{+2}]$ maintenus constants

II - 1 - 2 - 2 - Comportement du bain à pH et $[Ni^{+2}]$ constants

L'étude du bain jusqu'à son épuisement total en nickel montre que le but de cette étude n'est pas atteint puisque la teneur en phosphore du dépôt augmente considérablement avec son épaisseur. Dans une seconde phase, les conditions initiales du bain sont maintenues constantes. On commence par maintenir constant le pH initial du bain durant toute la durée

de la réaction par adjonction d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 50 %. La teneur en phosphore du dépôt résultant de l'épuisement du bain à une vitesse d'introduction du réducteur de 0,5 Mole/h est de 5,5 % (fig. 6) alors qu'elle est voisine de 9,3 % pour le même bain agissant sans contrôle du pH. Cette condition ne suffisant pas, on maintient constante, en plus du pH, la concentration en nickel par adjonction d'une solution aqueuse de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ à une concentration de 800 g/l. Le comportement du bain est étudié aux pH 5,0; 4,5 et 4,0 qui correspondent aux pH initial, moyen et final du bain agissant sans contrôle. En ce qui concerne la teneur en phosphore en fonction de l'épaisseur du dépôt, le but proposé est atteint puisque le pourcentage en phosphore est constant durant toute la durée de la déposition, quelle que soit la valeur du pH (fig. 4).

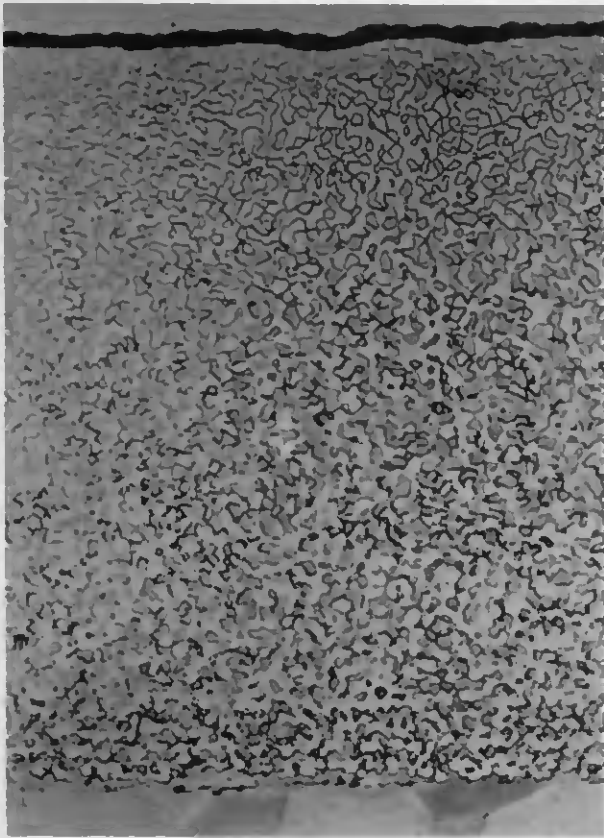
Ces résultats apparaissent sous une autre forme sur les microphotographies (a) à (d) de la figure 8. Le dépôt est effectué sur des plaquettes de nickel pur, traité thermiquement à 800° C pendant 2 heures, enrobé d'une mince couche de cuivre — à l'exception de l'échantillon représenté sur la photo (c) — et de nickel électrolytique, monté dans le plexiglas, poli dans le plan perpendiculaire à celui de la croissance du dépôt et attaqué avec $FeCl_3 - HCl$.

Les photographies (a) à (c) représentent le dépôt chimique de nickel effectué à pH et concentration en nickel constants, aux pH 5,0; 4,5 et 4,0 correspondant à des teneurs en phosphore d'environ 4; 8 et 12 %. La phase correspondant au nickel, la plus abondante sur la photographie (a) et la moins abondante sur la photographie (c), est attaquée par le réactif $FeCl_3 - HCl$, contrairement à la phase phosphore de nickel Ni_3P qui est la phase la moins abondante sur la photographie (a) et la phase la plus abondante sur la photographie (c). La photographie (d) montre le nickel chimique déposé jusqu'à épuisement du bain en nickel, sans contrôle du pH qui est initialement de 5,0. La teneur totale en phosphore est de 10 %. A l'interface métal-dépôt (partie inférieure), la structure correspond à celle d'un dépôt contenant 4 % de phosphore (photo (a)) tandis que la structure de la surface extérieure (partie supérieure) correspond à un dépôt contenant 12 % de phosphore (photo (c)).

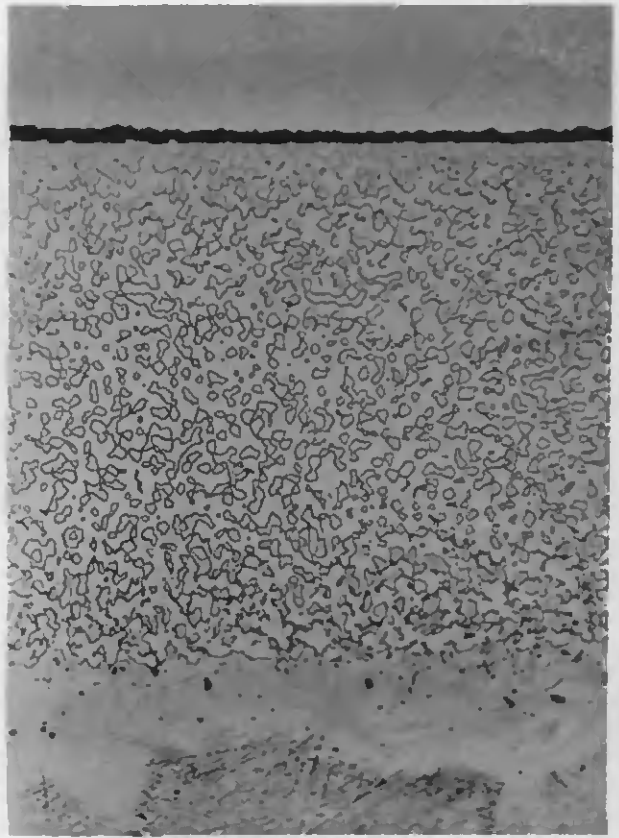
Comme le montre clairement la figure 6, la teneur en phosphore du dépôt est conditionnée d'abord par le pH du bain et ensuite seulement par la concentration moyenne en hypophosphite.

Dans les limites des vitesses étudiées, la vitesse de déposition du nickel à pH 5,0 est une fonction linéaire de la vitesse d'introduction de l'hypophosphite (fig. 9). Aux pH inférieurs à 5,0, la vitesse de déposition du nickel n'est linéaire que pour des vitesses d'introduction du réducteur plus petites que 1,0 Mole/h et tend vers une vitesse limite qui dépend du pH. Ce fait est la conséquence de la vitesse d'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite qui dépend directement de la valeur du pH (fig. 10). La comparaison des figures 9 et 10 montre que les courbes de la vitesse de déposition du nickel et de la vitesse de formation de l'orthophosphite en fonction de la vitesse d'introduction de l'hypophosphite sont essentiellement les mêmes. On peut en conclure que, selon le mécanisme réactionnel, la réaction (4), (14), (18) ou (23-24) conditionne la vitesse de la déposition. Ce résultat justifie l'hypothèse du transfert de l'intermédiaire de réduction (hydrure, hydrogène atomique) sans que ce dernier soit jamais à l'état libre.

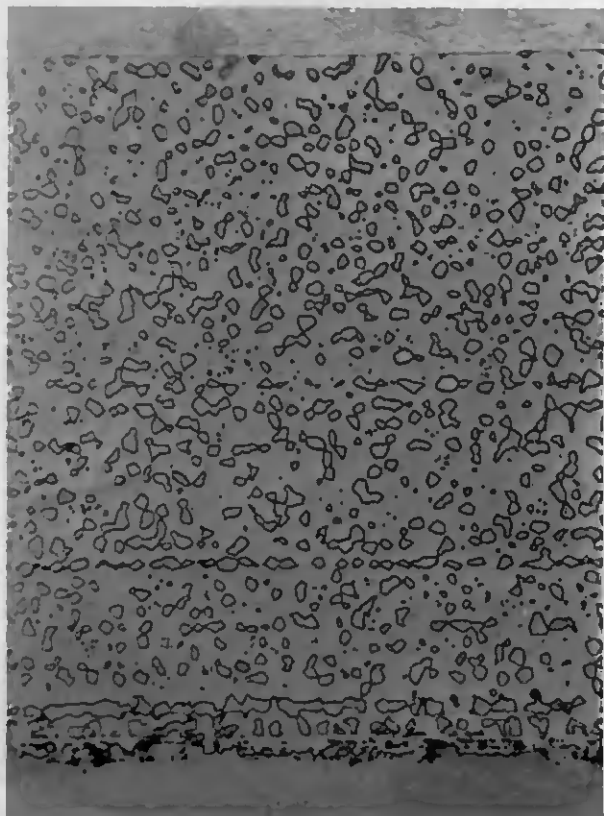
La concentration moyenne en réducteur étant une fonction linéaire de sa vitesse d'introduction (fig. 7), la vi-



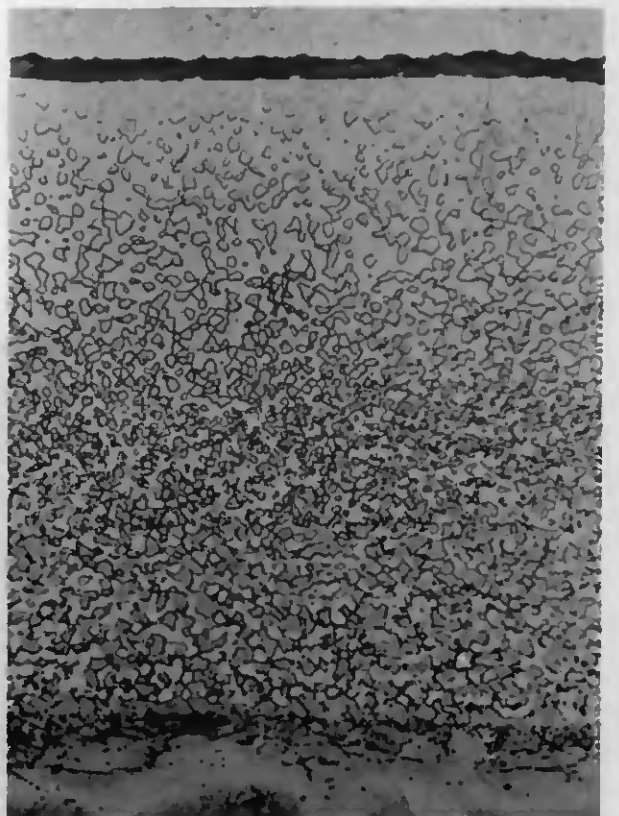
a



b



c



d

Fig. 8: a) Coupe d'un dépôt chimique de nickel contenant 4 % de phosphore, obtenu en maintenant le pH et la concentration en nickel constants, traité thermiquement à 800 ° C pendant 2 heures sous vide, attaqué avec $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$, $G = 750 \times$;
b) Idem, avec 8 % de phosphore;
c) Idem, avec 12 % de phosphore;
d) Idem, avec 10 % de phosphore total, obtenu sans contrôle du pH ni de la concentration en nickel du bain, pH initial 5,0

tesse de déposition du nickel (fig. 9) est aussi une fonction de la concentration en hypophosphite. Ce résultat correspond à celui trouvé par Gutzeit [21].

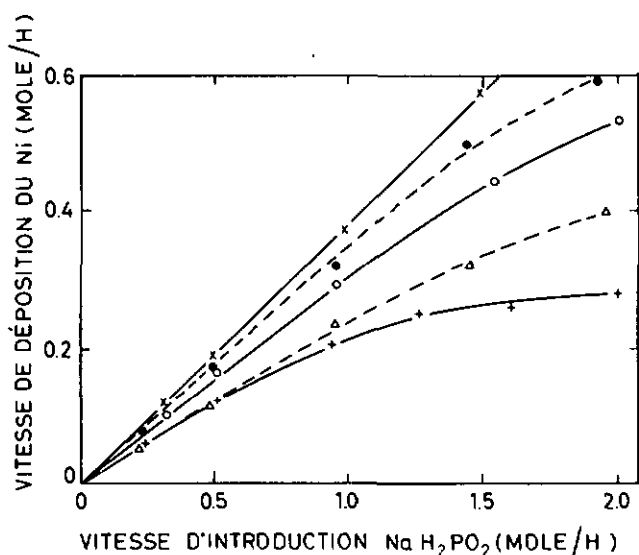


Fig. 9: Vitesse de déposition du nickel en fonction de la vitesse d'introduction de l'hypophosphite
 Δ pH initial 5,0, pH et $[Ni^{+2}]$ non contrôlés, % P = % P total
 \bullet pH initial 5,0, maintenu constant, $[Ni^{+2}]$ non contrôlée
 \times pH 5,0
 \circ pH 4,5
 $+$ pH 4,0 } pH et $[Ni^{+2}]$ maintenus constants

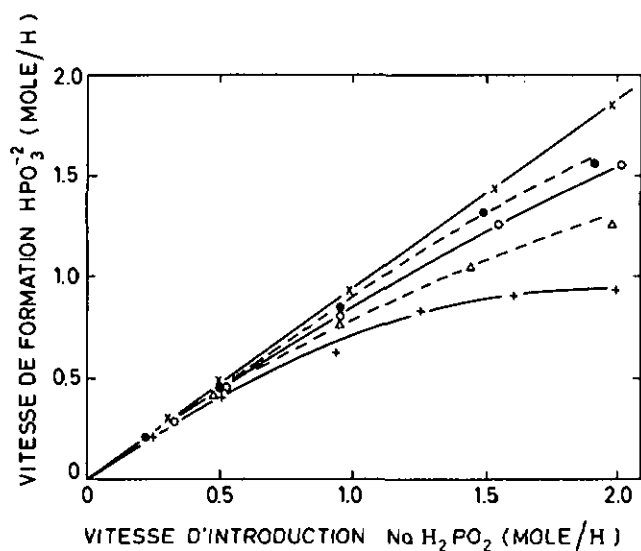
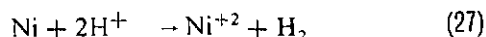


Fig. 10: Vitesse de formation de l'orthophosphate en fonction de la vitesse d'introduction de l'hypophosphite
 Δ pH initial 5,0, pH et $[Ni^{+2}]$ non contrôlés, % P = % P total
 \bullet pH initial 5,0 maintenu constant, $[Ni^{+2}]$ non contrôlée
 \times pH 5,0
 \circ pH 4,5
 $+$ pH 4,0 } pH et $[Ni^{+2}]$ maintenus constants

Quand le pH du bain est suffisamment bas, le nickel déposé peut être dissous selon la réaction:



Dans nos conditions expérimentales, la surface catalytique étant très grande par rapport au volume du bain, cette réaction peut ne pas être négligeable. Le rapport nickel oxydé selon la réaction (27) sur nickel déposé selon la réaction (15) ou (23-24), à pH 3,0 et 5,0 est respectivement $< 0,05$ et $< 0,01$. Les résultats reportés dans ce travail n'ont pas été corrigés de ces valeurs.

II - 1 - 2 - 3 - Rendements

La définition du rendement conduit à deux rapports selon qu'on s'intéresse uniquement à la déposition du nickel ou à celle de l'alliage Ni-P. On distinguera donc le rapport molaire Ni formé/ $H_2PO_2^-$ consommé du rendement de la déposition qui est le rapport des produits utiles formés (Ni + P) sur l'hypophosphite consommé.

Le rapport molaire Ni/ $H_2PO_2^-$ est plus grand pour un bain dont le pH est maintenu constant à 5,0 que pour le même bain agissant sans contrôle du pH (fig. 2). La figure 11 montre la quantité de nickel déposé en fonction de la quantité d'hypophosphite utilisé pour des bains dont les concentrations en ions H^+ et Ni^{+2} sont maintenues constantes et pour des pH variant entre 5,8 et 3,0. Ces résultats sont valables quelle que soit la vitesse d'introduction du réducteur étudié. A pH 5,0, une précipitation d'orthophosphate de nickel se produit après utilisation d'environ 0,4 mole d'hypophosphite. A pH 5,8, l'hydroxyde et l'orthophosphate de nickel précipitent après utilisation d'environ 0,1 mole de réducteur.

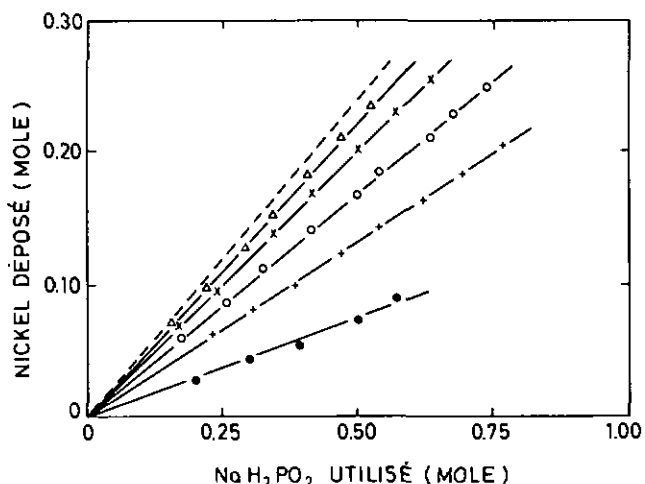


Fig. 11: Nickel déposé en fonction de la quantité d'hypophosphite utilisée, $v = 0,5$ Mole/h
 ----- Courbe stœchiométrique pour 2,2 % de phosphore correspondant à un pH du bain de 5,8

Δ pH 5,8
 \times pH 5,0
 \circ pH 4,5
 $+$ pH 4,0
 \bullet pH 3,0 } pH et $[Ni^{+2}]$ maintenus constants

Pour tirer parti des résultats de la figure 11, on doit considérer:

1. que le phosphore du dépôt provient de la réduction de l'hypophosphite (réaction (10), (16), (20) ou (26), selon le mécanisme réactionnel); par conséquent, qu'il est à l'origine d'une consommation du réducteur dont on doit tenir compte pour avoir le rendement effectif;
2. que la teneur en phosphore du dépôt dépend du pH du bain.

Ainsi, les rapports stœchiométriques Ni/ $H_2PO_2^-$ prévus par les différents mécanismes ne sont plus de 1:2 pour le mécanisme par transfert d'hydrures et pour celui faisant intervenir le nickel hydroxylé ou de 1:1 pour le mécanisme électrochimique et pour celui agissant par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique mais sont, pour différents pH, ceux figurant dans le tableau I.

Le mécanisme électrochimique symbolisé par e^- et celui par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique (H) ne rendent pas compte des résultats expérimentaux puisqu'ils prévoient un rapport molaire Ni/ $H_2PO_2^-$

voisin de 1,0 aux pH élevés alors que la valeur mesurée n'excède jamais 0,5. Le mécanisme par transfert d'hydrures (H^-) et celui faisant intervenir le nickel

hydroxylé (Ni_{aq}^{2+} $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Ni} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$) prévoit un rapport molaire

$Ni/H_2PO_2^-$ voisin de celui mesuré à pH 5,8 alors qu'aux pH inférieurs, la valeur obtenue s'éloigne sensiblement de celle prévue. Le mécanisme par transfert d'hydrures explique l'apparente divergence entre les valeurs expérimentales et celles prévues, par l'augmentation de la concentration en proton au fur et à mesure que le pH diminue. Ce phénomène provoque la réaction de combinaison hydrure-proton (réaction (12)) dans des proportions plus importantes quand le pH diminue et laisse une plus petite quantité d'ions hydrures pour participer à la réduction de l'ion nickel selon la réaction (15). Le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé explique ce comportement par le fait que la concentration en nickel hydroxylé diminue avec le pH, l'oxydation de l'hypophosphite selon la réaction (1) devient compétitive avec la réaction (23-24). On peut prévoir que le rendement maximum sera obtenu à un pH immédiatement inférieur à celui de la précipitation de l'hydroxyde puisque ce dernier inhibe la réaction (23-24). Le mécanisme électrochimique et celui par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique ne permettent pas d'expliquer ce phénomène.

Tableau 1: Rapports molaires $Ni/H_2PO_2^-$ pour différents pH du bain

pH	% P du dépôt	$Ni/H_2PO_2^-$		$Ni/H_2PO_2^-$ calculés
		exp. (fig. 11)	H^- et $Ni_{aq}^{2+} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Ni} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ (H) et e^-	
5,8	2,2	0,45	0,48	0,94
5,0	3,5	0,41	0,47	0,91
4,5	8,9	0,34	0,42	0,78
4,0	11,4	0,27	0,40	0,73
3,0	14,1	0,15	0,38	0,68

A partir des données contenues dans la figure 11 et le tableau 2, donné ci-après, on peut déduire le rendement de la déposition en fonction du pH du bain. Le rendement est défini comme le rapport des produits utiles formés, exprimés en équivalents d'hypophosphite, sur l'hypophosphite utilisé. Le mécanisme électrochimique et celui par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique ne rendant pas compte des rapports molaires $Ni/H_2PO_2^-$ expérimentaux, nous ne les ferons pas intervenir dans cette discussion. Pour les deux autres mécanismes, le rendement de la déposition défini ci-dessus est égal à $\frac{2 Ni + 2 P}{H_2PO_2^-}$.

Pour le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé, on admet que tout le nickel participant à la réaction (26) provient de la réaction (23-24) et tout le $NiOH_{ads}$ formé dans la réaction (26) participe à la réaction (24).

