

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'OXYDE DE CADMIUM EN MILIEU ALCALIN

I. Étude de l'oxydation du cadmium en milieu alcalin

M. VILTANGE

Laboratoire de Recherches Microanalytiques, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris, France

(Reçu le 5 janvier 1971)

Thermogravimetric and differential thermoanalytical investigations have shown that the oxidation of cadmium in air is negligible up to 400°. In the presence of sodium peroxide, barium peroxide or sodium hydroxide complete oxidation takes place, the aerial oxygen acting as the only oxidizing agent. The heat of reaction, calculated from the DTA peak area using the peak corresponding to the melting of the sample as reference, indicated that exclusively cadmium oxide was formed.

Nous avons voulu étudier l'action du peroxyde de sodium sur l'oxyde de cadmium. Comme on peut craindre la dissociation partielle de ce dernier au cours de sa préparation et supposer la formation d'oxocadmate, Na_2CdO_2 , à partir du peroxyde de sodium [1], l'oxydation du cadmium en milieu alcalin (peroxyde de sodium ou soude) constitue une première partie du travail entrepris. Une seconde partie traitera de l'action de la soude, impureté permanente du peroxyde, sur l'oxyde de cadmium; la troisième concernera celle des peroxydes de sodium et de baryum sur CdO et sera destinée à justifier l'existence de cadmates.

I. Techniques et produits utilisés

Les techniques sont celles qui ont déjà été employées au cours d'autres études [2]:

- la thermogravimétrie dans l'air sur thermobalance A.D.A.M.E.L., modèle "Th 59", modèles 1 et 2, à enregistrement électronique,
- l'analyse thermique différentielle à l'aide de l'appareil de Mazières, commercialisé par Bureau de Liaison, de type M 1, muni d'une sonde semimicro en platine ($40 \mu\text{V}$ par °C environ) et relié à un enregistreur Kipp et Zonen, Micrograph BD 5, équipé de l'intégrateur BC 1,
- la spectrographie d'absorption infrarouge avec l'appareil Beckman IR 12, explorant de 200 à 4000 cm^{-1} . Les cuves étaient confectionnées avec les poudres disposées entre des lamelles de NaCl , de CsBr ou de CsI , à sec ou avec de la vaseline.

La vitesse de chauffage en ATG est de $300 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le peroxyde de sodium à 92% de Na_2O_2 , la soude à 90% de NaOH et le cadmium à 96% de métal provenaient de la firme Prolabo, le peroxyde de baryum à 81% de BaO_2 était un produit Mallinckrodt. Les prises d'essais sont respectivement de 50 à 150 mg pour les expériences TG et à l'ordre du mg pour l'ATD.

II. Comportement du cadmium chauffé seul

Le chauffage dans l'air montre, entre 160 et 220°, une faible perte de poids due à la décomposition d'une trace de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Au-delà de 370°, de l'oxygène se

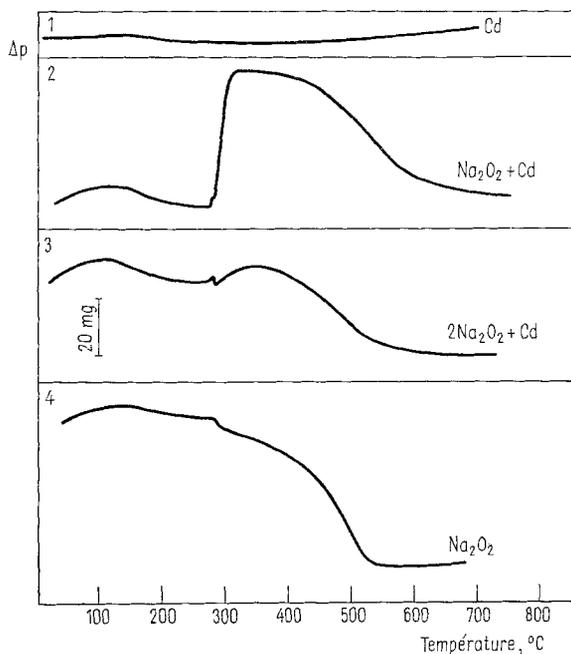


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques dans l'air: 1) du cadmium métallique; 2) et 3) des mélanges $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cd}$ et $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cd}$; 4) de Na_2O_2

Tableau 1

Surface des pics de fusion et de solidification de deux échantillons de cadmium

A atmosphère	Opération	Températures (*) (°C)			Surface en unités arbitraires (**)	Température maximale atteinte en fin de chauffage (°C)
		A	B	C		
Air	1er échauffement	317	321	328	149 ± 3	375
—	refroidissement	323	323	319	151 ± 3	
—	2° échauffement	319	321	333	150 ± 3	390
—	refroidissement	321	321	316	145 ± 2	
Air	1 ^{er} échauffement	318	320	325	100 ± 7	370
—	refroidissement	320	320	315	100 ± 6	
Oxygène	2° échauffement	315	320	324	101 ± 4	375
Air	refroidissement	319	319	314	103 ± 8	
Oxygène	3° échauffement	319	323	326	97 ± 7	448
Air	refroidissement	320	319	315	96 ± 4	