La valeur de ce rapport dépend des conditions expérimentales de la déposition (fig. 12). Pour les expériences dans lesquelles l'hydrogène dégagé a été mesuré et qui seront décrites au chapitre suivant, les concentrations en ions H^+ et Ni^{2+} ne sont pas maintenues cons-

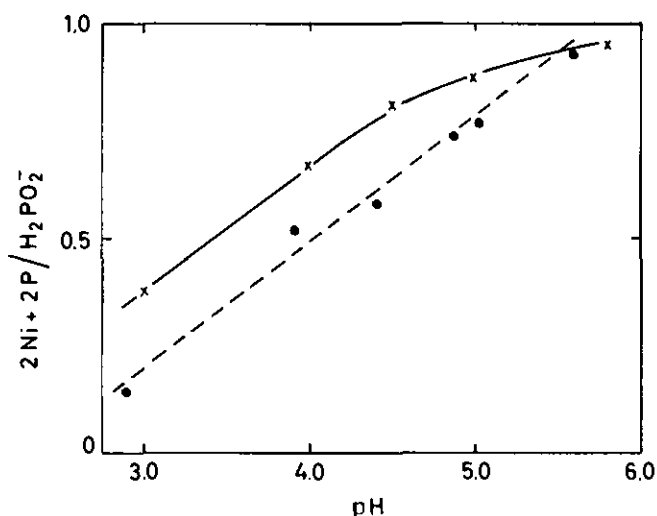


Fig. 12: Rendement de la déposition en fonction du pH du bain (se reporter au texte)
 x pH et $[Ni^{2+}]$ maintenus constants, hypophosphite ajouté de manière continue
 • pH et $[Ni^{2+}]$ non contrôlés, hypophosphite ajouté en une fois au début de la réaction (valeurs extraites du Tableau 2)

tantes et l'hypophosphite est ajouté en une fois au début de la réaction. Le rapport produits utiles formés/hypophosphite utilisé est plus faible dans ce cas que dans celui où le pH ainsi que la concentration en ions Ni^{2+} sont maintenus constants et où l'hypophosphite est ajouté de façon continue. La différence entre ces deux conditions expérimentales extrêmes apparaissait déjà dans les figures 2 et 9 pour un pH de 5,0. La figure 12 montre que le complément à 1,0 du rapport produits utiles formés sur hypophosphite utilisé qui représente l'hydrogène dégagé selon la réaction (1), diminue à peu près linéairement quand le pH augmente. Le complément à 1,0 de ce rapport dépend donc directement de la concentration en ions H^+ . Un tel résultat est prévu par la réaction (12) du mécanisme par transfert d'hydrures et inclus également dans le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé puisque la concentration en nickel hydroxylé est fonction du pH du bain (réaction (23)).

II - 1 - 2 - 4 - Bilan de matière

Pour compléter cette étude analytique, nous avons fait le bilan de matière de la déposition. En plus des dosages précédemment effectués, l'établissement de ce bilan nécessite la mesure de l'hydrogène dégagé. Le volume de bain utilisé pour ces expériences est le même que précédemment, c'est-à-dire 2 litres. La quantité d'hypophosphite utilisée est plus petite que 80 mM; elle est choisie de façon que les variations des concentrations en ions H^+ et Ni^{2+} soient négligeables et que leur maintien durant la réaction ne soit pas nécessaire. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 2.

Nous commencerons par examiner le cas du mécanisme par transfert d'hydrures. D'une part, à chaque mole d'hypophosphite consommée correspond la somme molaire de l'orthophosphite et du phosphore formés. D'autre part, l'hypophosphite utilisé se retrouve dans le nickel déposé (réaction(15)), le phosphore formé (réaction (16)) et l'hydrogène dégagé (réactions (12), (15) et (16)). Si les quantités molaires correspondant au nickel et au phosphore déposés sont exprimées en quantité molaire d'hypophosphite utilisée, elles doivent être multipliées par deux puisqu'à chaque mole de nickel et de phosphore réduite correspondent deux moles d'hypophosphite utilisées. L'hydrogène de la réaction (12) est

Tableau 2: Bilan de matière de la déposition pour différents pH du bain

pH initial	pH final	% P dépôt	H ₂ PO ₂ ⁻ utilisé (mM)	HPO ₃ ⁻² formé (mM)	Ni déposé (mM)	P déposé (mM)	H ₂ total dégagé (mM)	Equivalents H ₂ PO ₂ ⁻ = Ni + 3/2 P + H ₂ (mM)	2 Ni + 2 P / 11/2 PO ₂ ⁻
5.80	5.39	2,31	48,6	47,9	21,4	1,0	26,6	49,5	0.93
5.09	4.94	3,23	49,5	48,6	17,7	1,1	30,0	49,3	0.77
4.50	4.36	7.30	49,5	48,7	12,4	1,9	33,6	48,8	0.58
4.01	3.81	12,0	73,6	69,5	15,0	3,9	52,0	72,3	0.52
3,00	2,80	14,0	81,8	80,5	4,2	1,3	74,9	81,0	0.14

ajouté alors qu'une mole de nickel et une demi-mole de phosphore doivent être soustraites pour tenir compte de l'hydrogène des réactions (15) et (16). En fait, ces deux dernières réactions ont déjà été prises en considération avec le nickel et le phosphore déposés. Finalement, l'hypophosphite utilisé correspond à la quantité molaire: Ni + 3/2 P + H₂, où Ni, P et H₂ sont exprimés en équivalents d'hypophosphite. Un raisonnement identique appliqué aux autres mécanismes donne le même résultat. Dans le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé, il faut tenir compte du fait que la quantité de nickel inclus dans le dépôt ne représente pas la totalité du métal réduit mais seulement cette quantité soustraite de la quantité molaire de phosphore déposée puisque pour une mole de phosphore déposée, une mole de nickel est dissoute selon la réaction (26). En plus, le NiOH_{ads} formé dans la réaction (26) participe à la réaction (24). Le Tableau 13 résume les différentes réactions.

Les résultats contenus dans le Tableau 2 montrent de façon satisfaisante que le bilan des corps réagissants et des produits de réaction correspond à celui prévu par les différents mécanismes réactionnels proposés.

II - 1 - 3 - Conclusions

L'étude générale d'un bain de nickelage par réduction chimique a permis de montrer qu'en maintenant les concentrations en ions H⁺ et Ni²⁺ constantes durant toute la durée de la réaction, la teneur en phosphore du dépôt est constante en fonction de l'épaisseur de la couche. Le même bain, utilisé de pH 5,8 à pH 3,0, permet d'obtenir des dépôts contenant entre 2 et 14 % de phosphore.

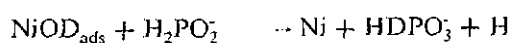
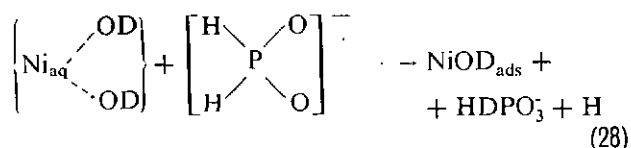
L'étude analytique continue du bain durant la déposition montre que le rapport molaire Ni formé/H₂PO₂⁻ consommé est toujours inférieur à 0,5. A pH 5,8, la valeur expérimentale de ce rapport correspond à celle calculée pour le mécanisme par transfert d'hydrures et pour celui faisant intervenir le nickel hydroxylé. Aux pH inférieurs à 5,0, la valeur observée s'éloigne de celle prévue par le mécanisme par transfert d'hydrures du fait que la réaction (12) de combinaison proton-hydrure devient compétitive avec les réactions de formation du nickel et du phosphore (réactions (15) et (16)). Le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé explique ce comportement par le fait que, la concen-

tration en nickel hydroxylé diminuant avec le pH, l'oxydation de l'hypophosphite selon la réaction (1) devient compétitive avec les réactions (23-24) et (26). Le mécanisme électrochimique et celui par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique ne permettent pas d'expliquer ces résultats.

Deux des quatre principaux mécanismes réactionnels proposés sont compatibles avec nos résultats expérimentaux: le mécanisme par transfert d'hydrures et celui faisant intervenir le nickel hydroxylé. Ce sont également les deux seuls mécanismes qui permettent d'expliquer les résultats de Sutyagina, Gorbunova et Glazunov [63] concernant l'origine de l'hydrogène dégagé au cours de la déposition. Rappelons en effet que ces auteurs, étudiant la composition isotopique du gaz dégagé lors de la décomposition catalytique de l'hypophosphite, ont trouvé qu'elle est différente suivant que la réaction est exécutée en présence ou en l'absence d'ions nickel. La quantité d'hydrogène ne provenant pas de la liaison P-H (c'est-à-dire provenant du solvant) par rapport à la quantité totale d'hydrogène dégagé est comprise entre 45 et 50 % si l'oxydation de l'hypophosphite est exécutée sur un catalyseur de nickel, dans une solution exempte d'ions nickel; elle diminue fortement, jusqu'à environ 8 %, dans le gaz dégagé lors de la réaction durant laquelle l'ion nickel est réduit.

Le mécanisme par transfert d'hydrures permet d'expliquer ces résultats puisque, dans la réaction (15), lorsque le nickel est réduit, l'hydrogène dégagé provient de celui initialement lié au phosphore dans l'hypophosphite (réaction (17)) alors que dans la réaction (12) ou (1), en l'absence d'ions nickel, la moitié de l'hydrogène provient de l'eau et l'autre moitié de celui initialement lié au phosphore dans l'hypophosphite.

Le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé permet également de rendre compte des résultats relatés par les auteurs russes. Lorsque le nickel est réduit, l'hydrogène de la réaction (23-24) provient de celui initialement lié au phosphore dans l'hypophosphite, conformément à la réaction (28) qui est établie en supposant que le deutérium, utilisé comme traceur, est localisé dans l'eau:



En l'absence d'ions nickel, l'explication est la même que celle avancée pour le mécanisme par transfert d'hydrures et rejoint d'ailleurs les résultats de Wieland et Winger [67], réactions (1), (2) et (3).

Ni le mécanisme électrochimique, ni celui par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique ne permettent de rendre compte des résultats de Sutyagina, Gorbunova et Glazunov.

Les différentes méthodes analytiques utilisées aboutissent toutes à la même conclusion: le mécanisme par transfert d'hydrures et celui faisant intervenir le nickel hydroxylé rendent également compte des résultats expérimentaux; elles ne permettent pas de différencier les deux mécanismes réactionnels possibles.

II - 2 - Etude calorimétrique

L'étude calorimétrique de la déposition chimique du nickel a été entreprise pour établir le bilan énergétique du système déposition-dépôt. Comme nous le montrons dans le chapitre suivant, le phosphore du dépôt n'est pas à l'état élémentaire mais inclus sous forme de phosphure de nickel Ni_2P . Il s'agit donc de montrer que l'énergie de formation du Ni_2P est contenue dans la chaleur de formation du dépôt chimique de nickel.

II - 2 - 1 - Partie expérimentale

L'énergie de formation du dépôt chimique de nickel est mesurée à $94^\circ C$, température se trouvant dans le domaine où la vitesse de déposition est maximale. A cette température, les chaleurs de réaction ne peuvent pas être calculées de façon précise sur la base des valeurs tabulées à $25^\circ C$, car on ne connaît pas la chaleur spécifique des ions en solution aqueuse. On est donc amené à mesurer, en plus de la chaleur de réaction de la déposition chimique du nickel, la chaleur de réaction de l'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite et celle de l'oxydation du nickel métallique en Ni^{+2} .

La nature des réactions étudiées détermine le type de calorimètre à utiliser. Dans les trois principales réactions qui nous intéressent, l'hydrogène apparaît comme produit de réaction; ce dégagement gazeux nous a contraint à travailler à volume constant, par conséquent à mesurer l'énergie interne ΔE . Nous avons choisi, en plus, un système réalisant aussi bien que possible des conditions adiabatiques.

II - 2 - 1 - 1 - Produits de départ

L'hypophosphite de sodium utilisé¹⁾ correspond à la qualité Ph.H.V; c'est le produit le plus pur trouvé dans le commerce. Il est dosé par deux méthodes différentes: iodométrie [41] et cérométrie [3]. La moyenne des deux mesures montre que le produit utilisé est pur à $100 \pm 0,5 \%$. La précision des dosages n'est pas suffisante pour qu'une correction soit justifiée; par conséquent, on a employé l'hypophosphite en le considérant comme un produit pur à 100% , sans purification ultérieure.

¹⁾ Sigfried AG, 4800 Zofingen.

Le nickel utilisé est une poudre de nickel ex-carbonyle¹⁾ renfermant: C : 0,05-0,10 %, O_2 : 0,10 %, S : $< 0,001 \%$, Fe : $< 0,01 \%$, le solde étant constitué par le nickel. Ce produit est utilisé sans purification ultérieure; dans les calculs, on ne tient pas compte des impuretés qu'il contient.

L'eau utilisée pour préparer les solutions d'hydroxyde de sodium et pour mesurer les chaleurs de dilution est déminéralisée sur résine échangeuse d'ions puis portée à ébullition et purgée avec de l'argon pendant environ 1 heure pour éliminer le CO_2 ; elle est ensuite refroidie sous passage d'argon et conservée en flacon rodé. Avant l'emploi, l'eau purifiée ou la solution utilisée est à nouveau portée à ébullition sous passage d'argon puis siphonnée dans le Dewar préalablement purgé d'air par passage d'argon. Pour les réactions où se produit un dégagement d'hydrogène, on sature la solution avec ce gaz avant de la siphonner dans le Dewar purgé avec de l'argon. Cette préparation nous évite de tenir compte de la chaleur de dissolution de l'hydrogène.

Les autres réactifs utilisés sont généralement des produits «pour analyse»²⁾.

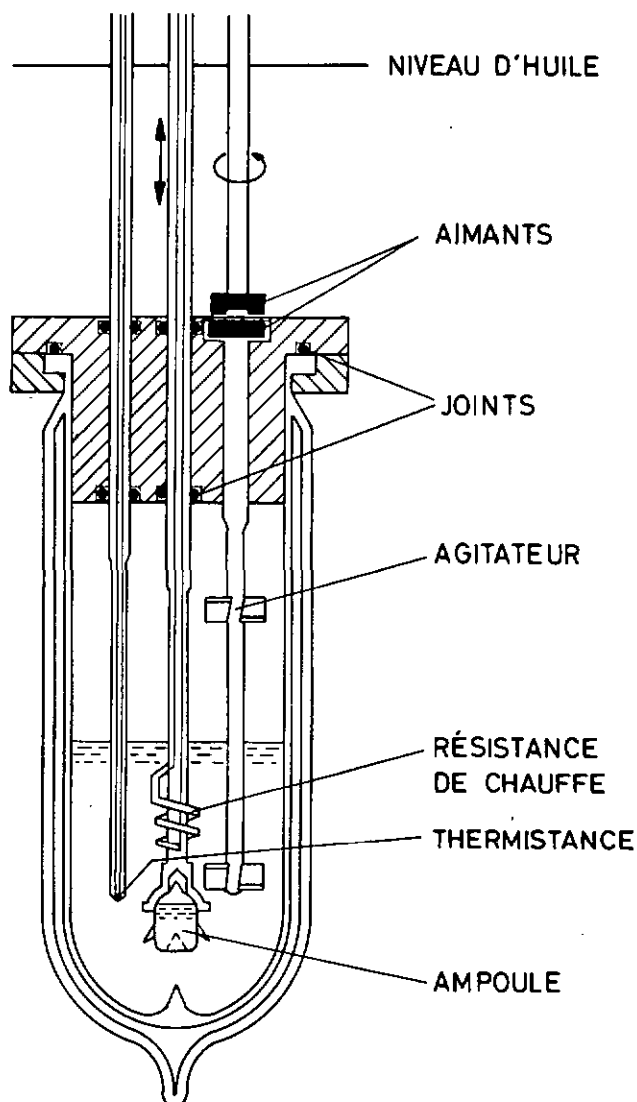


Fig. 13: Coupe schématique du calorimètre

¹⁾ Type 122, The International Nickel Company (Mond) Ltd., vendu par Fluka AG, 9470 Buchs.

²⁾ E. Merck AG, Darmstadt, Allemagne.

II - 2 - 1 - 2 - Appareillage et mode opératoire

Le liquide thermostatique est constitué par de l'huile de paraffine P.L.S. dont la viscosité à 20° C est d'environ 2 stokes. La variation relative de température est $< \pm 0,005^\circ \text{C}$. La température absolue est mesurée au moyen d'un thermomètre Desaga étalonné. La cuve thermostatisée est suffisamment grande pour recevoir deux calorimètres, de sorte qu'il est possible de travailler soit en mesure directe, soit en mesure différentielle.

Le corps principal du calorimètre représenté sur la figure 13 est un Dewar d'une capacité d'environ 1 litre, fermé par un bouchon en téflon de 60 mm d'épaisseur. Deux trous percés dans le bouchon laissent passer la thermistance et la baguette support de la résistance de chauffe R_c ainsi que de l'ampoule contenant le réactif. L'étanchéité est assurée par des joints en Viton¹⁾ (copolymère de fluorovinylidène et d'hexafluoropropylène). Une baguette de verre munie d'une hélice à 4 pales, entraînée magnétiquement à 250 t/min, assure l'agitation. L'aimant se trouvant à l'intérieur du calorimètre est monté dans la baguette de verre pour éviter tout contact avec les vapeurs. Les thermistances utilisées ont une résistance d'environ $6 \text{ k}\Omega$ à 94°C ($100 \text{ k}\Omega$ à 20°C) et sont appariées à $\pm 1\%$ ²⁾.

La résistance de chauffe R_c a environ 50Ω ; elle est faite d'un fil de Karma³⁾ (alliage 80/20 Ni-Cr) de 0,10 mm de diamètre. L'isolation du milieu réactionnel est assurée par un tube de verre pyrex monté en forme de serpent. Deux fils de platine sont sertis à chaque extrémité de la résistance et servent d'intermédiaire entre cette dernière et les fils de cuivre amenant le courant. Le platine est verrouillé pour diminuer les fuites thermiques le long des fils de cuivre. Les ampoules de verre scellées contenant le réactif sont fixées à la baguette support par un fil de nylon ou de platine. Pour les expériences où l'acide chlorhydrique constitue le milieu réactionnel, on utilise un fil de platine; on emploie un fil de nylon pour les mesures de la chaleur de réaction de la déposition chimique du nickel et de l'oxydation de l'hypophosphite puisque les métaux catalysent ces réactions.

Après avoir introduit le calorimètre dans le thermostat, on porte sa température à 94°C au moyen de la résistance de chauffe et on l'abandonne pendant au moins une nuit pour permettre aux températures de s'équilibrer. Après stabilisation, la température à l'intérieur du calorimètre est généralement de $94,00 \pm 0,05^\circ \text{C}$. L'ampoule est alors brisée par abaissement brutal de la baguette support sur un bec de verre soudé au fond du Dewar. Après avoir laissé le calorimètre reprendre sa température d'équilibre, on exécute un ou deux étalonnages par chauffage électrique sur le même intervalle de températures que celui observé pour la réaction chimique. Dans les mesures de la chaleur de réaction de la déposition chimique du nickel, l'étalonnage précède le bris de l'ampoule pour réduire au maximum le temps pendant lequel le nickel et l'orthophosphite peuvent s'oxyder.

La mesure relative de la température du calorimètre est effectuée au moyen d'un dispositif électronique constitué par un oscillateur, un pont, un amplificateur et un détecteur synchrone construit sur le principe dé-

crit par Nancollas et Hardy [43]. Les deux branches du pont comprennent soit une thermistance et une résistance de référence si la mesure est relative, soit deux thermistances si la mesure est différentielle. Pour augmenter la sensibilité, les variations de tension sont amplifiées, ce qui nécessite l'alimentation du pont en courant alternatif pour éviter les inconvénients dus aux dérives thermiques inhérentes à l'utilisation du courant continu. La sensibilité est de $16 \text{ mV}/0,001^\circ \text{C}$ par volt de tension d'alimentation du pont et pour le type de thermistance utilisée. La sensibilité est directement proportionnelle à la tension d'alimentation du pont.

Une minuterie électronique commande le circuit de chauffage formé par une résistance étalon R_e (constituée de deux résistances de 10 et $20 \Omega \pm 0,05\%$) connectées en parallèle) et par la résistance de chauffe connectées en série. Le circuit est alimenté par une tension stabilisée. Pour obtenir l'énergie dissipée dans la résistance de chauffe R_c , on mesure, au moyen d'un voltmètre numérique Solartron LM 1420.2, les différences de potentiel V_c et V_e aux extrémités des résistances R_c et R_e placées en série. L'énergie est égale à $V_e V_c t / R_e$.

Le volume de liquide utilisé est généralement de 500 cm^3 . Lors des mesures des chaleurs de dilution, le volume exact est calculé sur la base de la quantité de réactif pesé dans l'ampoule de façon que la dilution désirée soit obtenue. Autant que possible, on choisit la proportion des réactifs pour que l'augmentation de température soit voisine de $0,2$ à $0,3^\circ \text{C}$. Pour les mesures des chaleurs de dilution, la dimension du calorimètre ne permet pas d'obtenir cette augmentation de température; ceci aura pour conséquence de diminuer la précision de ces mesures.

Il est difficile de vérifier le bon fonctionnement du calorimètre car, à notre connaissance, aucune chaleur de réaction bien reconnue n'a été mesurée à 94°C . Cependant, la chaleur d'ionisation de l'eau à température ambiante est bien établie [47] et la chaleur spécifique des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, d'hydroxyde de sodium et de chlorure de sodium, entre 10 et 120°C , a été étudiée par Ackermann [1]. Les valeurs reportées dans ces deux publications permettent de calculer la chaleur de neutralisation à 367°K : $\Delta H_{N,367^\circ \text{K}}^\circ = -10,15 \text{ kcal/mole}$. La précision de cette valeur est certainement inférieure au pourcent car Ackermann extrapole les chaleurs spécifiques à une dilution infinie à partir de trois mesures effectuées à des concentrations de $0,5$; $1,0$ et $2,0 \text{ M}$. Comme nous le montrerons dans le chapitre suivant, Tableaux 7 et 10, nous avons trouvé la valeur $\Delta H_{367^\circ \text{K}}^\circ = -10,08 \pm 0,05 \text{ kcal/mole}$, pour cette même réaction à une dilution de $n = 4000$ ($n = \text{moles H}_2\text{O}/\text{moles produit dissous}$), valeur en bon accord avec celle calculée à partir des données de la littérature.

II - 2 - 2 - Résultats et discussion

II - 2 - 2 - 1 - Oxydation de l'hypophosphite

Plusieurs métaux catalysent cette réaction. Les données de la littérature sont limitées aux réactions effectuées à température ambiante [14], c'est pourquoi nous avons étudié ce système à 94°C pour pouvoir choisir les

1) Angus-Viton-O-Ringe VA 75, Angst & Pfister AG, 8052 Zürich.

2) Type F 15 MP, ITT Standard AG, 8036 Zürich.

3) British Driver-Harris, représentant suisse O. Woertz, 4002 Basel.

1) General Radio Company.

Tableau 3: Oxydation de l'hypophosphite à pression constante. Quantités de phosphate formées avec différents catalyseurs agissant à plusieurs pH

Nature du catalyseur	Poids de catalyseur (g)	Milieu	pH	Phosphate formé après:			
				1 h	2 h	4 h	8 h
—————(mM PO ₄ ³⁻ /mM H ₂ PO ₂ ⁻ %)—————							
Pd/Al ₂ O ₃ ¹⁾ (10 % Pd)	5,0	H ₂ O	≈ 6	59,4	95,4	100	100
		NaHCO ₃	9,6	9,96	13,3	19,0	29,6
		NaOH	12,5	1,96	3,32	7,32	13,6
Nickel de Rancy ²⁾	≈ 2	H ₂ O	≈ 6	7,72	14,8	20,6	40,3
		NaHCO ₃	9,6	0,74	1,64	3,14	5,30
		NaOH	12,5	0,12	0,40	1,42	4,80
Cobalt de Rancy ²⁾	≈ 2	H ₂ O	≈ 6	5,44	9,36	11,0	11,7
		NaHCO ₃	9,6	1,22	2,44	4,62	8,00
		NaOH	12,5	0,50	1,34	3,62	9,26
Cuivre de Rancy ²⁾	≈ 10	H ₂ O	≈ 6	0,76	1,76	4,42	7,34
		NaHCO ₃	9,6	0,28	0,50	0,70	1,72
		NaOH	12,5	0,00	0,00	0,00	0,12

1) Engelhard Industrien AG, 8039 Zürich

2) Fluka AG, 9470 Buchs

meilleures conditions de mesure calorimétrique. Nous avons étudié le Pd, le Co, le Ni et le Cu en fonction de leur cinétique d'action sur l'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite et sur celle de l'oxydation de l'orthophosphite en phosphate en milieu acide, neutre et alcalin. Les quantités de phosphate formées, exprimées en pourcent de la quantité initiale d'hypophosphite, pour les catalyseurs étudiés et à différents pH sont reportées dans le Tableau 3. Les essais sont effectués à pression constante, avec 100 mM d'hypophosphite dans 2 litres de milieu réactionnel. Au temps 0, on ajoute le catalyseur puis, à intervalles de temps réguliers, on prélève un échantillon du liquide sur lequel on dose l'hypophosphite, l'orthophosphite et le phosphate. Avec les quantités de catalyseur employées, la totalité de l'hypophosphite est oxydée en orthophosphite après environ 10 minutes. Seules figurent dans le Tableau 3 les quantités de phosphate formées en fonction de la durée de la réaction. Aux pH inférieurs à 6, le catalyseur se dissout dans le milieu réactionnel.

Les conditions calorimétriques sont un peu différentes de celles utilisées pour les essais d'orientation. On ajoute le catalyseur dans le milieu réactionnel puis, après stabilisation de la température du calorimètre pendant une nuit, on casse l'ampoule contenant l'hypophosphite. On enregistre la variation de la température en fonction du temps puis on laisse revenir la température à sa valeur initiale et on étalonne par chauffage électrique. L'opération exige 5 à 7 heures pendant lesquelles on ne peut pas faire de prélèvement. Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 4. La durée approximative de la réaction indique le temps séparant le

bris de l'ampoule et le moment où la température, ayant atteint son maximum, commence à diminuer. Pour le cuivre, en milieu alcalin, on explique la très lente cinétique observée par le fait que le catalyseur s'oxyde pendant la stabilisation de la température et perd son activité. Ce métal ne remplit donc pas les conditions optimales pour la mesure calorimétrique. Il en est de même pour le palladium qui conduit à une oxydation rapide de l'orthophosphite en phosphate. Le nickel de Rancy en milieu alcalin est le catalyseur qui conduit à la cinétique d'action la plus rapide pour

Tableau 4: Oxydation de l'hypophosphite dans le calorimètre à volume constant. Quantité de phosphate formée et durée approximative de la réaction avec différents catalyseurs agissant à plusieurs pH

Nature du catalyseur	Poids de catalyseur (g)	Milieu	pH	Phosphate formé après 6 h ($\frac{\text{mM PO}_4^{3-}}{\text{mMH}_2\text{PO}_2^-}$) (%)	Durée approximative de la réaction (min)
NaOH	12,5	12,1	60		
Nickel de Rancy	≈ 5	H ₂ O	≈ 6	6,1	70
		NaOH	12,5	0,6	10
Cuivre de Rancy	≈ 17	H ₂ O	≈ 6	2,8	60
		NaOH	12,5	1,3	180

l'oxydation en orthophosphite, tout en favorisant de la manière la plus limitée l'oxydation jusqu'au stade phosphate.

La déposition chimique du nickel qui nous intéresse se produit en milieu acide; on préférera toutefois étudier l'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite en milieu alcalin pour les trois raisons suivantes:

1. la quantité de phosphate formée par oxydation de l'orthophosphite est beaucoup plus faible en milieu alcalin qu'en solution neutre ou acide; cette quantité est suffisamment faible pour qu'on puisse la négliger;
2. le catalyseur ne s'oxyde pas en milieu alcalin alors qu'en solution neutre ou acide, une certaine quantité d'ions métalliques se retrouve toujours en solution;
3. la cinétique de la réaction est plus rapide, à quantité de catalyseur égale, en milieu alcalin qu'en solution neutre ou acide.

La quantité de nickel de Rancy utilisée est d'environ 25 cm³ d'une suspension aqueuse contenant environ 300 g/l de catalyseur; elle est choisie pour que la réaction dure environ 10 minutes.

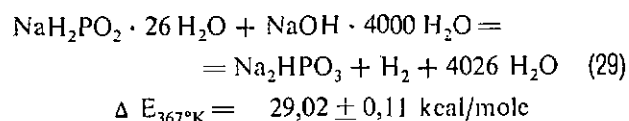
Les mesures calorimétriques portent sur des concentrations initiales en hydroxyde de sodium comprises entre 0,037 et 0,280 N correspondant à un pH final ≥ 12 . A des concentrations plus faibles en ions hydroxydes, l'oxydation de l'orthophosphite en phosphate n'est plus négligeable. A un pH d'environ 10, par exemple, la quantité de phosphate formée après 5 à 7 heures à 94 ° C, correspond environ au 17 % de la quantité initiale d'hypophosphite alors qu'aux pH ≥ 12 , il ne se forme que 0,6 % de phosphate pendant le même temps de réaction. On peut déduire de cette valeur que pendant le temps de mesure calorimétrique de la principale réaction chimique qui est d'à peu près 30 minutes, environ 0,05 % d'hypophosphite est oxydé en phosphate. Les concentrations initiales des solutions de soude utilisées correspondent à des solutions NaOH. 200 H₂O. NaOH. 750 H₂O et NaOH. 1500 H₂O. Les résultats obtenus sont reportés dans le

Tableau 5: Chaleurs de réaction de l'oxydation de l'hypophosphite en milieu alcalin

Essai	NaOH (N)	H ₂ PO ₂ ⁻ (mM)	q _{obs.} (cal)	- Δ E _{367°K} (kcal/mole)
1	0,0370	5,797	167,40	28,88
2		6,501	189,56	29,16
3		5,994	172,75	28,82
4		5,277	153,59	29,11
5		5,529	160,13	28,96
6		5,522	159,00	28,79
		Moyenne		28,95 ± 0,13
1	0,0745	7,528	219,33	29,14
2		5,944	171,78	28,90
3		5,852	170,69	29,17
4		5,543	161,48	29,13
5		6,451	187,55	29,07
6		5,457	157,94	28,94
		Moyenne		29,06 ± 0,09
1	0,280	5,506	160,30	29,11
2		5,544	162,66	29,34
3		6,118	177,34	28,99
4		5,911	172,39	29,16
5		6,583	188,96	28,71
		Moyenne		29,06 ± 0,21

Tableau 5. Les quantités de chaleur sont exprimées en calories thermochimiques (1 calorie = 4,1840 joules absolus). Les domaines d'erreur indiqués dans le tableau, comme dans tous les résultats de cette étude, représentent deux fois l'écart quadratique moyen.

Les mesures de la chaleur de réaction pour des dilutions de l'hydroxyde de sodium correspondant à n = 200, 750 et 1500 montrent que la variation de Δ E en fonction de n est négligeable. En bonne approximation, on peut considérer la valeur moyenne des trois mesures effectuées comme pratiquement identique à celle correspondant à la réaction:



La chaleur de dilution de l'hypophosphite de sodium correspond à la réaction:

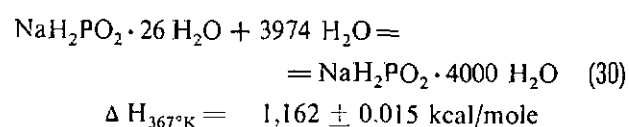
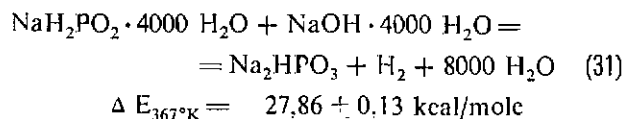


Tableau 6: Chaleur de dilution de l'hypophosphite

Essai	H ₂ PO ₂ ⁻ (mM)	q _{obs.} (cal)	- Δ H _{367°K} (kcal/mole)
1	6,909	7,869	1,139
2	7,133	8,254	1,157
3	7,046	8,359	1,186
4	6,847	7,990	1,167
5	6,818	7,926	1,162
		Moyenne	1,162 ± 0,015

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 6. En soustrayant la chaleur de dilution de l'hypophosphite, réaction (30), de la chaleur de la réaction (29), on obtient:

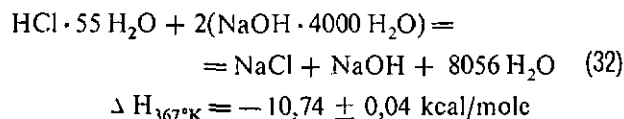


et en ajoutant la valeur du Δ nRT, Δ H_{367°K} = - 27,13 ± 0,13 kcal/mole.

11 - 2 - 2 - 2 - Neutralisation de NaOH par HCl

Pour passer de la chaleur de la réaction d'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite mesurée en milieu alcalin, à celle qui nous intéresse en milieu acide, il faut connaître la chaleur de neutralisation de l'hydroxyde par le proton. Cette valeur nous est d'ailleurs nécessaire pour vérifier le bon fonctionnement du calorimètre car c'est la seule réaction dont la chaleur est connue à 367 ° K.

On utilise la même dilution que précédemment, c'est-à-dire $n = 4000$. La réaction effectuée correspond à la réaction:



Les résultats expérimentaux sont groupés dans le Tableau 7. On mesure en outre la chaleur de dilution de l'acide chlorhydrique 0,996N (Tableau 10) correspondant à la réaction:

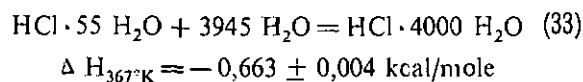
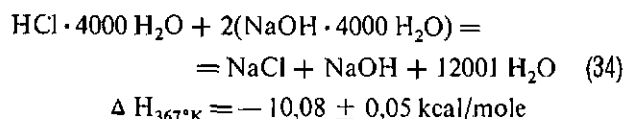


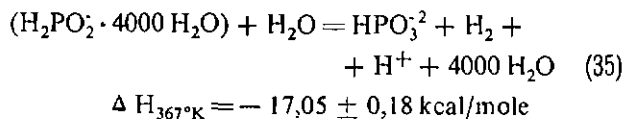
Tableau 7: Chaleur de neutralisation de NaOH par HCl

Essai	HCl 0,996 N (mM)	q_{obs} (cal)	$-\Delta H_{367^\circ\text{K}}$ (kcal/mole)
1	3,389	36,47	10,76
2	3,631	38,82	10,69
3	3,497	37,42	10,70
4	3,492	37,63	10,78
5	3,514	37,60	10,70
6	3,499	37,71	10,78
		Moyenne	$10,74 \pm 0,04$

On a donc, en soustrayant la réaction (33) de la réaction (32):



En soustrayant la réaction (34) de la réaction (31) et en ne gardant que l'expression ionique, l'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite en milieu acide est:



II - 2 - 2 - 3 - Oxydation du nickel

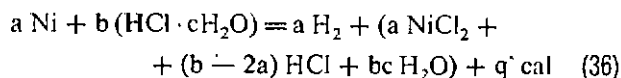
L'oxydation du nickel métallique pulvérulent est effectuée dans l'acide chlorhydrique car l'hydrogène s'en dégage de manière quantitative [32]. La réaction se fait sans accélérateur (par exemple: acide chloroplatiné [52]) qui provoquerait une réaction secondaire dont l'énergie n'est pas connue à 94°C . L'étude de la chaleur de dissolution du nickel en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique conduit aux résultats reportés dans le Tableau 8. Pour une concentration en acide inférieure à 1 N, la dissolution est trop

lente (1 heure à 0,5 N) pour permettre une mesure calorimétrique précise. L'énergie de mouillage du nickel additionnée de l'énergie de vaporisation de l'eau dans le volume de l'ampoule est positive et égale à $0,43 \pm 0,05$ cal. La mesure est effectuée en dispersant 14 mM de nickel dans 500 cm³ d'eau. On a tenu compte de cette correction dans les résultats reportés dans le Tableau 8.

Tableau 8: Chaleurs de réaction de l'oxydation du nickel dans l'acide chlorhydrique

Essai	HCl (N)	Ni (mM)	q_{obs} (cal)	$-\Delta H_{367^\circ\text{K}}$ (kcal/mole)
1		12,42	145,27	11,70
2		14,19	160,05	11,28
3	1,005	14,73	167,98	11,41
4		13,90	161,53	11,62
5		14,81	174,50	11,78
			Moyenne	$11,56 \pm 0,19$
1		11,76	143,45	12,20
2		13,65	165,43	12,12
3	2,030	13,92	169,09	12,15
4		13,88	171,05	12,32
5		14,08	170,10	12,08
			Moyenne	$12,17 \pm 0,08$
1		12,80	144,50	11,29
2		13,68	154,71	11,31
3	4,027	14,00	157,59	11,25
4		12,58	143,79	11,43
5		13,20	150,64	11,42
			Moyenne	$11,34 \pm 0,07$
1		12,51	132,39	10,59
2		12,09	129,78	10,73
3	7,350	12,27	130,60	10,64
4		12,66	133,59	10,56
5		14,59	157,86	10,82
			Moyenne	$10,67 \pm 0,10$

La chaleur de réaction de l'oxydation du nickel métallique nous intéresse à un pH compris entre 4 et 6, puisque c'est à ce pH que fonctionne le bain de nickelage. Bien que ce pH corresponde pratiquement à une dilution infinie en proton, nous adopterons une dilution de $n = 4000$, comme dans les mesures de la chaleur de l'oxydation de l'hypophosphite et de la chaleur de neutralisation de l'hydroxyde de sodium par l'acide chlorhydrique. Pour ramener les valeurs mesurées à des concentrations en acide de 1 à 8 N ($n = 55$ à 6) à une valeur de $n = 4000$, il est nécessaire de passer par les stades suivants, comme l'ont montré Richards et collaborateurs [52, 53, 54]: on mesure la chaleur de la réaction:



On divise par a pour ramener la chaleur de réaction à une mole de nickel:

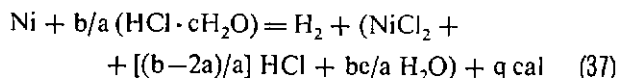


Tableau 9: Données calorimétriques permettant de calculer la chaleur de réaction de l'oxydation du nickel pour différentes concentrations en acide chlorhydrique

HCl (N)	a (M)	b (M)	c (M)	-q	-x	-y	-Q
				(kcal/mole)			
1,005	0,01409	0,5025	54,4	11,56 ± 0,19	23,78 ± 0,14	29,60 ± 0,39	17,38 ± 0,72
2,030	0,01335	1,015	26,7	12,17 ± 0,08	88,65 ± 1,67	94,43 ± 0,37	17,95 ± 2,12
4,027	0,01322	2,014	12,7	11,34 ± 0,07	—	—	—
7,350	0,01264	3,675	6,4	10,67 ± 0,10	—	—	—
Moyenne						$\Delta H_{367^\circ K} = -17,67 \pm 1,58$	

Les différentes équations correspondant aux dilutions sont:

$$b/a (\text{HCl} \cdot \text{CH}_2\text{O}) + (4000 b/a - bc/a) \text{H}_2\text{O} = \\ = b/a (\text{HCl} \cdot 4000 \text{H}_2\text{O}) + x \text{ cal} \quad (38)$$

$$(\text{NiCl}_2 + [(b-2a)/a] \text{HCl} + bc/a \text{H}_2\text{O}) + \\ + (4000 b/a - bc/a) \text{H}_2\text{O} = \text{NiCl}_2 + \\ + [(b-2a)/a] \text{HCl} + (4000 b/a) \text{H}_2\text{O} + y \text{ cal} \quad (39)$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 8000 \text{H}_2\text{O} + [(b-2a)/a] (\text{HCl} \cdot 4000 \text{H}_2\text{O}) = \\ = \text{NiCl}_2 + [(b-2a)/a] \text{HCl} + (4000 b/a) \text{H}_2\text{O} + z \text{ cal} \quad (40)$$

en soustrayant de la réaction (37) les réactions (38) et (40) et en additionnant la réaction (39), on obtient:

$$\text{Ni} + 2(\text{HCl} \cdot 4000 \text{H}_2\text{O}) = \\ = \text{H}_2 + \text{NiCl}_2 \cdot 8000 \text{H}_2\text{O} + q + (y-x) - z = Q \text{ cal} \quad (41)$$

Le Tableau 9 donne les valeurs des différents coefficients et les énergies correspondant aux différentes dilutions pour plusieurs concentrations en acide chlorhydrique. Les valeurs de q et y sont tirées des Tableaux 8 et 11, la valeur x est extrapolée aux concentrations de l'acide utilisé à partir des chaleurs de dilution expérimentales figurant dans le Tableau 10 et multipliée par le facteur b/a.

Le fait que la quantité (y-x) est la différence de deux valeurs mesurées dans les mêmes conditions expérimentales permet une mesure assez précise, même si les quantités de chaleur dégagée sont très faibles, car toute erreur systématique dans la mesure de x apparaît aussi dans y et par conséquent est éliminée dans le résultat (y-x). Cette particularité expérimentale se retrouve d'ailleurs dans les autres mesures importantes de ce travail puisqu'on soustrait la chaleur de dilution du réactif dans la détermination de la chaleur d'oxydation de l'hypophosphite et dans la chaleur de neutralisation de l'hydroxyde de sodium par l'acide chlorhydrique.

La valeur a étant pratiquement la même pour toutes les concentrations en acide, le terme b/a croît linéairement avec la concentration. Or, comme notre appareillage nous limite à un volume total de 500 cm³ et que l'on veut garder la même dilution, les mesures des

chaleurs de dilution effectuées avec HCl 4,027 et 7,350 N seront moins précises que celle effectuées pour les concentrations inférieures. Dans le cas des grandes concentrations en acide, l'erreur de la mesure atteint approximativement la même valeur que la différence (y-x); c'est pour cette raison que nous nous sommes limité aux mesures des chaleurs de dilution se rappor-

Tableau 10: Chaleurs de dilution de l'acide chlorhydrique

Essai	HCl (N)	HCl (mM)	q _{obs.} (cal)	- Δ H _{367° K} (kcal/mole)
1		6,794	4,558	0,671
2		6,910	4,546	0,658
3	0,996	6,888	4,563	0,663
4		7,004	4,633	0,662
5		6,919	4,576	0,662
Moyenne				0,663 ± 0,004
1		7,029	8,189	1,165
2		6,992	8,259	1,181
3		7,034	7,843	1,115
4	2,000	7,093	8,020	1,131
5		7,019	7,988	1,138
6		6,936	8,140	1,174
Moyenne				1,151 ± 0,022

Tableau 11: Chaleurs de dilution de la solution finale Ni⁺²-HCl

Essai	Solution contenant (mM Ni ⁺² /g sol.)	Ni ⁺² (mM)	q _{obs.} (cal)	- Δ H _{367° K} (kcal/mole)
1		0,1977	5,734	29,00
2	0,027725	0,1971	5,795	29,40
3	(HCl 0,977 N)	0,1985	5,989	30,17
4		0,1998	5,939	29,72
5		0,1971	5,856	29,71
Moyenne				29,60 ± 0,39
1		0,09305	8,760	94,14
2	0,025843	0,09252	8,703	94,07
3	(HCl 2,003 N)	0,09289	8,831	95,06
4		0,09313	8,776	94,23
5		0,09311	8,812	94,64
Moyenne				94,43 ± 0,37

tant à l'acide chlorhydrique 1.005 et 2.030 N. Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 10 en ce qui concerne les chaleurs de dilution de l'acide chlorhydrique et dans le Tableau 11 en ce qui concerne les chaleurs de dilution de la solution finale ($\text{Ni}^{2+}\text{-HCl}$). L'énergie de la réaction (40) a été mesurée par Richards et collaborateurs [53] pour une dilution de 200, c'est-à-dire pour le mélange (1/n MCl_n). $200\text{H}_2\text{O}$ dans un excès d' HCl . $200\text{H}_2\text{O}$ à 20°C . Pour les chlorures de Zn, Al, Mg, Cd et Fe cette chaleur de mélange est nulle. On peut s'attendre à ce que cette énergie soit aussi nulle ou négligeable pour le chlorure de nickel à une dilution de 4000 et à 94°C . Plusieurs mesures de la chaleur de mélange de $\text{NiCl}_2 \cdot 8000\text{H}_2\text{O}$ dans un excès d' HCl . $4000\text{H}_2\text{O}$ ont montré que cette énergie est trop petite pour que notre calorimètre nous permette de la mesurer avec précision. On considérera ici cette énergie comme négligeable.

On adoptera finalement pour la réaction (41) la valeur moyenne des chaleurs de réaction obtenues à des concentrations de l'acide chlorhydrique de 1 et 2 N (Tableau 9), c'est-à-dire $\Delta E_{367^\circ\text{K}} = -17,67 \pm 1,58 \text{ kcal/mole}$ d'où $\Delta H_{367^\circ\text{K}} = -16,94 \pm 1,58 \text{ kcal/mole}$.

II - 2 - 2 - 4 - Dépôt chimique du nickel

Le bain utilisé est le même que celui décrit dans le chapitre consacré à l'étude analytique de la déposition. Pour cette étude, l'eau déminéralisée utilisée pour la préparation du bain est portée à ébullition sous passage d'argon pour en chasser le gaz carbonique.

Comme dans l'étude analytique du bain, on effectue la déposition sur des germes de nickel déposés chimiquement sur du palladium. Pour chaque pH du bain étudié, on utilise des germes préparés à ce même pH, de la façon suivante: on introduit 35 cm^3 de chlorure de palladium M/1000 par litre de bain contenant 0,1 M/l d'hypophosphite de sodium à 94°C ; on laisse réagir pendant environ 10 minutes puis on filtre, lave et sèche les germes à l'étuve à environ 100°C . On introduit les germes ainsi préparés dans l'ampoule calorimétrique qu'on cassera lorsque la température du calorimètre aura atteint sa valeur d'équilibre. Cette méthode a été préférée à l'emploi de la suspension des germes de nickel introduite directement dans le bain ou dans l'ampoule pour empêcher la dissolution partielle du nickel avant le début de l'expérience.

La quantité de germes utilisée pour chaque expérience est de 1,0 g. Cette quantité est suffisante pour assurer une réaction complète en un temps inférieur à environ 30 minutes; elle n'est pas trop importante pour que la proportion pondérale entre le nickel chimique déposé au cours de l'expérience et les germes introduits soit assez grande pour permettre une mesure précise de la quantité de nickel et de phosphore déposés. On peut remarquer à ce propos que la quantité de germes nécessaire pour que la réaction s'accomplisse totalement à volume constant en 30 minutes environ est, comme on vient de le voir, d'à peu près 1 g alors qu'il suffit d'environ 0,2 g à pression constante pour que la réaction se produise en moins de 15 minutes. L'effet de la pression sur la déposition chimique du nickel a été étudiée par Sallo, Swenson et Carr [56]. Ces auteurs montrent que la vitesse de déposition du nickel à partir d'un

Tableau 12: Chaleurs de réaction de la déposition chimique du nickel en milieu acide

Essai	pH initial	pH final	% P dépôt	H_2PO_2^- utilisé (mM)	Ni déposé (mM)	P déposé (mM)	q_{obs} (cal)	$-\Delta E_{\text{obs}}$	$-\Delta H_{\text{obs}}$	$-\Delta H_{\text{calc.}} [\Delta H_{\text{calc.}} - \Delta H_{\text{obs.}}]$		$-\Delta H_{\text{Ni}_2\text{P}}$
										(kcal/mole $\text{H}_2\text{P(O)}_2^-$ à 367°K)		
1	5.97	5.56	1.11	14.50	5.56	0.12	158.7	10.9	10.5	10.7 ± 0.8	-0.2	0.4
2	5.93	5.52	0.96	14.19	5.95	0.11	148.8	10.5	10.1	10.1 ± 0.9	0.0	0.3
3	5.87	5.49	1.05	14.08	5.52	0.11	154.1	10.9	10.5	10.5 ± 0.8	0.0	0.3
4	5.87	5.49	0.68	14.46	5.52	0.07	162.9	11.3	10.8	10.7 ± 0.8	+0.1	0.2
5	5.78	5.46	2.06	14.56	5.61	0.22	165.6	11.4	10.9	10.7 ± 0.8	+0.2	0.7
6	5.08	5.02	2.45	14.47	4.87	0.23	172.2	11.9	11.4	11.5 ± 0.8	-0.1	0.7
7	5.08	5.02	2.23	14.24	4.71	0.20	169.5	11.9	11.4	11.6 ± 0.8	-0.2	0.6
8	5.08	5.02	2.23	14.51	4.93	0.21	171.9	11.8	11.4	11.5 ± 0.8	-0.1	0.6
9	5.01	4.98	2.65	13.06	4.07	0.21	159.8	12.2	11.8	12.0 ± 0.7	-0.2	0.7
10	5.01	4.98	2.50	12.86	4.05	0.20	159.8	12.4	12.0	11.9 ± 0.7	+0.1	0.7
11	5.12*	5.09	5.91	14.29	4.52	0.54	177.1	12.4	11.9	12.2 ± 0.8	-0.3	1.7
12	5.05*	5.05	5.95	14.36	4.05	0.49	192.0	13.4	12.9	12.7 ± 0.8	+0.2	1.5
13	5.05*	5.04	5.72	14.45	4.36	0.50	181.0	12.5	12.1	12.4 ± 0.8	-0.3	1.5
14	5.05*	5.03	6.33	14.24	4.53	0.58	185.7	13.0	12.6	12.2 ± 0.8	+0.4	1.8
15	5.04*	5.02	6.15	14.37	4.64	0.58	180.0	12.5	12.1	12.1 ± 0.8	0.0	1.8
16	4.60*	4.57	7.96	14.29	3.54	0.58	194.0	13.6	13.1	13.4 ± 0.7	-0.3	1.8
17	4.60*	4.59	8.07	14.10	3.62	0.60	196.8	14.0	13.5	13.2 ± 0.7	+0.3	1.9
18	4.60*	4.56	9.15	14.31	3.15	0.60	198.5	13.9	13.4	13.9 ± 0.7	-0.5	1.9
19	4.48*	4.47	10.13	14.42	2.85	0.61	209.5	14.5	14.0	14.2 ± 0.6	-0.2	1.9
20	4.42*	4.37	10.04	14.33	2.80	0.59	207.1	14.5	13.9	14.3 ± 0.6	-0.4	1.8
21	4.20*	4.20	8.43	13.26	3.05	0.53	178.3	13.5	13.0	13.7 ± 0.7	-0.7	1.8
22	4.17*	4.14	11.55	13.90	2.02	0.50	221.1	15.9	15.3	15.1 ± 0.5	+0.2	1.6
23	4.01*	3.96	9.30	12.88	2.66	0.51	183.9	14.3	13.8	14.1 ± 0.7	-0.3	1.7
24	4.00*	3.99	9.27	12.71	2.39	0.46	181.1	14.3	13.7	14.3 ± 0.6	-0.6	1.6

* bain constitué par le filtrat provenant de la préparation des germes

bain peu tamponné et ne contenant pas de complexant diminue quand la pression augmente; ce comportement est inversé quand le même bain travaille en présence d'ultra-sons. Au contraire, pour un bain riche en tampon et en complexant, la vitesse de déposition du nickel augmente avec la pression. Sallo et collaborateurs concluent que la vitesse de déposition du nickel à partir du premier bain est contrôlée par un processus de diffusion tandis que pour le second bain, la surface catalytique exempte d'hydrogène serait le facteur déterminant. L'effet de la pression est attribué à l'influence du volume des bulles d'hydrogène formées à la surface catalytique. La vitesse de déposition du nickel à partir de notre bain serait donc contrôlée par des phénomènes de transport; le principe de Le Chatelier prévoit d'ailleurs le comportement de notre bain au vu des réactions (15) et (23-24).

Dans nos conditions expérimentales, la surface catalytique étant très grande par rapport au volume du bain, l'oxydation du nickel et celle de l'orthophosphite peuvent se produire dans des proportions relativement importantes. Pour réduire au maximum ces réactions parasites, il faut que le temps pendant lequel elles peuvent se produire soit aussi court que possible. Ces considérations nous ont conduit à inverser l'ordre habituel des opérations calorimétriques, c'est-à-dire que la simulation électrique précède la mesure de la chaleur de réaction. Après le bris de l'ampoule, on laisse la réaction s'accomplir jusqu'à ce que la température, ayant atteint son maximum, commence à diminuer. Ceci exige généralement entre 20 et 40 minutes. On arrête alors la réaction aussi rapidement que possible en sortant le calorimètre du thermostat et en refroidissant le liquide réactionnel. On filtre le dépôt, le lave à l'eau déminéralisée et le sèche à l'étuve à environ 100° C. La différence de poids entre les germes introduits et la somme des germes et du dépôt obtenu après la réaction fournit le poids de nickel chimique déposé. Le pourcentage en phosphore du dépôt est déduit des teneurs respectives des germes et du total des germes et du dépôt.

Le dosage de l'hypophosphite résiduel effectué sur le filtrat du bain après réaction montre que, dans nos

conditions expérimentales, 95 à 97 % du réducteur a participé à la réaction. La quantité de phosphate présente dans le filtrat étant inférieure à 1 % de celle d'hypophosphite consommée aux pH ≥ 5 et inférieure à 2 % aux pH $\leq 4,5$, on n'a pas tenu compte de cette réaction dans le bilan énergétique. L'orthophosphite présent dans le filtrat est également dosé de façon à pouvoir effectuer le bilan de matière en ce qui concerne les composés phosphorés; pour toutes les expériences, l'hypophosphite utilisé correspond, dans les limites d'erreur propres aux différents dosages, à la somme de l'orthophosphite, du phosphore et du phosphate.

Les résultats calorimétriques sont rassemblés dans le Tableau 12 où figurent également les données analytiques correspondantes. Les chaleurs de réaction sont rapportées à la quantité d'hypophosphite consommée. Les chaleurs de réaction globale sont calculées pour les différents mécanismes réactionnels proposés, sur la base des chaleurs des réactions partielles rassemblées dans le Tableau 13. Ce tableau résume aussi les différents mécanismes réactionnels proposés. Les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail pour les chaleurs d'oxydation de l'hypophosphite et du nickel ainsi que la chaleur d'ionisation de l'eau sont utilisés, en appliquant la loi de Hess, pour le calcul de la chaleur de déposition du nickel chimique. Dans le Tableau 13, le mécanisme électrochimique n'est pas représenté. La stœchiométrie de ce mécanisme est en effet la même que celle du mécanisme par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique qui figure dans ce tableau. Les valeurs calculées pour le mécanisme par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique sont donc aussi valables pour le mécanisme électrochimique.

Les chaleurs de réaction pour la déposition du phosphore, indiquées dans le Tableau 13, sont estimées sur la base des données les plus récentes de la littérature groupées dans le Tableau 14. Toutes les chaleurs spécifiques des substances prenant part à cette réaction ne sont pas connues. Lorsque les chaleurs spécifiques sont

tabulées, on calcule le terme $\int_{298^{\circ} \text{K}}^{367^{\circ} \text{K}} C_p dT$, puis

Tableau 14: Enthalpies tabulées à 298° K et enthalpies calculées à 367° K

Substance	ΔH_f° _{298° K} (kcal/mole)	Réf.	$\int_{298^{\circ} \text{K}}^{367^{\circ} \text{K}} C_p dT$ (kcal/mole)	Réf. pour C _p	ΔH_f _{367° K} (kcal/mole)
H ₂ PO ₂ ⁻ (aq)	-146,7	65	—	—	—
H ₂ PO ₃ ⁻ (aq)	-231,7	65	—	—	—
HPO ₃ ²⁻ (aq)	-231,6	65	—	—	—
P blanc (s)	0	déf.	{ 2,20	34	2,20
Ni ⁺² (aq)	-15,3	55	{ 1,87	24	1,87
Ni (s)	0	déf.	0,44	34, 24	0,44
H ₂ O (l)	-68,315	65	1,24	34, 24	-67,08
H ⁺ (aq)	0	déf.	0	déf.	0
OH ⁻ (aq)	-54,970	65	-2,2	37	-57,17
H ₂ (g)	0	déf.	0,475	34, 24	0,475
N _{1/2} P (s)	-44,0 ± 3,0	33	—	—	—

Tableau 13: Données calorimétriques permettant de calculer la chaleur de réaction globale de la déposition chimique du nickel à partir des réactions partielles, pour les différents mécanismes réactionnels proposés
(ΔH à 367 ° K en kcal/mole)

Mécanisme par transfert d'hydrures	Mécanisme par l'intermédiaire de l'hydrogène atomique	Mécanisme faisant intervenir le nickel hydroyle
Réactions ioniques partielles:		
$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + 2H^+ + H^-$	$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + 2H$	$\left\{ \begin{array}{l} Ni_{aq} \\ OH \end{array} \right\} + 2H_2PO_2^- = Ni + 2H_2PO_3^- + 2H$
$Ni^{+2} + 2H^- = Ni + H_2$	$Ni^{+2} + 2H = Ni + 2H^+$	$H_2PO_2^- + Ni = Ni + Ni(OH)_{ads} + OH^-$
$H_2PO_2^- + H^- = P + 2OH^- + 1/2H_2$	$H_2PO_2^- + H = P + H_2O + OH^-$	$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2$
$H^+ + H^- = H_2$	$2H = H_2$	$2H = H_2$
Déposition du nickel:		
$2 [H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2]$	$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2$	$2 [H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2]$
$\Delta H = -34,10 \pm 0,36$	$\Delta H = -17,05 \pm 0,18$	$\Delta H = -34,10 \pm 0,36$
$Ni^{+2} + H_2 = Ni + 2H^+$	$Ni^{+2} + H_2 = Ni + 2H^+$	$Ni^{+2} + H_2 = Ni + 2H^+$
$\Delta H = 16,94 \pm 1,58$	$\Delta H = 16,94 \pm 1,58$	$\Delta H = 16,94 \pm 1,58$
$2H_2PO_2^- + Ni^{+2} + 2H_2O = Ni + 2HPO_3^{2-} + 4H^+ + H_2$	$H_2PO_2^- + Ni^{+2} + H_2O = Ni + 3H^+ + HPO_3^{2-}$	$2H_2PO_2^- + Ni^{+2} + 2H_2O = Ni + 2HPO_3^{2-} + 4H^+ + H_2$
$\Delta H = -17,16 \pm 1,94$	$\Delta H = -0,11 \pm 1,76$	$\Delta H = -17,16 \pm 1,94$
Déposition du phosphore:		
$2H_2PO_2^- = P + HPO_3^{2-} + H_2O + 1/2H_2$	$3/2H_2PO_2^- + 1/2H^+ = P + 3/2H_2O + 1/2HPO_3^{2-}$	$2H_2PO_2^- + H^+ = P + H_2PO_3^- + H_2O + 1/2H_2$
ΔH estimé -3 ± 1	ΔH estimé 6 ± 1	ΔH estimé -3 ± 1
$P + 2Ni = Ni_2P$	$P + 2Ni = Ni_2P$	$P + 2Ni = Ni_2P$
$\Delta H = -44,0 \pm 3,0$	$\Delta H = -44,0 \pm 3,0$	$\Delta H = -44,0 \pm 3,0$
Oxydation de l'hydrophosphite:		
$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2$	$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2$	$H_2PO_2^- + H_2O = HPO_3^{2-} + H^+ + H_2$
ΔH estimé -47 ± 4	ΔH estimé -38 ± 4	ΔH estimé -47 ± 4

l'enthalpie à 367°K. Lorsque les chaleurs spécifiques ne sont pas connues, ont admet. en première approximation, que la somme de $\Delta C_p dT$ est nulle dans l'intervalle de températures considéré. Dans le calcul des chaleurs de déposition du phosphore à 367°K, on utilise donc les enthalpies de ces dernières substances à 298°K. L'erreur résultant de cette approximation est certainement négligeable. On remarquera à ce propos que certaines valeurs de l'enthalpie varient beaucoup d'un auteur à l'autre. Par exemple, pour l'acide orthophosphorique H_3PO_3 (aq), la valeur la plus récente des tables du N.B.S. [65] est de $\Delta H_f^\circ = -230,6$ kcal/mole, alors que Skinner [62] propose $\Delta H_f^\circ = -226,5 \pm 0,8$ kcal/mole. Autant que possible, on a adopté les valeurs du N.B.S.

Dans le calcul de la chaleur de réaction globale de la déposition chimique du nickel, on tient compte d'un résultat expérimental qui figurera dans l'étude du dépôt, à savoir que le phosphore est inclus dans le dépôt sous forme de phosphore de nickel Ni_2P et non à l'état de phosphore élémentaire. On ajoute donc à la chaleur de déposition du phosphore celle correspondant à la formation du Ni_2P . Pour cette dernière énergie, on adopte la valeur tabulée. Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle (chapitre III-2) pour les échantillons contenant moins de 10 % de phosphore confirment cette valeur alors que pour les échantillons renfermant plus de 10 % de phosphore, la valeur adoptée serait un peu trop faible. Si, en tenant compte de la chaleur de formation du Ni_2P , la chaleur de réaction mesurée correspond à la valeur calculée, une preuve de plus sera donnée en faveur de l'existence d'une phase Ni_2P dans l'alliage non-traité thermiquement.

Les résultats groupés dans le Tableau 12 appellent plusieurs commentaires. Nous avons étudié le bain à différents pH, comme nous l'avons fait pour l'étude analytique de la déposition. Pour les $pH \leq 4,5$, le comportement du bain ne correspond pas à celui observé dans l'étude analytique: la teneur en phosphore est irrégulière, souvent supérieure à celle attendue, ce qui peut signifier que, dans ces conditions expérimentales, le nickel se dissout relativement rapidement. Cette constatation nous a conduit à utiliser comme bain le filtrat provenant de la préparation des germes après réajustement de son pH et de sa concentration en ions Ni^{2+} . A pH 5,0, nous avons travaillé à la fois avec le bain frais et avec le bain déjà utilisé. Les résultats montrent qu'à ce pH, le comportement des deux bains est identique. On justifie ainsi l'utilisation du filtrat aux pH inférieurs.

Le domaine d'erreur des chaleurs de réaction calculées, qui figure dans le Tableau 12, représente la proportion des différents domaines d'erreur correspondant aux réactions partielles indiquées dans le Tableau 13. Il faudrait y ajouter environ $\pm 0,1$ kcal/mole $H_2PO_2^-$ pour tenir compte de l'erreur sur les déterminations analytiques du nickel, du phosphore et de l'hypophosphite. L'erreur expérimentale ne figure pas dans le Tableau 12; on l'estime à $\pm 0,2$ kcal/mole $H_2PO_2^-$, sur la base des autres déterminations de chaleurs de réaction. La chaleur de mouillage des germes ainsi que la chaleur de vaporisation de l'eau dans le volume de l'ampoule est négligeable. Les chaleurs d'oxydation du nickel et de l'hypophosphite sont valables pour une dilution de $n = 4000$. Pour rapporter les chaleurs de réaction de la déposition chimique du nickel à cette dilution, nous avons mesuré la chaleur de dilution du bain avant et après la réaction. La différence entre les deux déterminations correspond à la limite d'erreur de la mesure,

c'est-à-dire à environ $\pm 0,1$ kcal/mole $H_2PO_2^-$. On négligera cette contribution à la chaleur de réaction de la déposition.

Tous les résultats expérimentaux obtenus pour la chaleur de réaction de la déposition chimique du nickel, effectuée de pH 5,8 à pH 4,0, correspondent, dans les limites d'erreur figurant dans le Tableau 12, aux chaleurs de réaction calculées sur la base des mécanismes réactionnels proposés.

La différence entre la valeur observée et celle calculée ainsi que la contribution de la chaleur de formation du Ni_2P à la chaleur de réaction globale figurent dans le Tableau 12. On constate que pour les essais effectués aux pH élevés, la contribution de l'énergie de formation du Ni_2P à la chaleur de réaction globale est voisine de l'erreur de la mesure. Par contre, pour les essais 11-24, la contribution de l'énergie de formation du Ni_2P est nettement plus grande que l'erreur. Si on n'avait pas fait intervenir cette énergie dans le calcul de la chaleur de réaction globale, la chaleur de réaction expérimentale serait d'environ 2 kcal/mole $H_2PO_2^-$ plus exothermique que celle calculée pour les essais 11-24, ce qui représente environ 15 % de l'énergie dégagée pour les essais 11-15. Cette étude confirme donc l'existence du Ni_2P dans le dépôt non-traité thermiquement.

Remarquons enfin que, du point de vue pratique, quand la réaction est effectuée à pression constante, l'énergie positive de vaporisation provoquée par le dégagement d'hydrogène compense largement la chaleur de réaction exothermique de la déposition chimique du nickel. Ainsi, dans les conditions pratiques habituelles, le phénomène global est endothermique.

II - 2 - 3 - Conclusions

Les chaleurs d'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite et du nickel en Ni^{+2} ont été mesurées à 94° C. Elles sont respectivement de $\Delta H_{367^\circ K} = -17,1 \pm 0,2$ et $-16,9 \pm 1,6$ kcal/mole pour une dilution correspondant à $n = 4000$. Les valeurs tabulées à 25° C sont de $\Delta H_{298^\circ K}^\circ = -16,6$ kcal/mole pour l'oxydation de l'hypophosphite et de $\Delta H_{298^\circ K}^\circ = -15,3$ kcal/mole pour l'oxydation du nickel selon les données groupées dans le Tableau 14. La chaleur de neutralisation de l'hydroxyde de sodium par l'acide chlorhydrique pour une dilution de $n = 4000$ à 94° C est de $\Delta H_{367^\circ K} = -10,08 \pm 0,05$ kcal/mole alors que la valeur calculée à partir des données de la littérature [47, 1] est de $\Delta H_{367^\circ K}^\circ = -10,15$ kcal/mole.

Le bilan énergétique de la déposition est établi pour autant que l'énergie de formation du Ni_2P soit incluse dans le calcul de la chaleur de réaction globale. Cela étant, toutes les chaleurs de réaction expérimentales de la déposition chimique du nickel, obtenues de pH 5,8 à pH 4,0, correspondent aux chaleurs de réaction calculées.

Les résultats de cette étude permettent d'établir le bilan énergétique du système complet déposition-dépôt. L'étude du dépôt, faisant l'objet du chapitre III, montre que celui-ci est constitué d'une phase nickel et d'une phase phosphore de nickel Ni_2P . L'analyse thermique différentielle du dépôt montre que l'énergie dégagée au chauffage correspond approximativement

à la chaleur de formation du Ni_3P à partir du Ni_2P . L'énergie de formation du Ni_2P doit donc se retrouver dans le bilan énergétique de la déposition. C'est précisément ce que nous avons obtenu dans cette étude puisque la valeur calculée de la chaleur de réaction de la déposition, qui inclut la chaleur de formation du Ni_2P , correspond, dans les limites d'erreur des mesures, à celle obtenue expérimentalement. Ce résultat constitue un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'une phase phosphure de nickel dans le dépôt non-traité thermiquement.

II - 3 - Conclusions

L'étude analytique de la déposition ainsi que l'étude de Sutyagina, Gorbunova et Glazunov concernant l'origine de l'hydrogène dégagé au cours de la réaction montrent que le mécanisme par transfert d'hydrures et celui faisant intervenir le nickel hydroxylé seuls, rendent compte des résultats expérimentaux. Les méthodes analytiques ne permettent pas de différencier ces deux mécanismes.

L'étude calorimétrique de la déposition chimique du nickel montre que la chaleur de réaction expérimentale correspond à celle calculée pour autant que l'énergie de formation du Ni_2P soit incluse dans le calcul de la chaleur de réaction globale. Cette étude permet d'établir le bilan énergétique du système complet déposition-dépôt.

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, seul le mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé permet d'expliquer la structure lamellaire des dépôts. Cette particularité, ainsi que le comportement des bains contenant du fer, du cobalt et du nickel [6], pourraient constituer des arguments en faveur du mécanisme faisant intervenir le nickel hydroxylé.

CHAPITRE III

ETUDE DU DEPOT

III - 1 - Etude analytique: cinétique de dissolution du dépôt de nickel chimique dans l'acide chlorhydrique

III - 1 - 1 - Mode opératoire

Les dépôts utilisés sont obtenus à partir du bain dont la composition a été donnée dans le chapitre précédent. La vitesse d'introduction de l'hypophosphite est de 0,5 Mole/h. La seule modification expérimentale du procédé de fabrication de la poudre par rapport à celui utilisé dans l'étude analytique de la déposition concerne l'obtention des poudres à pH 5,0. Dans ce cas, la concentration en acide glycolique doit être augmentée pour prévenir la précipitation des orthophosphites. A pH 5,0, la concentration en nickel du bain est maintenue constante durant toute la durée de la déposition par addition d'une solution contenant 500 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 500 cm³ d'une solution aqueuse d'acide glycolique à 56 %, complétée à 1000 cm³ avec de

l'eau déminéralisée. Aux pH inférieurs à 5,0, une solution aqueuse contenant 800 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ est utilisée pour maintenir constante la concentration en nickel. Si les orthophosphites qui précipitent durant la déposition à partir d'un bain de composition habituelle sont dissous dans le bain à pH ≈ 4 , le résidu de dissolution dans HCl 7,8 N à température ambiante contient environ 23 % de phosphore, alors qu'il n'en contient que 21 % si le solvant agit à la température d'ébullition de l'acide. Comme on le verra ci-après, la teneur en phosphore du résidu est de 21 %, quelle que soit la température de dissolution, pour autant qu'on ait prévenu la précipitation des orthophosphites durant la déposition.

Les poudres utilisées sont préalablement hachées et tamisées de façon à obtenir des particules plus petites que 37 μm (tamis ASTM 400 mesh).

La dissolution du nickel pulvérulent est effectuée dans l'acide chlorhydrique, soit à température ambiante sous légère agitation, soit à température d'ébullition de l'acide chlorhydrique. La quantité d'acide chlorhydrique utilisée est le double de celle stœchiométriquement nécessaire en supposant que le dépôt ne contient que du nickel. Les concentrations de l'acide mentionnées dans ce travail correspondent toujours à la valeur initiale. Durant la dissolution, la concentration de l'acide diminue de moitié si toute la poudre est dissoute. La quantité de nickel chimique utilisée dépend de la concentration de l'acide; elle est de 5 ou 10 mM.

Après l'essai, le résidu est filtré sur Millipore¹⁾ puis oxydé avec le filtre dans l'acide nitrique. On a préféré les filtres Millipores aux filtres classiques pour deux raisons: 1) l'oxydation du résidu avec le filtre est d'un usage plus pratique et plus sûr que celui des filtres ordinaires; 2) de très petits cristaux constituant le dépôt chimique de nickel [20, 61], on pouvait craindre de retrouver les particules les plus fines dans le filtrat. Par effet Tyndall, nous nous sommes assurés que la filtration était efficace, c'est-à-dire qu'aucune particule solide de dimension colloïdale ne se retrouvait dans le filtrat.

Le nickel et le phosphore sont dosés spectrophotométriquement, le premier par la méthode à la diméthylglyoxime [57], le second par la méthode au bleu de molybdène avec l'acide ascorbique comme réducteur [9]. L'erreur relative est de $\pm 1\%$ pour chaque élément.

Nous avons vérifié que, dans nos conditions expérimentales, il ne se formait pas, ou très peu, de phosphine PH_3 . Le nickel et le phosphore du résidu et du filtrat ont été dosés, pour quelques essais particuliers, de façon à établir le bilan de matière de la dissolution. Dans les expériences ultérieures, nous nous sommes contentés de doser le nickel et le phosphore du résidu. Nous avons, en plus, vérifié que la somme du phosphore et du nickel dosés correspondait bien au poids du résidu. Une difficulté s'est alors présentée avec le résidu provenant de la dissolution du nickel chimique dont la teneur initiale en phosphore était d'environ 4 %. Ces résidus, lavés à l'eau déminéralisée puis séchés à l'air à 70° C, présentent une différence de 10 à 17 % entre leur poids et la somme du nickel et du phosphore déterminés analytiquement. La cause de cette différence est l'oxydation du résidu durant son

¹⁾ Millipore Filter Corporation, Bedford, Massachusetts, USA (Type GS WP 04700, Mean Pore Size 0,22 μm). Représentant suisse: Instrumenten Gesellschaft, 8040 Zürich.

séchage. En effet, le résidu oxydé peut être réduit à 600 °C dans l'hydrogène. D'autre part, l'oxydation peut être évitée en maintenant le résidu pendant et après la filtration sous un film d'eau. La pâte humide est alors transférée dans un four où elle est séchée sous vide puis traitée thermiquement à 700 °C durant 1 heure et refroidie, toujours sous vide. Ce traitement thermique provoque une recristallisation de la poudre qui diminue son activité. Pour les poudres ayant subi ce traitement thermique, les résultats analytiques du nickel et du phosphore représentent le 100 % de l'échantillon pesé. Seuls les dépôts contenant environ 4 % de phosphore conduisent à des résidus présentant cette grande réactivité. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante: après un certain temps de déposition à pH 5,0, une précipitation spontanée du bain se produit conduisant à un dépôt dont la dimension des particules est beaucoup plus petite que celle des particules des dépôts obtenus à partir des germes de palladium.

III - 1 - 2 - Résultats

III - 1 - 2 - 1 - Nickel chimique non-traité thermiquement

La dissolution du nickel chimique non-traité thermiquement dans l'acide chlorhydrique est étudiée en fonction du temps. La concentration initiale et la température de l'acide ainsi que la teneur initiale en phosphore de l'alliage constituent les différents paramètres de cette étude.

III - 1 - 2 - 1 - 1 - Dissolution à température ambiante

a) influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Pour une teneur initiale en phosphore de 3,26 %, la vitesse de dissolution, au début de la réaction, est d'autant plus rapide que la concentration en acide est plus grande. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la fig. 14. Après un certain temps, la vitesse de dissolution est maximale pour une concentration de l'acide de 2,0 N. Pour une concentration de 7,8 N (mélange azéotropique, $d = 1,12 \text{ g/cm}^3$), la courbe est composée de deux segments linéaires de pente différente. Pour les expériences décrites ci-dessus, la teneur en phosphore du résidu augmente rapidement avec la durée de la dissolution et approche une valeur limite (fig. 15). Après un certain temps de dissolution, le résidu a la même composition que la fraction de ce dernier qui entre en solution. Par conséquent, la courbe de dissolution de la fig. 14, présentant deux segments de droite, peut être expliquée par la dissolution successive de deux phases: premièrement la phase nickel et deuxièmement une phase contenant environ 21 % de phosphore, c'est-à-dire un composé dont la stoechiométrie est celle du phosphure de nickel Ni_2P (20,87 % P). L'extrapolation linéaire au temps zéro du second segment de droite fournit la teneur initiale de la phase phosphore présente dans l'alliage. La valeur calculée (indiquée en bas à droite de la figure 14) en suppo-

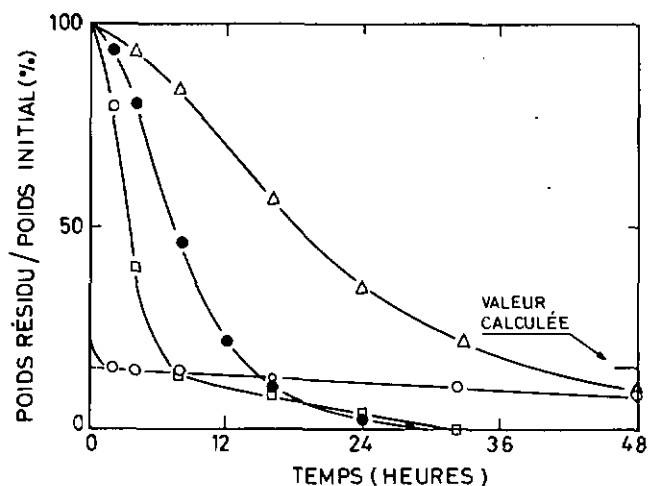


Fig. 14: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 3,26 % de phosphore: vitesse de dissolution à température ambiante (21 °C)
 ○ HCl 7,8 N, □ HCl 2,0 N, ● HCl 0,78 N, △ HCl 0,20 N

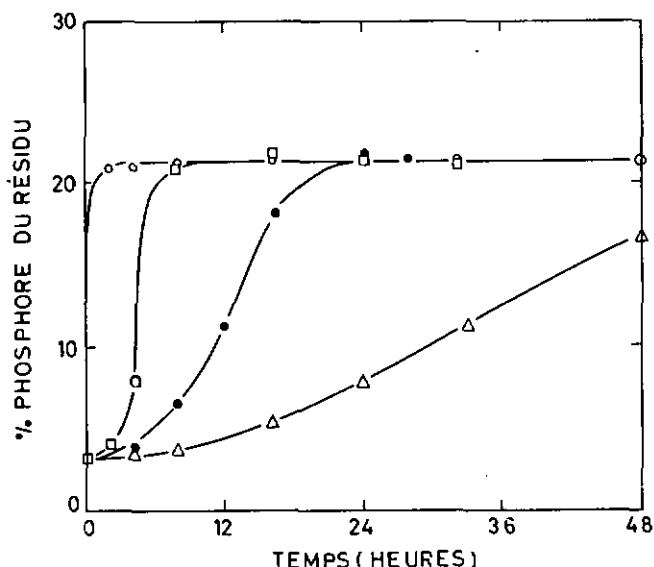


Fig. 15: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 3,26 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution à température ambiante (21 °C)
 ○ HCl 7,8 N, □ HCl 2,0 N, ● HCl 0,78 N, △ HCl 0,20 N

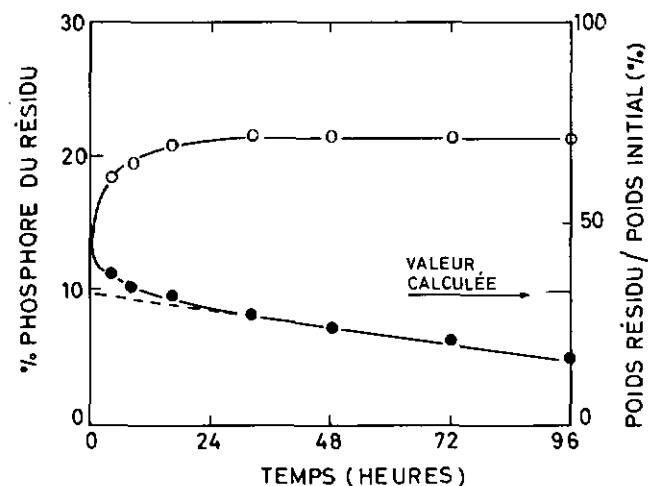


Fig. 16: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 6,85 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à température ambiante (21 °C) dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

sant que la totalité du phosphore initialement présent dans l'alliage est liée au nickel sous forme de phosphure de nickel Ni_2P correspond à la valeur extrapolée.

b) influence de la teneur initiale en phosphore du nickel chimique

Les résultats obtenus avec un échantillon contenant 3,26 % de phosphore sont reportés sur les figures 14 et 15; ils ont été discutés au paragraphe précédent. La figure 16 représente les deux types de courbes étudiées précédemment, rassemblées en un seul graphique, pour un échantillon contenant 6,85 % de phosphore dissous dans l'acide chlorhydrique 7,8 N. Dans ce cas également, la valeur limite de la teneur en phosphore du résidu atteint environ 21 %, valeur correspondant à la stœchiométrie du phosphure de nickel Ni_2P . L'extrapolation de la courbe représentant le poids du résidu sur le poids initial en fonction du temps de dissolution, à partir du moment où la teneur en phosphore du résidu ne varie plus, fournit une valeur qui correspond bien à celle calculée pour 6,85 % de phosphore, en supposant que la totalité du phosphore initialement présent est liée au nickel sous forme de Ni_2P . Pour des teneurs en phosphore plus grandes que 8 %, la durée de dissolution est très longue et la séparation moins efficace que pour les alliages à plus faible teneur en phosphore.

III - 1 - 2 - 1 - 2 - Dissolution à la température d'ébullition de l'acide chlorhydrique

a) influence de la concentration de l'acide

On reporte comme exemple la dissolution d'un échantillon de nickel contenant initialement 12,5 % de phosphore. Pour une concentration de l'acide $\leq 2N$, plus la concentration de l'acide est grande, plus la vitesse de dissolution est rapide (fig. 17). Pour une concentration de l'acide chlorhydrique de 7,8 N, la vitesse de dissolution est initialement plus rapide que pour une concentration de l'acide de 2,0 N; le phénomène s'inverse après un certain temps. La séparation la plus efficace des deux phases initialement présentes dans l'alliage est réalisée à température d'ébullition avec un acide dont la concentration est voisine de 7,8 N. Le même comportement a été observé avec des échantillons dissous à température ambiante.

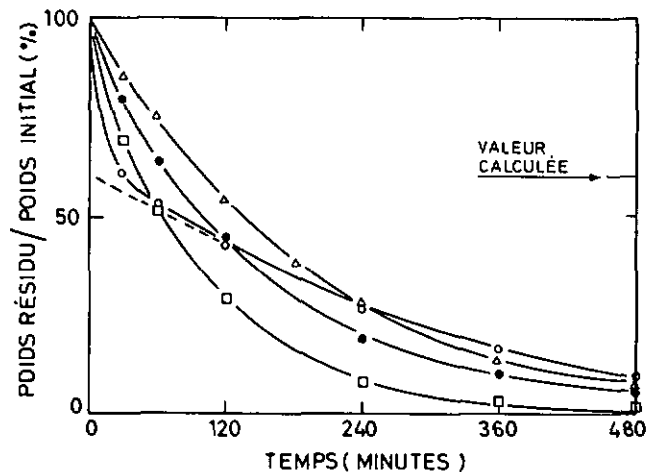


Fig. 17: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 12,5 % de phosphore: vitesse de dissolution à la température d'ébullition
 ○ HCl 7,8 N, □ HCl 2,0 N, ● HCl 0,78 N, △ HCl 0,20 N

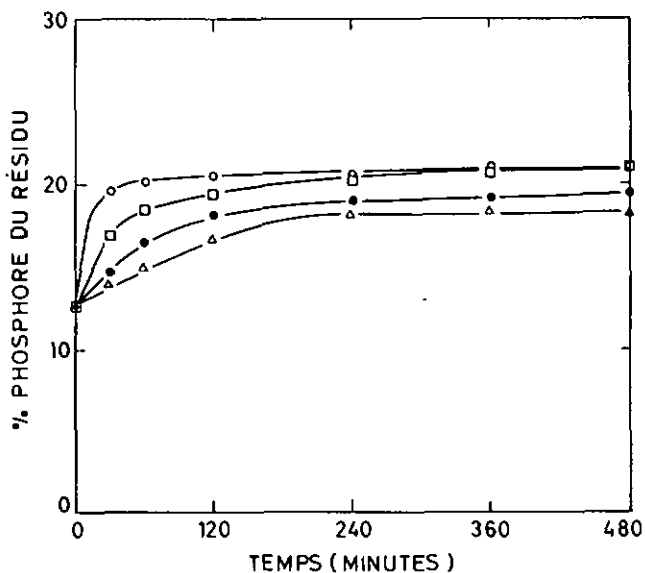


Fig. 18: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 12,5 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution à la température d'ébullition
 ○ HCl 7,8 N, □ HCl 2,0 N, ● HCl 0,78 N, △ HCl 0,20 N

La teneur en phosphore du résidu en fonction du temps de dissolution montre que la valeur limite atteint 20,9 % de phosphore, valeur correspondant exactement à la composition stœchiométrique du phosphure de nickel Ni_2P (fig. 18). Il apparaît de nouveau que la valeur extrapolée de la teneur initiale en phase Ni_2P correspond à la valeur calculée, en supposant que la totalité du phosphore est liée au nickel sous forme de Ni_2P . Dans le cas présent, la courbe n'est plus un segment de droite (fig. 17); l'extrapolation doit être effectuée à partir du moment où la teneur en phosphore du résidu ne varie plus (voir fig. 18).

b) influence de la teneur initiale en phosphore du nickel chimique

On a représenté sur les figures 19, 20 et 21 les résultats obtenus avec des échantillons contenant 8,78; 6,85 et 3,26 % de phosphore, traités dans l'acide chlorhydrique 7,8 N. L'étude d'un échantillon contenant 12,5 % de phosphore fait l'objet du paragraphe précédent. Pour toutes ces teneurs en phosphore, la dissolution permet d'isoler une phase Ni_2P . Les valeurs extrapolées pour le pourcentage initial en phase Ni_2P correspondent bien aux valeurs calculées, en supposant que tout le phosphore est lié au nickel sous forme de Ni_2P .

III - 1 - 2 - 2 - Résidu de dissolution (Ni_2P)

L'étude de la dissolution du nickel chimique non-traité thermiquement dans l'acide chlorhydrique montre qu'au début de la réaction, la vitesse de dissolution est d'autant plus rapide que la concentration en acide est plus grande (fig. 14 et 17). Après un certain temps, la vitesse de dissolution est maximale pour une concentration de l'acide d'environ 2 N. Ce comportement peut s'expliquer, soit par le fait que le phosphure de nickel est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, soit par le fait que le nickel solubilisé diminue la vitesse de dissolution du Ni_2P . Pour pouvoir répondre à cette question une étude sommaire de la dissolution

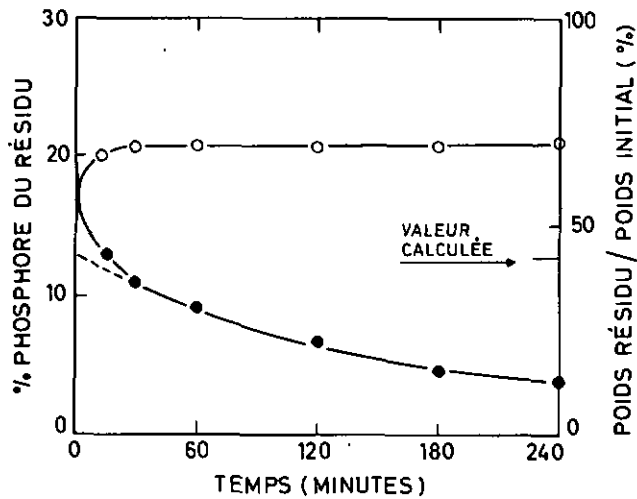


Fig. 19: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 8,78 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à la température d'ébullition dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

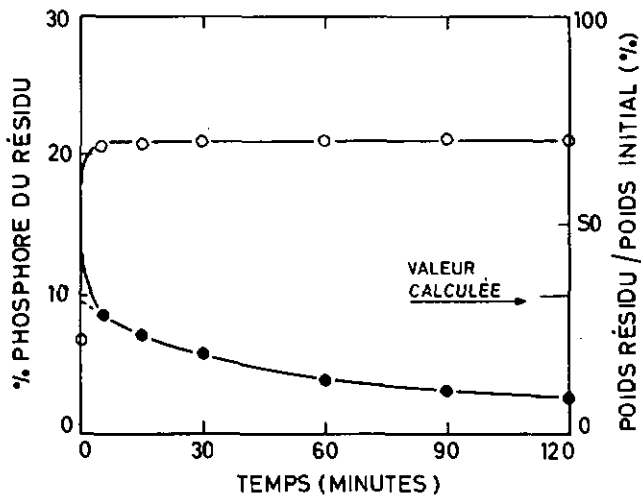


Fig. 20: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 6,85 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à la température d'ébullition dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

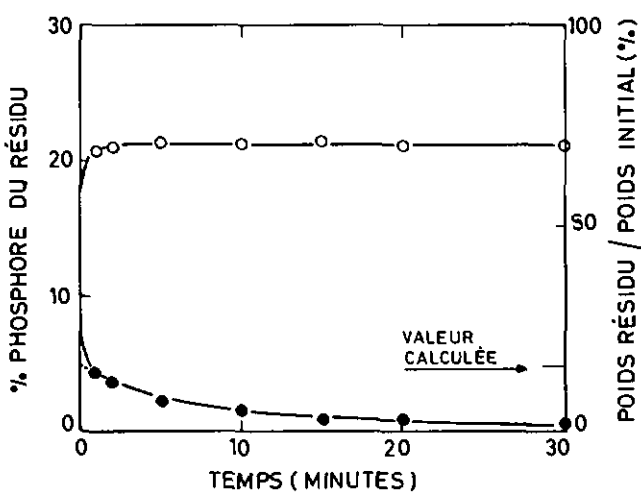


Fig. 21: Nickel chimique non-traité thermiquement contenant 3,26 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à la température d'ébullition dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

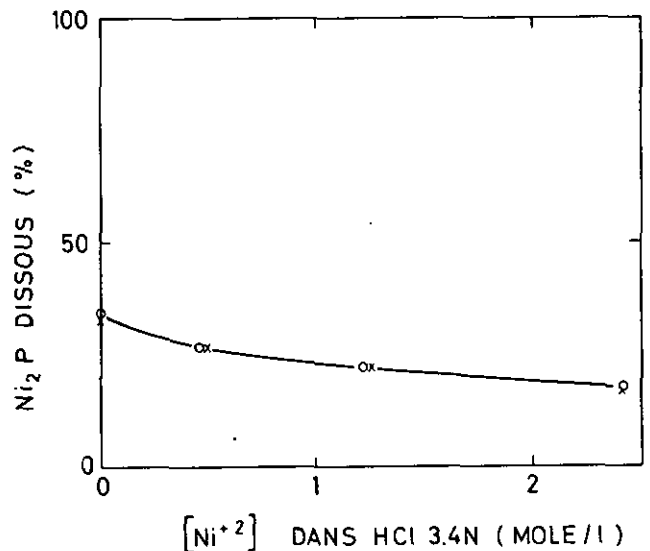


Fig. 22: Résidu de dissolution (Ni_2P): Ni_2P dissous en fonction de la concentration en Ni^{+2} contenue dans HCl 3,4 N
 × 48 heures à température ambiante ($21^\circ C$)
 ○ 30 minutes à la température d'ébullition

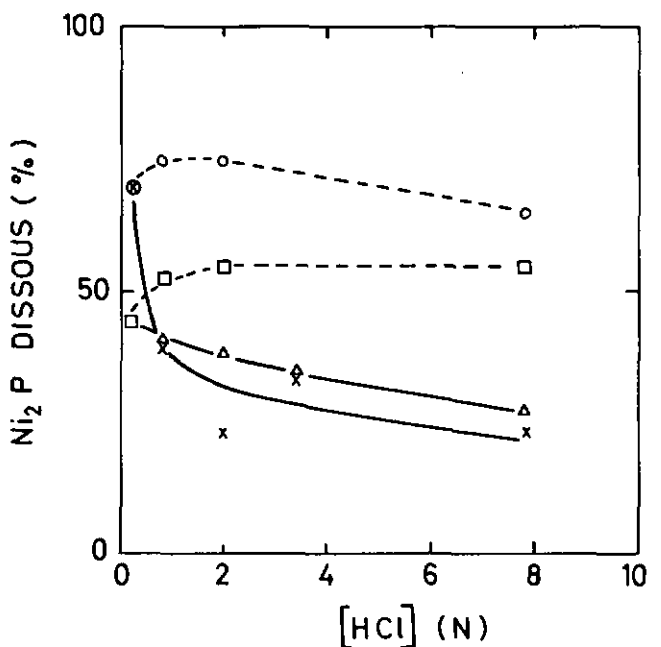


Fig. 23: Résidu de dissolution (Ni_2P): Ni_2P dissous en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique
 × quantité molaire d'HCl constante } 48 heures à température
 o volume d'HCl constant } ambiante ($21^\circ C$)
 Δ quantité molaire d'HCl constante } 30 minutes à la température
 □ volume d'HCl constant } d'ébullition

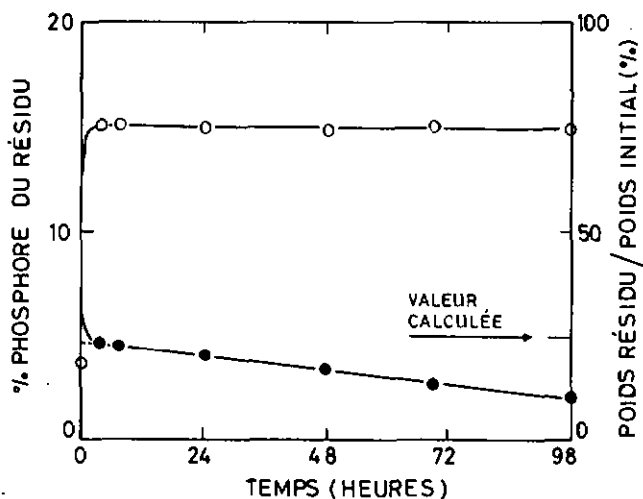


Fig. 24: Nickel chimique traité thermiquement contenant 3,71 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à température ambiante (24° C) dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

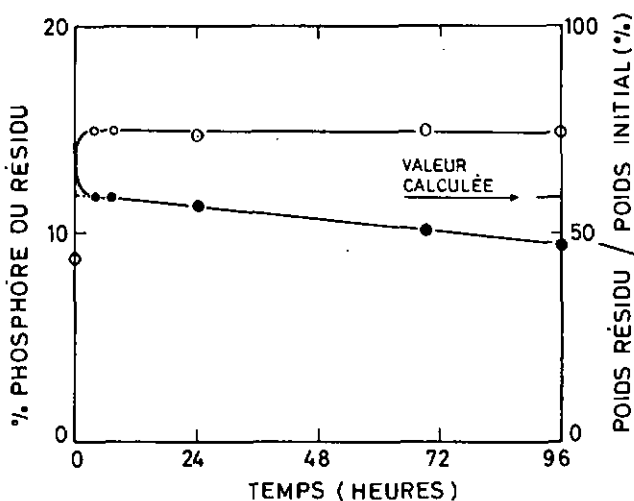


Fig. 25: Nickel chimique traité thermiquement contenant 8,78 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à température ambiante (24° C) dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

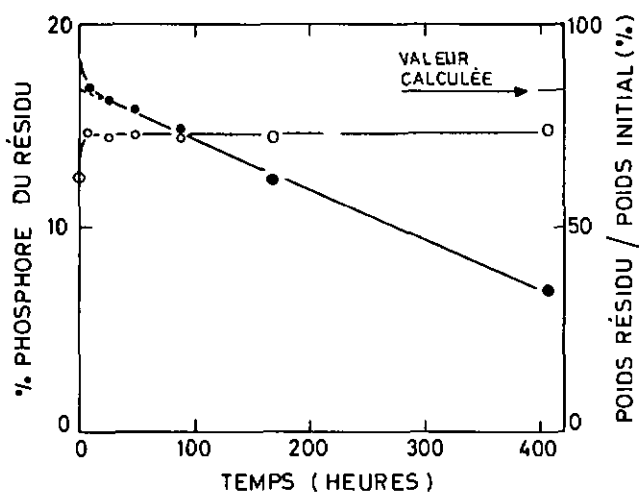


Fig. 26: Nickel chimique traité thermiquement contenant 12,5 % de phosphore: teneur en phosphore du résidu en fonction de la durée de dissolution et vitesse de dissolution à température ambiante (24° C) dans HCl 7,8 N
 ○ % P du résidu
 ● poids du résidu/poids initial en %

du résidu a été entreprise. La figure 22 montre que la quantité de Ni_2P dissous diminue quand la concentration en Ni^{+2} contenue dans l'acide chlorhydrique augmente. En présence d'une quantité molaire d'acide constante, la proportion de Ni_2P dissous diminue également quand la concentration de l'acide chlorhydrique augmente (fig. 23). Les mêmes mesures effectuées avec un volume d'acide chlorhydrique constant montrent que la quantité de Ni_2P dissous est pratiquement indépendante de la concentration de l'acide (fig. 23). Ces résultats sont compatibles avec la seconde hypothèse formulée ci-dessus, c'est-à-dire que le nickel dissous diminue la vitesse de dissolution du Ni_2P ; ils expliquent de façon satisfaisante les courbes de dissolution du nickel chimique obtenues pour différentes concentrations de l'acide chlorhydrique.

III - 1 - 2 - 3 - Nickel chimique traité thermiquement

Il nous a paru intéressant d'appliquer la méthode de dissolution sélective des phases nickel et Ni_2P , imaginée pour l'analyse du dépôt de nickel chimique non traité thermiquement, au cas du même nickel traité thermiquement. La méthode de dissolution dans l'acide chlorhydrique est appliquée à des alliages traités sous un vide meilleur que 10^{-3} Torr pendant 5 heures à 800° C. Des échantillons contenant 3,71; 8,78 et 12,5 % de phosphore sont dissous dans l'acide chlorhydrique 7,8 N. Les résultats sont représentés graphiquement sur les figures 24, 25 et 26. Pour chacune des teneurs en phosphore étudiées, la dissolution permet d'isoler une phase contenant environ 15 % de phosphore, composition qui correspond à la stœchiométrie du phosphure de nickel Ni_3P (14,96 % P). Les valeurs extrapolées pour les teneurs initiales en phase Ni_3P dans les alliages traités thermiquement correspondent bien aux valeurs calculées, en supposant que la totalité du phosphore est présente sous forme de Ni_3P .

III - 1 - 3 - Conclusions

La cinétique de dissolution du nickel chimique non traité thermiquement dans l'acide chlorhydrique révèle deux vitesses de réaction: la première, rapide, correspond à la dissolution de la phase nickel et la seconde, lente, à celle d'une phase phosphure de nickel dont la stœchiométrie est celle du Ni_2P . Dans l'alliage non traité thermiquement, la meilleure dissolution sélective du phosphure de nickel Ni_2P est réalisée dans l'acide chlorhydrique 7,8 N, à température ambiante pour les alliages à faible teneur en phosphore et à température d'ébullition pour les alliages à forte teneur en phosphore. Le pourcentage en phase Ni_2P présent dans le nickel chimique non traité thermiquement correspond à la totalité du phosphore lié au nickel.

Vis-à-vis de la dissolution dans l'acide chlorhydrique, l'alliage traité thermiquement se comporte de la même façon que le dépôt non traité thermiquement. Cette dissolution révèle cependant la présence d'une phase Ni_3P à la place de la phase Ni_2P . Le pourcentage en phase Ni_3P du nickel chimique traité thermiquement correspond à la totalité du phosphore lié au nickel.

III - 2 - Etude calorimétrique (A.T.D.) et radiocristallographique

III - 2 - 1 - Modes opératoires

Les dépôts utilisés sont préparés de la même façon que ceux ayant servi à l'étude de la cinétique de dissolution dans l'acide chlorhydrique; souvent, ce sont les mêmes échantillons. Ces dépôts sont préparés sous forme de poudre par germination du bain avec du chlorure de palladium (la teneur en palladium est de l'ordre de 20 ppm). Une série de revêtements est déposée sur fil de nickel pur¹⁾, puis détachée mécaniquement du support. L'analyse thermique différentielle ne révèle aucune différence appréciable entre les deux types de dépôts. L'étude aux rayons-x montre l'existence de fortes textures dans les dépôts obtenus sur fil de nickel; ces derniers échantillons n'ont pas été étudiés systématiquement.

III - 2 - 1 - 1 - A.T.D.

Les mesures sont effectuées avec un microcalorimètre Netzsch²⁾ en atmosphère d'argon, soit dans un support en nickel, soit dans des éprouvettes de verre pyrex scellées sous vide. La vitesse de chauffage est de 2°/min.; le poids de l'alliage étudié varie entre 300 et 600 mg. La précision des mesures dépend beaucoup de la vitesse de la réaction; elle est d'environ $\pm 5\%$ pour les échantillons contenant 12 % de phosphore et de $\pm 20\%$ pour les alliages renfermant environ 4 % de phosphore. Les alliages à forte teneur en phosphore produisent les pics de réaction les mieux définis.

III - 2 - 1 - 2 - Rayons-x

Les échantillons utilisés sont des cylindres de 1 cm² de section obtenus par agglomération des poudres à une pression de 25 t/cm². Le diamètre des grains utilisés est plus petit que 37 μm (ASTM 400 Mesh). Des tests préalables ont montré qu'à cette pression et avec cette granulométrie, l'intensité des raies de diffraction est très peu sensible à une augmentation de la pression et à une diminution de la dimension des particules. Ces échantillons sont mesurés en réflexion; ils ne présentent aucune texture.

L'intensité des raies de diffraction ainsi que la position angulaire de leurs maxima sont étudiées à l'aide d'un diffractographe Philips équipé d'un compteur proportionnel et d'un discriminateur d'impulsions. Le rayonnement $\text{CoK}\alpha$ (30kV, 10mA) avec filtre Fe est utilisé pour les mesures se rapportant au Ni_3P et le rayonnement Cu (40kV, 22mA) avec filtre Ni pour celles concernant le Ni_2P . La vitesse du goniomètre est de $1/8^\circ 2\theta$ par minute pour les mesures du Ni_3P et de $1/4^\circ 2\theta$

par minute pour celles du Ni_2P . L'ouverture du faisceau est de 1° , la largeur de la fente réceptrice de 0,2 mm.

III - 2 - 2 - Résultats

III - 2 - 2 - 1 - A.T.D.

a) Dépôt chimique de nickel

Toutes les réactions sont exothermiques. L'allure des courbes différentielles, c'est-à-dire ΔT en fonction de T, dépend de la teneur en phosphore du nickel chimique (fig. 27).

Pour les teneurs en phosphore plus grandes que 10 %, on observe à 310° C un seul pic bien défini. Pour des pourcentages en phosphore inférieurs, deux réactions peuvent être distinguées. Entre 6 et 8 % de phosphore, une raie diffuse de faible intensité est enregistrée entre 200 et 300° C. Le second pic apparaît à la même température de 310° C que pour les échantillons à forte teneur en phosphore; il est, dans ce cas, moins intense et plus élargi dans la direction des hautes températures. Pour les teneurs en phosphore voisines de 4 %, les déviations sont encore plus étalées et la réaction se poursuit jusque vers 420° C. On peut ainsi distinguer deux zones de réaction: la première située au-dessous de 300° C et la seconde au-dessus de 300° C. La chaleur de réaction représentant la première zone sera symbolisée par Q_1 , celle de la seconde par Q_2 .

La figure 28 représente les chaleurs de réaction mesurées pour Q_1 et Q_2 en fonction du pourcentage en phosphore du nickel chimique. La chaleur Q_2 est proportionnelle à la teneur en phosphore du nickel alors que Q_1 présente un maximum vers 8 % de phosphore et s'annule aux concentrations supérieures à 10 %.

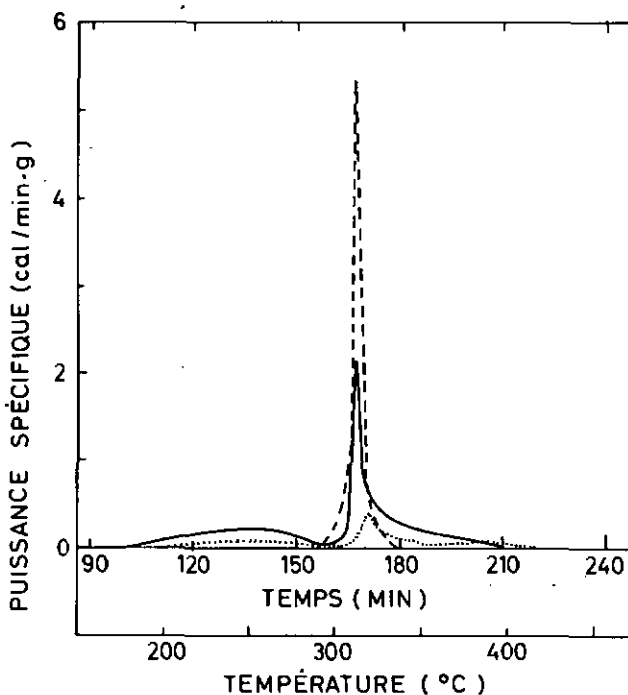


Fig. 27: Courbes d'analyse thermique différentielle du nickel chimique

..... 4,5 %
———— 7,8 %
- - - - 11,7 %

¹⁾ AT Nickel, Ni 99 % min.; H. Wiggin and Company, Ltd., England, représentant suisse: Nickel-Contor, 8022 Zürich.

²⁾ Netzsch, Selb (Bayern), Allemagne.

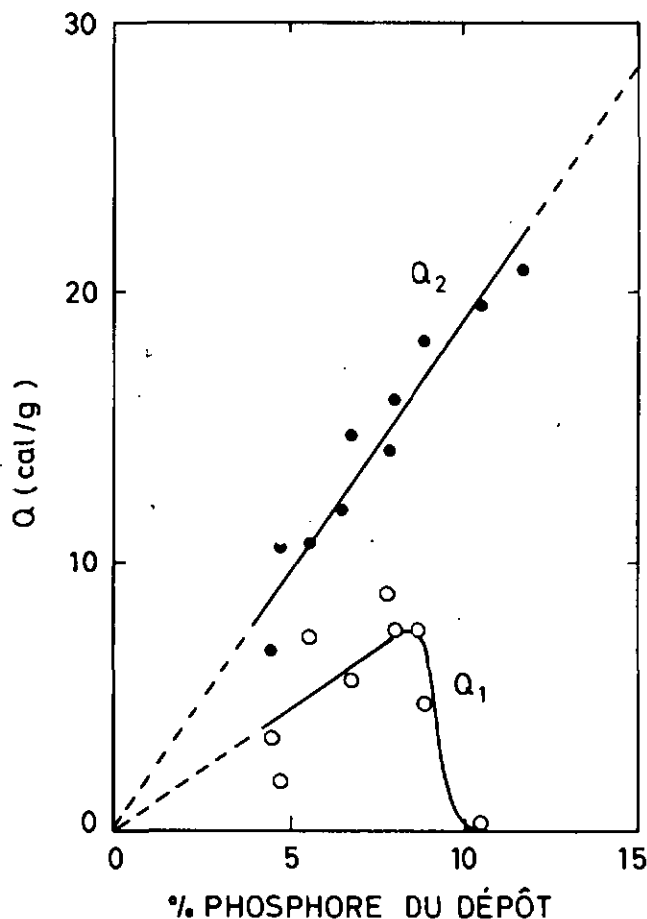


Fig. 28: Energie dégagée pendant le chauffage du nickel chimique en fonction de la teneur en phosphore
 ○ Q₁, chaleur de réaction pour T < 300° C
 ● Q₂, chaleur de réaction pour T > 300° C

b) Comparaison entre la chaleur de réaction du mélange nickel-phosphore et la chaleur dégagée au chauffage du nickel chimique

Des mélanges de nickel¹⁾ et de phosphore rouge²⁾ ou de phosphore blanc³⁾ sont étudiés de la même façon que le nickel chimique (fig. 29). Comme on pouvait s'y attendre, les chaleurs de réaction obtenues avec les deux types de phosphore sont approximativement les mêmes et voisines de la valeur trouvée par Weibke et Schrag [66]. Ces auteurs obtiennent 48,4 kcal/mole pour la chaleur de formation du Ni₃P à partir de phosphore rouge, à 630° C.

Comme on l'a déjà vu, la chaleur de réaction du nickel chimique varie avec sa teneur en phosphore. La chaleur de réaction symbolisée par Q₂ qui caractérise la réaction unique se produisant pour les alliages dont la teneur en phosphore est supérieure à 10 % est de 5,9 kcal/mole Ni₃P. La chaleur de réaction totale Q₁ + Q₂ est de 8,9 kcal/mole Ni₃P pour les teneurs en phosphore inférieures à 8 %.

Ni₃P est le stade final de la réaction, à la fois pour le nickel chimique et pour le mélange de nickel et de phosphore rouge, comme on le montrera dans la partie consacrée à l'étude radiocristallographique. La chaleur de réaction obtenue avec le nickel chimique correspond donc seulement à 11-17 % de la chaleur de formation du Ni₃P qui est: $\Delta H_{298^\circ K} = -52,4 \pm 4,0$ kcal/mole [33].

1) Poudre de nickel ex-carbonyle, Type 122, The International Nickel Company (Mond) Ltd., vendue par Fluka AG, 9470 Buchs.

2) E. Merck AG, Darmstadt, Allemagne.

3) Sigfried AG, 4800 Zofingen.

a) Dépôt traité thermiquement

On a d'abord pensé, sur la base des affirmations de Fléchon [12], qu'on ne pouvait pas distinguer les positions des raies de diffraction des différents phosphures de nickel tels que Ni₅P₂ et Ni₂P de celles du nickel et du Ni₃P. Dans ce cas, il aurait été hasardeux de conclure que tout le phosphore des alliages était transformé pendant le chauffage en Ni₃P, à l'exclusion d'autres phosphures. C'est pourquoi on a imaginé une méthode d'extrapolation permettant de montrer que la composition stœchiométrique correspondant à Ni₃P (14,96 % P) ne contenait plus de phase nickel.

Des échantillons renfermant entre 0 et 15 % de phosphore sont préparés en agglomérant des mélanges de poudres de nickel et de Ni₃P. Les raies 111 du nickel

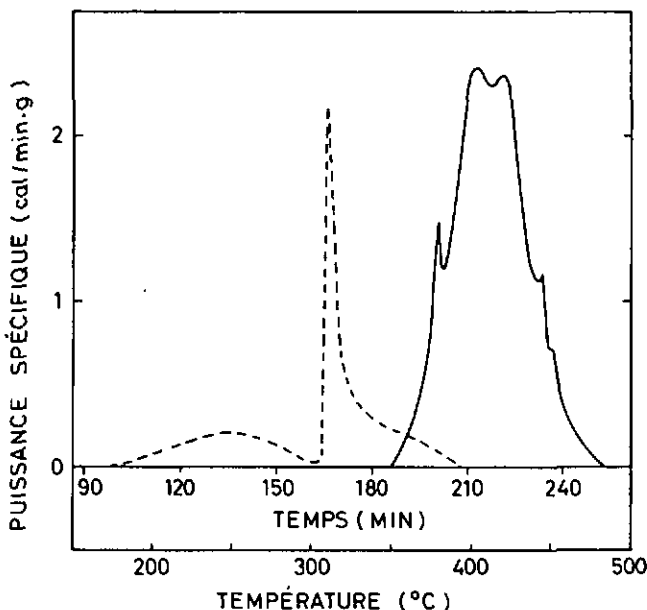


Fig. 29: Courbes d'analyse thermique différentielle du nickel chimique et d'un mélange nickel + phosphore rouge
 - - - - - nickel chimique contenant 7,8 % P
 ——— nickel ex-carbonyle + 7,8 % phosphore rouge

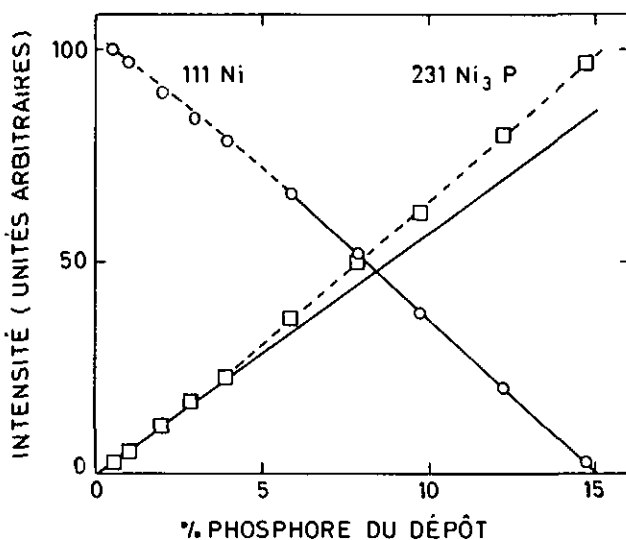


Fig. 30: Intensité des raies de diffraction du nickel et du Ni₃P en fonction de la teneur en phosphore du mélange nickel + Ni₃P, aggloméré
 ○ 111 Ni
 □ 231 Ni₃P
 ——— courbe d'étalonnage

et 231 du Ni_3P sont enregistrées et mesurées car elles présentent de fortes intensités et sont bien séparées des autres raies. Les résultats reportés sur la figure 30 montrent qu'à partir de 5 % de phosphore, l'intensité de la raie 111 du nickel décroît linéairement en fonction de la teneur en phosphore pour s'annuler à 15 %. L'intensité de la raie 231 du Ni_3P ne croît pas linéairement en fonction de la teneur en phosphore de l'alliage. Une absorption plus faible du faisceau diffracté et une radiation secondaire plus importante provoquent une déviation de l'intensité pour les fortes teneurs en phosphore, d'autant plus grande que la teneur en phosphore est plus élevée. L'intensité mesurée pour les échantillons de nickel chimique doit donc être corrigée de la valeur de cet effet, ce qui représente, pour chaque concentration en phosphore, la différence des ordonnées entre la courbe expérimentale et sa tangente à l'origine.

Trois séries d'échantillons de nickel chimique sont analysées après traitement thermique à 400, 500 et 800 °C. Les mesures sont aussi effectuées sur des mélanges de nickel et de phosphore rouge chauffés à 800 °C. Pour toutes ces séries d'échantillons, l'intensité de la raie 111 du nickel décroît linéairement avec la teneur en phosphore et s'annule à la composition stoechiométrique du Ni_3P . L'intensité corrigée de la raie 231 du Ni_3P en fonction de la teneur en phosphore de l'alliage est également linéaire et coupe l'abscisse à l'origine. Sur la figure 31, on a reporté comme exemple le cas du nickel chimique traité thermiquement à 800 °C pendant 2 heures.

En mesurant les paramètres des réseaux du Ni et du Ni_3P sur une série d'échantillons de nickel chimique recuits à 820 °C pendant 150 heures après agglomération, on s'est rendu compte que les raies du Ni et du Ni_3P pouvaient être distinguées de celles des autres phosphures de nickel. Le Tableau 15 montre en effet que toutes les raies observées correspondent soit au nickel, soit au Ni_3P . Les positions des raies observées correspondent bien aux valeurs tabulées.

Le paramètre du réseau du nickel (cubique faces centrées) calculé par la méthode d'extrapolation de Nelson-Riley, est de $a = 3,524 \pm 0,001 \text{ \AA}$, alors que la valeur

Tableau 15: Positions et intensités des raies observées pour le nickel chimique recuit, comparées à celles tabulées pour Ni et Ni_3P

d (Å)	d (Å)	d (Å)	$1/d_0$	$1/d_0$	$1/d_0$	hkl	hkl
mesuré	Ni_3P Pearson [50]	Ni ASTM	Ni_3P mesuré	Ni mesuré	Ni ASTM	Ni_3P	Ni
2,464	2,468		17			(301)	
2,157	2,161		100			(231)	
2,107	2,110		29			(330)	
2,070	2,072		52			(112)	
2,032		2,034		100	100		(111)
1,944	1,946		67			(411)	
1,760		1,762		37	42		(200)
1,732	1,734		26			(312)	
1,656	1,658		13			(341)	
1,258	1,266		12			(550)	
1,245		1,246		14	21		(220)
1,0624		1,0624		10	20		(311)

tabulée [48] est de $a = 3,524 \text{ \AA}$. Les paramètres mesurés du réseau du Ni_3P (tétragonal) sont de $a = 8,954 \pm 0,001 \text{ \AA}$ et $c = 4,386 \text{ \AA}$, les valeurs tabulées [50] étant de $a = 8,954 \text{ \AA}$ et $c = 4,386 \text{ \AA}$.

Les rayons atomiques du phosphore et du nickel sont respectivement de 1,28 et 1,24 Å [10]. Dans le système Cu-P pour lequel les rayons atomiques des deux éléments sont les mêmes (1,28 Å), on a pu montrer que, par addition de 0,58 % de phosphore au cuivre, le paramètre du réseau passe de 3,6078 kX pour 0 % de phosphore à 3,6092 kX pour 0,58 % de phosphore [49]. Par analogie, on peut en déduire que la même quantité de phosphore dans le nickel changerait le paramètre de son réseau de façon encore plus importante. Ainsi, comme la valeur mesurée pour le paramètre du nickel correspond bien à la valeur ASTM, on peut conclure que la teneur en phosphore dans la phase nickel du nickel chimique traité thermiquement est très faible ou nulle. On conclura de même pour la phase Ni_3P puisque les paramètres mesurés et tabulés sont identiques. En d'autres termes, il y a très peu ou pas de phosphore en positions substitutionnelles ou interstitielles dans le nickel chimique traité thermiquement.

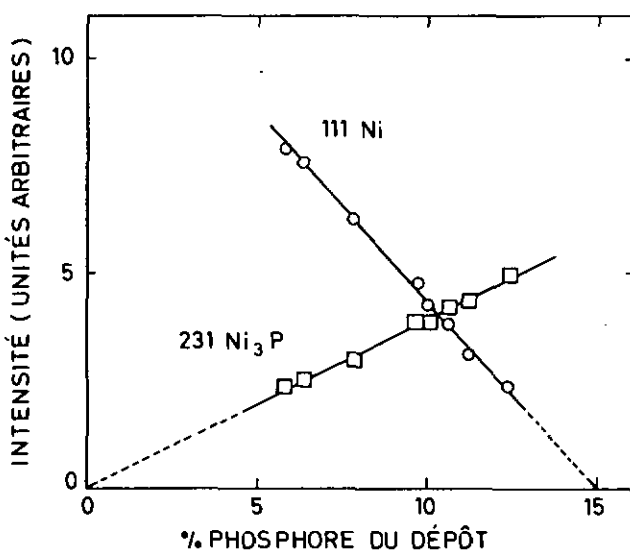


Fig. 31: Intensité des raies de diffraction du nickel et du Ni_3P en fonction de la teneur en phosphore du nickel chimique traité thermiquement à 800 °C pendant 2 heures

○ 111 Ni
□ 231 Ni_3P corrigée

b) Dépôt non-traité thermiquement, résidu de dissolution dans l'acide chlorhydrique

L'étude radiocristallographique du dépôt non-traité thermiquement ne révèle qu'une large bande diffuse caractéristique d'un état ne possédant pas d'ordre à grande distance. Par contre, le résidu de dissolution dans l'acide chlorhydrique conduit à des résultats analysables, reportés dans le Tableau 16. Le petit nombre de raies observées et la précision de leurs positions pour le résidu non-traité thermiquement ne permettent pas de conclure à la seule présence du Ni_2P . Le diagramme obtenu à partir d'un échantillon recuit pendant 24 heures à 800 °C dans l'hydrogène confirme la position des raies trouvées précédemment sur le résidu non-traité thermiquement. Ce diagramme révèle cependant quelques raies supplémentaires du Ni_2P ainsi que quelques-unes du Ni_2P_5 qui se forme durant le traitement thermique. Les positions des raies mesurées sur le résidu de dissolution correspondent à $\pm 1\%$ près à celles calculées pour Ni_2P . Les intensités relatives des valeurs observées sur le résidu se comparent raisonnablement bien à celles tabulées.

Tableau 16: Positions et intensités des raies observées pour le résidu de dissolution du nickel chimique dans l'acide chlorhydrique, comparées à celles calculées pour Ni₂P

d (Å) mesuré sur résidu	d (Å) mesuré sur résidu recuit	d (Å) Ni ₂ P ^a Pearson [50]	I/I ₀ mesuré sur résidu	I/I ₀ mesuré sur résidu recuit	I/I ₀ Ni ₂ P ASTM [2]	hkl
2,214	2,217	2,216	100	100	100	(111)
2,028	2,031	2,031	85	50	80	(201)
1,914	1,918	1,919	69	40	80	(120)
—	1,692	1,693	—	28	70	(300'002)
—	1,670	1,670	—	15	40	(121)
1,39 *	1,408	1,409	24	20	40	(310)
—	1,300	1,300	—	40	40	(311)
1,26 *	1,271	1,270	48	67	60	(212)
1,18 *	1,197	1,199	30	55	60	(302)
—	1,188	1,189	—	24	—	(401)
—	1,101	1,102	—	100	88	(231)
—	1,083	1,083	—	20	40	(132)

* Mesures moins précises

III - 2 - 3 - Conclusions

L'analyse thermique différentielle montre que l'énergie dégagée au chauffage des dépôts chimiques de nickel correspond à environ 17 % de la chaleur de formation du Ni₃P pour des teneurs en phosphore égales ou inférieures à 8 % et à environ 11 % de cette chaleur de formation pour des échantillons contenant plus de 10 % de phosphore.

L'étude radiocristallographique du nickel chimique traité thermiquement montre que cet alliage est constitué par une phase nickel et une phase Ni₃P, à l'exclusion des autres phosphures de nickel. Les deux phases présentes ne contiennent pas ou très peu de phosphore en positions interstitielles ou substitutionnelles.

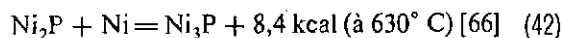
Le résidu de dissolution du nickel chimique non-traité thermiquement dans l'acide chlorhydrique consiste en phosphore de nickel Ni₂P; il ne contient plus de nickel et pas d'autres phosphures de nickel.

III - 3 - Discussion et conclusions

Il ressort des expériences décrites dans ce chapitre que le nickel chimique non-traité thermiquement renferme deux constituants: le nickel et le phosphore de nickel Ni₂P. La structure de l'alliage étant celle d'un quasi-liquide [40, 58], l'étude radiocristallographique ne permet pas de différencier ces deux phases car la grandeur des cristallites est trop petite pour que les quelques raies de diffraction observées puissent être analysées. Par contre, l'étude de la cinétique de dissolution dans l'acide chlorhydrique a permis de dissoudre sélectivement la phase nickel. Le résidu de dissolution correspond alors à la stœchiométrie du Ni₂P et ses raies de diffraction sont identiques à celles tabulées pour ce composé.

Le nickel chimique traité thermiquement est composé de deux phases: une phase nickel et une phase phosphore de nickel Ni₃P. Dans ce cas, l'analyse radiocristallographique confirme exactement les résultats obtenus par la cinétique de dissolution dans l'acide chlorhydrique. L'alliage ne contient pas ou très peu de phosphore en positions interstitielles ou substitutionnelles.

Aux teneurs en phosphore rencontrées dans le nickel chimiques, le phosphore de nickel Ni₂P n'est pas la forme thermodynamiquement stable du phosphore vis-à-vis du nickel. Aussi, par chauffage, le Ni₂P réagit avec le nickel et se transforme en Ni₃P, forme thermodynamiquement stable [25], selon la réaction:



L'analyse thermique différentielle a montré l'existence de deux zones de réaction: la première au-dessous et la seconde au-dessus de 300 ° C. L'énergie Q₂, correspondant à la seconde réaction, est de 5,9 kcal/mole Ni₃P; elle est proportionnelle à la teneur en phosphore de l'échantillon. L'énergie Q₁, représentant la première réaction, passe par un maximum pour environ 8 % de phosphore et s'annule aux concentrations supérieures à 10 %. L'énergie totale Q₁ + Q₂ est de 8,9 kcal/mole Ni₃P pour des alliages contenant moins de 8 % de phosphore.

La comparaison des résultats obtenus par A.T.D. et de ceux fournis par l'étude de la cinétique de dissolution dans l'acide chlorhydrique nous a amené à exécuter quelques mesures complémentaires. Le premier point a été d'expliquer l'existence des deux zones de réaction pour les teneurs en phosphore inférieures à 10 % alors qu'une seule zone était observée au-dessus de cette concentration. L'étude de la cinétique de dissolution dans l'acide chlorhydrique a montré que le nickel chimique non-traité thermiquement a la même composition qualitative, quelle que soit sa concentration en phosphore. Les deux zones de réaction observées par A.T.D. pour des teneurs en phosphore inférieures à 10 % pouvaient éventuellement correspondre à la formation de Ni₅P₂ à partir de Ni₂P et de Ni₃P à partir de Ni₅P₂. Cette hypothèse n'expliquerait pas le cas des teneurs en phosphore supérieures à 10%. Pour vérifier cette supposition, des échantillons contenant 3,26; 7,32 et 12,5 % de phosphore ont été analysés après chauffage jusqu'à 285 ° C dans les mêmes conditions que celles utilisées dans l'étude par A.T.D., c'est-à-dire une vitesse de chauffage de 2°/min. La température de 285 ° C délimite les deux zones de réaction. Après dissolution dans l'acide chlorhydrique 7,8 N à la température d'ébullition, les trois échantillons fournissent un résidu dont la teneur en phosphore correspond à la stœchiométrie du Ni₂P. Ces mêmes échantillons étudiés dans des conditions expérimentales identiques, après chauffage jusqu'à une température suffisamment élevée pour permettre la réaction, c'est-à-dire 500 °C, conduisent à un résidu formé de Ni₃P. L'étude radiocristallographique des échantillons chauffés jusqu'à 285 ° C fournit des diagrammes ayant quelques raies diffuses, comparables à ceux obtenus, entre autres, par Graham et collaborateurs [20] pour le dépôt non-traité thermiquement. Les échantillons chauffés à 500 ° C présentent des diagrammes de rayons-x dont les nombreuses raies fines correspondent à celles du nickel et du phosphore de nickel Ni₂P.

La formation du stade intermédiaire de phosphore de nickel Ni₅P₂ n'est représentée par aucune des deux zones de réaction. Par conséquent, ce composé ne peut pas être isolé en contrôlant uniquement la température de traitement thermique.

Le second point a été de savoir si le résidu de dissolution (Ni₂P) présentait encore une zone de réaction par A.T.D. Ce résidu ne montre aucune déviation de la courbe Δ T = f(T).

Le troisième point a été de reconstituer un alliage de nickel chimique non-traité thermiquement à partir d'un résidu de dissolution et de nickel ex-carbonyl. Les deux constituants sont dosés de façon à avoir un alliage contenant environ 8 % de phosphore; ils sont mélangés mécaniquement puis étudiés par A.T.D. L'énergie dégagée entre 520 et 640 ° C correspond à environ 5,7 kcal/mole Ni_3P , le produit de réaction étant identifié comme Ni_3P .

Les chaleurs de réaction obtenues au-dessous de 400 ° C sont difficilement comparables à la valeur mesurée entre 520 et 640 ° C car les chaleurs spécifiques des phosphures de nickel ne sont pas connues. Cependant, l'énergie de 5,7 kcal/mole Ni_3P dégagée durant le chauffage d'un mélange de Ni_2P et de nickel correspond à la chaleur Q_2 , c'est-à-dire 5,9 kcal/mole Ni_3P . Ainsi l'énergie Q_2 qui est proportionnelle à la teneur en phosphore du nickel chimique correspondrait à la réaction: $Ni_2P + Ni = Ni_3P$, bien que l'énergie mesurée ne représente qu'environ le 70 % de celle indiquée par Weibke et Schrag [66]. Le désaccord entre notre résultat et celui de ces auteurs pourrait partiellement s'expliquer par le fait que les chaleurs de formation ne sont pas comparables à la même température, et plus encore par le grand domaine d'erreur lié aux mesures.

L'origine de l'énergie Q_1 pourrait être la réaction de petites quantités de phosphore se trouvant en solution solide dans le nickel avec ce dernier pour former un phosphure de nickel Ni_2P et/ou Ni_3P . La valeur maximale de Q_1 , obtenue pour des teneurs en phosphore d'environ 8 %, correspondrait à une teneur en phosphore libre plus petite que 0,5 %. La précision des résultats analytiques concernant la teneur en phase Ni_2P dans l'alliage non-traité thermiquement ne permet pas d'exclure la présence de petites quantités de phosphore non lié au nickel. La présence de phosphore élémentaire dans le résidu de dissolution fraîchement préparé, en quantités plus importantes que des traces, ne peut pas être mesurée, ni par dismutation avec l'hydroxyde de sodium, ni par solubilisation dans l'alcool absolu. Dans le sulfure de carbone, la solubilité maximale, observée pour un résidu de dissolution du nickel chimique dont la teneur initiale en phosphore était de 4,41 %, exécutée dans l'acide chlorhydrique 7,8 N à température ambiante, est plus petite que 0,02 % de phosphore, teneur exprimée par rapport à la masse initiale de nickel chimique. Une telle valeur n'est pas incompatible avec notre hypothèse puisque le contact entre le solvant et le résidu de dissolution est limité à la surface de ce dernier. On peut en déduire que le nickel chimique non-traité thermiquement ne contient que très peu de phosphore à l'état élémentaire, le reste étant lié au nickel sous forme de phosphure de nickel Ni_2P . La présence de cette faible quantité de phosphore élémentaire expliquerait cependant l'origine de l'énergie Q_1 observée pour les échantillons dont la teneur en phosphore n'excède pas 10 %.

Enfin, le bilan énergétique du système déposition-dépôt sera établi si on peut montrer que l'énergie importante que représente la réaction de formation du phosphure de nickel Ni_2P se retrouve dans la chaleur de formation du dépôt métallique en solution aqueuse. Dans l'étude calorimétrique de la déposition, faisant l'objet du chapitre II-2, nous avons montré que la somme des chaleurs des différentes réactions partielles ne correspondait à la chaleur globale mesurée que si on tenait compte de la chaleur de formation du Ni_2P . Cela signifie que l'énergie de formation du Ni_2P est libérée au cours de la déposition et confirme les résul-

tats fournis par l'étude de la cinétique de dissolution dans l'acide chlorhydrique et par A.T.D.

Les résultats décrits dans ce chapitre sont en accord avec plusieurs données de la littérature; ils en précisent ou en réfutent d'autres. Goldenstein et coll. [15] ont en effet montré que l'énergie dégagée au chauffage d'échantillons contenant entre 7 et 10 % de phosphore était «considérablement plus élevée que 1 kcal/mole», sans donner plus de précision.

Dans une étude sur la composition chimique des précipités obtenus par réduction des sels de nickel par l'hypophosphite, Scholder et coll. [59, 60] ont trouvé qu'en solution acide, le précipité obtenu était essentiellement un mélange de différents phosphures de nickel alors qu'en solution alcaline, il était composé de nickel élémentaire et d'un mélange de phosphures de nickel. Cette étude n'est d'ailleurs parvenue à notre connaissance qu'après l'achèvement de la partie expérimentale de ce travail.

Plusieurs auteurs [23, 15, 64, 11] ont supposé que le phosphore était présent sous forme de Ni_3P dans le dépôt non-traité thermiquement. Fléchon [12] indique que la réactivité chimique de l'alliage présente certains aspects propres au phosphore élémentaire. Graham et coll. [20] considèrent que le nickel chimique non-traité thermiquement est une solution sursaturée de phosphore dans du nickel. Enfin, on admettait généralement l'existence du phosphore sous forme de phosphure de nickel Ni_3P dans l'alliage traité thermiquement mais sans en donner la preuve expérimentale; on se basait uniquement sur des conditions thermodynamiques incluses dans le diagramme d'équilibre du système Ni-P [25].

Plusieurs auteurs [19, 16, 31], travaillant sur d'autres alliages que le Ni-P, suggèrent que la principale condition pour la formation d'une structure «cryptocristalline» est le déroulement d'une réaction dans la zone de réduction. Les produits solides formés sur les surfaces réactionnelles interfèrent avec la croissance normale des cristallites et provoquent la formation d'une structure quasi-liquide. Les résultats de cette étude confirment cette hypothèse pour le système Ni-P puisque le phosphore codéposé réagit immédiatement avec le nickel pour former le phosphure de nickel Ni_2P . Cette réaction se produisant à la surface réactionnelle serait la cause de la structure quasi-liquide du dépôt.

En résumé, on a donné dans ce chapitre la preuve expérimentale de la nature chimique du phosphore présent dans le nickel chimique aussi bien dans son état instable d'alliage non-traité thermiquement que dans son état chimiquement stable de dépôt traité thermiquement.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS GENERALES ET RESUME

IV - 1 - Conclusions générales

Par ce travail, nous avons essayé de contribuer à la connaissance du nickel déposé par réduction à l'hypophosphite en répondant à une question essentielle restée sans réponse, à savoir la nature chimique du phosphore présent dans le dépôt. L'étude analytique de la déposition a été entreprise et a permis d'avancer des arguments en faveur de deux mécanismes réactionnels.

L'étude de la déposition du nickel obtenu par réduction à l'hypophosphite a permis de déterminer les conditions expérimentales permettant de déposer l'alliage avec une teneur en phosphore constante dans toute l'épaisseur du dépôt. Les résultats analytiques obtenus sont compatibles avec le mécanisme par transfert d'hydrures et avec celui faisant intervenir le nickel hydroxylé.

La cinétique de dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique ainsi que l'analyse thermique différentielle du dépôt et l'étude radiocristallographique ont montré que le nickel chimique non-traité thermiquement est constitué de Ni et de Ni_2P . Par chauffage au-dessus de $310^\circ C$, le Ni_2P réagit avec le Ni et se transforme en Ni_3P .

L'étude calorimétrique de la déposition a permis d'établir le bilan énergétique du système qui confirme l'existence du phosphure de nickel Ni_2P dans l'alliage non-traité thermiquement.

La connaissance de la nature chimique du phosphore présent dans le nickel déposé par voie chimique constitue un résultat important qui permettra de résoudre de nombreux problèmes liés au comportement du revêtement, par exemple les propriétés mécaniques en fonction de la durée et de la température du traitement thermique, la résistance à la corrosion, etc.

IV - 2 - Résumé

Lors de la réduction du nickel par l'hypophosphite, ce dernier est également réduit, ce qui conduit à une codéposition de phosphore. Il s'ensuit que le dépôt consiste en un alliage binaire de nickel et de phosphore.

L'étude de la littérature montre que plusieurs mécanismes de réaction ont été avancés pour expliquer la déposition chimique du nickel. La connaissance du dépôt lui-même est limitée; la nature chimique du phosphore présent dans l'alliage n'est pas connue et plusieurs auteurs pensent qu'il y figure sous forme élémentaire. Pour tenter de préciser ces deux points essentiels, une étude analytique et calorimétrique de la déposition et du dépôt a été entreprise.

On a étudié la déposition à partir d'un bain acide type à $94^\circ C$ dans des conditions expérimentales particulières, c'est-à-dire une surface catalytique (du nickel métallique) très grande par rapport au volume du liquide réactionnel, permettant d'épuiser le nickel du bain dans un court laps de temps. On a pu montrer qu'en maintenant les concentrations en ions H^+ et Ni^{+2} constantes durant toute la durée de la réaction, la teneur en phosphore du dépôt était la même dans toute l'épaisseur de la couche. Le même bain, utilisé de pH 5,8 à pH 3,0, permet d'obtenir des dépôts contenant entre 2 et 14 % de phosphore. L'étude analytique continue du bain durant la déposition montre que le rapport molaire Ni déposé/ $H_2PO_2^-$ consommé est toujours inférieur à 0,5. A pH 5,8, la valeur expérimentale de ce rapport correspond à celle calculée pour le mécanisme par transfert d'hydrures (voir page 9) et pour celui faisant intervenir le nickel hydroxylé (voir page 10). Aux pH inférieurs à 5,0, la valeur observée s'éloigne de celle attendue; les deux mécanismes de réaction mentionnés permettent d'expliquer ce

comportement. Ces deux mécanismes sont également compatibles avec les résultats de Sutyagina, Gorbunova et Glazunov concernant l'origine de l'hydrogène dégagé au cours de la déposition.

La cinétique de dissolution du dépôt de nickel chimique non-traité thermiquement dans l'acide chlorhydrique révèle deux vitesses de réaction: la première, rapide, correspond à la dissolution d'une phase nickel et la seconde, lente, à celle d'une phase phosphure de nickel Ni_2P . Le pourcentage en phase Ni_2P présent dans le nickel chimique non-traité thermiquement correspond à la totalité du phosphore lié au nickel.

Vis-à-vis de la dissolution dans l'acide chlorhydrique, l'alliage traité thermiquement se comporte de la même façon que le dépôt non-traité. La dissolution révèle cependant la présence d'une phase Ni_3P à la place de la phase Ni_2P . Le pourcentage en phase Ni_3P présent dans le nickel chimique traité thermiquement correspond à la totalité du phosphore lié au nickel.

Par chauffage, le Ni_2P réagit avec le nickel et se transforme en Ni_3P selon la réaction $Ni_2P + Ni = Ni_3P$. L'analyse thermique différentielle montre l'existence de deux zones de réaction: la première au-dessous et la seconde au-dessus de $300^\circ C$. L'énergie correspondant à la seconde réaction est de 5,9 kcal/mole Ni_3P ; elle est proportionnelle à la teneur en phosphore de l'échantillon et correspond à la réaction formulée ci-dessus. L'énergie représentant la première zone de réaction passe par un maximum pour environ 8 % de phosphore et s'annule aux teneurs supérieures à 10 %. L'énergie totale est de 8,9 kcal/mole Ni_3P pour les alliages contenant moins de 8 % de phosphore. L'origine de l'énergie de la première réaction, se produisant au-dessous de $300^\circ C$, pourrait être la réaction de petites quantités de phosphore se trouvant en solution solide dans le nickel avec ce dernier pour former Ni_2P et/ou Ni_3P .

L'étude radiocristallographique du dépôt traité thermiquement et du résidu de dissolution du nickel chimique non-traité thermiquement dans l'acide chlorhydrique confirme les résultats analytiques.

L'étude calorimétrique de la déposition chimique du nickel montre que la chaleur de réaction expérimentale, obtenue de pH 5,8 à pH 4,0, correspond à celle calculée pour autant que la chaleur de formation du Ni_2P soit incluse dans ce calcul. Cette étude est réalisée à $94^\circ C$, température se trouvant dans le domaine où la vitesse de déposition du nickel est maximale. A cette température, les chaleurs de réaction ne peuvent pas être calculées de façon précise sur la base des valeurs tabulées à $25^\circ C$ car on ne connaît pas les chaleurs spécifiques des ions en solution aqueuse. On a donc été amené à mesurer aussi la chaleur de réaction de l'oxydation de l'hypophosphite en orthophosphite et celle du nickel métallique en Ni^{+2} ainsi que la chaleur de neutralisation de NaOH par HCl. Les résultats sont respectivement de $\Delta H_{367^\circ K} = -17,1 \pm 0,2$; $-16,9 \pm 1,6$ et $-10,08 \pm 0,05$ kcal/mole pour une dilution correspondant à $n = 4000$ (où n est le rapport des moles d'eau sur les moles de produit dissous). Cette étude permet d'établir le bilan énergétique du système complet déposition-dépôt. Les résultats obtenus confirment l'existence de phosphure de nickel Ni_2P dans l'alliage non-traité thermiquement puisque la chaleur de formation du Ni_2P se retrouve dans la chaleur de réaction de la déposition chimique du nickel en solution aqueuse.

APPENDICE

MODES OPERATOIRES DES PRINCIPAUX DOSAGES

1. Hypophosphite par iodométrie selon McCloskey [41]

On prélève un échantillon contenant moins de 1 mM $H_2PO_2^-$; on y ajoute 25 cm³ HCl 6 N et 25 cm³ I_2 0,1 N. On titre en retour avec $Na_2S_2O_3$ 0,1 N après avoir laissé reposer à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. On tient compte de l'oxydation des phosphites en phosphates en ajoutant le facteur $0,006 \times C$ au volume de thiosulfate mesuré, où C représente la concentration en orthophosphites présents en g/l; on peut aussi établir la courbe du volume de thiosulfate consommé en fonction du temps. Lorsqu'on dose l'hypophosphite dans le bain de nickelage, il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc.

2. Hypophosphite par cérométrie selon Bernhart [3]

On prélève un échantillon contenant moins de 1 mM $H_2PO_2^-$; on y ajoute 25 cm³ H_2SO_4 4:1 et 50 cm³ Ce (IV) 0,1 N; on laisse reposer à température ambiante pendant 24 heures puis on titre en retour avec Fe (II) 0,1 N en présence d'o-phénanthroline- $FeSO_4$. L'oxydation peut être menée jusqu'au stade phosphate en opérant à température élevée. On dose alors la somme hypophosphite + phosphite selon le mode opératoire suivant: on ajoute à la prise d'essai 50 cm³ H_2SO_4 4:1 et 50 cm³ Ce (IV) 0,1 N; on porte à ébullition et y maintient pendant 4 heures puis on titre en retour avec Fe (II) 0,1 N en présence d'o-phénanthroline- $FeSO_4$.

3. Phosphite par iodométrie selon Cohen [7]

On prélève un échantillon contenant moins de 2 mM HPO_3^{2-} ; on y ajoute 20 cm³ $NaHCO_3$ à 5 %; on refroidit au bain de glace et ajoute 50 cm³ I_2 0,1 N. On laisse reposer pendant au moins 2 heures à l'obscurité, on refroidit au bain de glace pendant 15 minutes, acidifie avec l'acide acétique et titre en retour avec $Na_2S_2O_3$ 0,1 N.

4. Nickel par complexométrie

La méthode est bien connue; on ajoute à la solution à doser de l'ammoniaque jusqu'à ce que tout le Ni^{2+} soit transformé en complexe tétraamino-nickel; on dilue la solution et titre avec E.D.T.A. 0,1 M en présence de murexide.

5. Analyse des dépôts et des résidus de dissolution, mise en solution

Dans un Erlenmeyer de 250 cm³, 100-300 mg de dépôt ou le résidu de dissolution est mis en solution dans HNO_3 25 %. On évapore à sec puis ajoute 10 cm³ HNO_3 fumant et chauffe à reflux pendant 2 heures. On ajoute alors environ 50 cm³ H_2O , porte à ébullition pendant 2 heures et jauge à 100 cm³ après refroidissement.

6. Phosphore par spectrophotométrie du phosphomolybdovanadate d'ammonium [51]

On prélève un échantillon contenant moins de 2 mg P; on y ajoute 5 cm³ HNO_3 4 N + 5 cm³ vanadate d'ammonium 0,02 M + 5 cm³ molybdate d'ammonium 10 %.

On jauge à 50 cm³ pour effectuer, 30 minutes après, la colorimétrie à 450 nm dans les cuves de 10 mm.

$D_{optique} = 0,273$ pour 1,0 mg P dans 100 cm³.

7. Phosphore par spectrophotométrie du «bleu de molybdène» selon Duval [9]

On prélève un échantillon contenant moins de 0,1 mg P. On ajoute 10 cm³ d'une solution molybdique contenant 25 g/l $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ + 280 cm³/l H_2SO_4 conc., puis 5 cm³ d'acide ascorbique 10 %. On chauffe jusqu'à début d'ébullition et introduit dans l'étuve à environ 100 ° C et y maintient pendant 15 minutes. On laisse refroidir, jauge à 100 cm³ et mesure la densité optique à 825 nm dans les cuves de 10 mm. $D_{optique} = 0,88$ pour 0,1 mg P dans 100 cm³.

Si la prise d'essai contient HNO_3 , il faut l'éliminer par H_2SO_4 . On ajoute alors environ 3 cm³ H_2SO_4 conc. à la prise d'essai, on évapore à sec puis on chauffe à fumées blanches, reprend à l'eau et suit le mode opératoire décrit ci-dessus en ajoutant toutefois 10 cm³ de réactif molybdique ne contenant que 25 g/l de molybdate d'ammonium (sans H_2SO_4).

Etalons pour le dosage du phosphore: $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ et KH_2PO_4 .

8. Nickel par spectrophotométrie en présence de diméthylglyoxime et d'un oxydant [57]

On prélève un échantillon contenant moins de 0,5 mg Ni, on y ajoute 10 cm³ HCl 1 N et on amène à environ 50 cm³. On ajoute 1 cm³ acide citrique 10 %, 3 cm³ $K_2S_2O_8$ 2 %, on alcalinise par adjonction de NaOH puis on introduit 1 cm³ de diméthylglyoxime 1 %. On chauffe à 60 ° C et y maintient pendant 5 minutes. On laisse refroidir, jauge à 100 cm³ et effectue la colorimétrie à 465 nm dans les cuves de 10 mm. $D_{optique} = 2,27$ pour 1,0 mg Ni dans 100 cm³.

REMERCIEMENTS

Je remercie M. le professeur P. Dinichert, directeur du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, qui m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail dans son institution. Ses conseils judicieux et l'intérêt constant qu'il a pris à cette étude, m'ont été précieux.

J'exprime ma reconnaissance à M. H. E. Hintermann, docteur ès sciences, qui a supervisé ces travaux. Ses conseils scientifiques, sa fructueuse collaboration et ses encouragements m'ont été d'un grand secours et d'un constant soutien. Je remercie également MM. les professeurs Ch. G. Boissonnas et K. Bernauer pour les suggestions qu'ils ont faites lors de la rédaction du manuscrit.

Mes chaleureux remerciements s'adressent également à mes collègues: MM. J. C. Jaquet, E. Saurer et E. Hofer qui ont effectué les mesures radiocristallographiques, MM. P. A. Maire et A. Verbay qui ont exécuté les mesures d'A.T.D., M. W. Bettex qui a construit l'appareillage électronique nécessaire aux mesures calorimétriques, M. Ch. Jeanneret qui a dessiné les figures et le personnel de l'atelier qui a réalisé la cuve thermostatisée et les accessoires du calorimètre. Ma gratitude va également à M. E. Widmer, souffleur de verre, qui, par son travail minutieux, ses suggestions et sa disponibilité a grandement facilité mon travail.

Neuchâtel, le 15 janvier 1969

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ackermann, T., Z. Elektrochem. 62, 411 (1958).
- [2] ASTM X-ray Powder Data File, ASTM Special Technical Publication 48-J, 3-0953 (1960).
- [3] Bernhart, D. N., Anal. Chem. 26, 1798 (1954).
- [4] Brenner, A. et Riddell, G. E. J. Res. Nat. Bur. Std. 37, 1 (1946), Proc. Amer. Electroplaters' Soc. 33, 16 (1946).
- [5] Brenner, A. et Riddell, G. E., J. Res. Nat. Bur. Std. 39, 385 (1947), Proc. Amer. Electroplaters' Soc. 34, 156 (1947).
- [6] Cavallotti, P. et Salvago, G., Electrochim. Metal. 3, 239 (1968).
- [7] Cohen, B., «Symposium on Electroless Nickel Plating» ASTM Special Technical Publication 265, p. 52, ASTM, Philadelphia (1959).
- [8] Dixmier, J. et Doi, K., Compt. Rend. 257, 2451 (1963), Dixmier, J., Doi, K. et Guinier, A., dans «Physics of Non-crystalline Solids», J. A. Prins, Ed., p. 67, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1965).
- [9] Duval, L., Chim. Anal. 45, 237 (1963).
- [10] Elliott, R. P., «Constitution of Binary Alloys», 1st ed., p. 874, McGraw-Hill Book Co., New York (1965).
- [11] Englander, I., Thèse, The University of Connecticut (1966).
- [12] Fléchon, J., Thèse, Université de Nancy (1960), Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1180 et 1591.
- [13] Franke, W. et Mönch, J., Lieb. Ann. 550, 1 (1941).
- [14] «Gmelins Handbuch der anorganische Chemie», Phosphor Teil C, 16 C, p. 107, 8ème éd., Verlag Chemie, Weinheim (1965).
- [15] Goldenstein, A. W., Rostoker, W., Schossberger, W. et Gutzeit, G., J. Electrochem. Soc. 104, 104 (1957).
- [16] Gorbunova, K. M., Electrochim. Acta. 1, 217 (1959).
- [17] Gorbunova, K. M. et Nikiforova A. A., Zhur. Fiz. Kim. 28, 883 (1954), Chem. Abstr. 49, 6060 h (1955).
- [18] Gorbunova, K. M. et Nikiforova, A. A., Moscow, Izdatel'stvo Akad. Nauk. SSSR, (1960) «Physicochemical Principles of the Process of Chemical Nickel Plating», Chem. Abstr. 54, 17220h (1960).
- [19] Gorbunova, K. M. et Sutyagina, A. A., Electrochim. Acta, 10, 367 (1965).
- [20] Graham, A. H., Lindsay, R. W. et Read, H. J., J. Electrochem. Soc. 109, 1200 (1962), *ibid.*, 112, 401 (1965).
- [21] Gutzeit, G., Plating, 46, 1158, 1275, 1377 (1959); 47, 63 (1960).
- [22] Gutzeit, G., «Symposium on Electroless Nickel Plating» ASTM Special Technical Publication 265, p. 3, ASTM, Philadelphia (1959).
- [23] Gutzeit, G. et Mapp, E. T., Corrosion Technol. 3, 331 (1956).
- [24] Handbook of Chemistry and Physics, 45th ed., p. D-33, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (1964).
- [25] Hansen, M., «Constitution of Binary Alloys» p. 1027, McGraw-Hill Book Co., New York (1958).
- [26] Hersch, P., Trans. Inst. Metal Finishing, 33, 417 (1955-56).
- [27] Hickling, A. et Johnson, D., J. Electroanal. Chem. 13, 100 (1967).
- [28] Ishibashi, S., Himeji Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku, 13, 68 (1961), Chem. Abstr. 56, 1283g (1962).
- [29] Ivanovskaya, T. V. et Gorbunova, K. M., Zashchita Metal, 2, 477 (1966), Chem. Abstr. 65, 17758g (1966).
- [30] Koeneman, J. et Metcalfe, A. G., Trans. AIME, 212, 571 (1958).
- [31] Kohlschütter, V., Trans. Faraday Soc. 31, 1181 (1935), Helv. Chim. Acta, 22, 277 (1939).
- [32] Kubaschewski, O., Evans, E. LL. et Alcock, C. B., «Metallurgical Thermochemistry», 4th ed., p. 100, Pergamon Press, Oxford (1967).
- [33] *Ibid.*, p. 340.
- [34] *Ibid.*, p. 398, 403.
- [35] Latimer, W. M., «Oxydation Potentials», 2nd ed., Prentice-Hall, New York (1952).
- [36] Levy, D. J., Proc. Amer. Electroplaters' Soc. 50, 29 (1963).
- [37] Lewis, G. N. et Randall, M., revu par Pitzer, K. S. et Brewer, L., «Thermodynamics», 2nd ed., p. 400, McGraw-Hill Book Co., New York (1965).
- [38] Lukes, R. M., Plating, 51, 969 (1964).
- [39] Machu, W. et El-Gendi, S., Metalloberfläche, 13, 97 (1959).
- [40] Marton, J. P. et Schlesinger, M., J. Electrochem. Soc. 115, 16 (1968).
- [41] McCloskey, J. P., Plating, 51, 689 (1964).
- [42] Müller, K., Metalloberfläche, 14, 65 (1960).
- [43] Nancollas, G. H. et Hardy, J. A., J. Sci. Instrum. 45, 290 (1967).
- [44] Nikiforova, A. A. et Sadakov, G. A., Soviet Electrochemistry, 3, 1076 (1967), English translation of Elektrokhiimiya.
- [45] Nowotny, H. et Henglein, E., Z. Phys. Chem. B40, 281 (1938).
- [46] Panchenko, S. M. et Krokhiina, M. A., Vestnik, Machinostroeniya, 34, No 12, 68 (1954), Chem. Abstr. 49, 6070g (1955).
- [47] Parker, V. B., «Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes», National Standard Reference Data Series, p. 62, National Bureau of Standards, Washington D. C. (1965).
- [48] Pearson, W. B., «A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys» p. 780, Pergamon Press, New York (1958).
- [49] *Ibid.*, p. 594.
- [50] Pearson, W. B., *Ibid.*, Vol. 2, p. 1132, Pergamon Press, New York (1967).
- [51] Pinta, M., «Recherche et dosage des éléments traces» p. 247, Dunod, Paris (1962).
- [52] Richards, T. W. et Burgess, L. L., J. Am. Chem. Soc. 32, 431 (1910).
- [53] Richards, T. W., Rowe, A. W. et Burgess, L. L., J. Am. Chem. Soc. 32, 1176 (1910).
- [54] Richards, T. W. et Thorvaldson, T., J. Am. Chem. Soc. 44, 1051 (1922).
- [55] Rossini, F. D. et al., National Bureau of Standards Circular 500, «Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties» U. S. Government Printing Office, Washington D. C. (1952).
- [56] Sallo, J. S., Swenson, J. I. et Carr, J. M., J. Electrochem. Soc. 109, 389 (1962).
- [57] Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals» p. 671, Interscience Publishers, New York (1959).
- [58] Schlesinger, M. et Marton, J. P., J. Phys. Chem. Solids, 29, 188 (1968), J. Appl. Phys. 40, 507 (1969).
- [59] Scholder, R. et Heckel, H., Z. anorg. Ch. 198, 329 (1931).
- [60] Scholder, R. et Høken, H. L., Chem. Ber. 64B, 2870 (1931).
- [61] Schwitzgebel, K., Dissertation, Oarmstadt D 17 (1967), cité par Wiegand, H., Heinke, G. et Schwitzgebel, K., Metalloberfläche, 22, 304 (1968).
- [62] Skinner, H. A., Pure Appl. Chem. 8, 113 (1964).
- [63] Sutyagina, A. A., Gorbunova, K. M. et Glazunov, M. P., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 147, 1133 (1962), Chem. Abstr. 58, 6517a (1963).
- [64] van Royen, Electroplating Metal Finishing, April, 114 (1957).
- [65] Wagman, D. D. et al., National Bureau of Standards Technical Note 270-3, «Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties» U. S. Government Printing Office, Washington D. C. (1968).
- [66] Weibke, F. et Schrag, G., Z. Elektrochem. 47, 222 (1941).
- [67] Wieland, H. et Wingler, A., Lieb. Ann. 434, 198 (1923).
- [68] Ziehke, K. T., Dritt, W. S. et Mahoney, C. H., Metal Progr. 77, 84 (1960).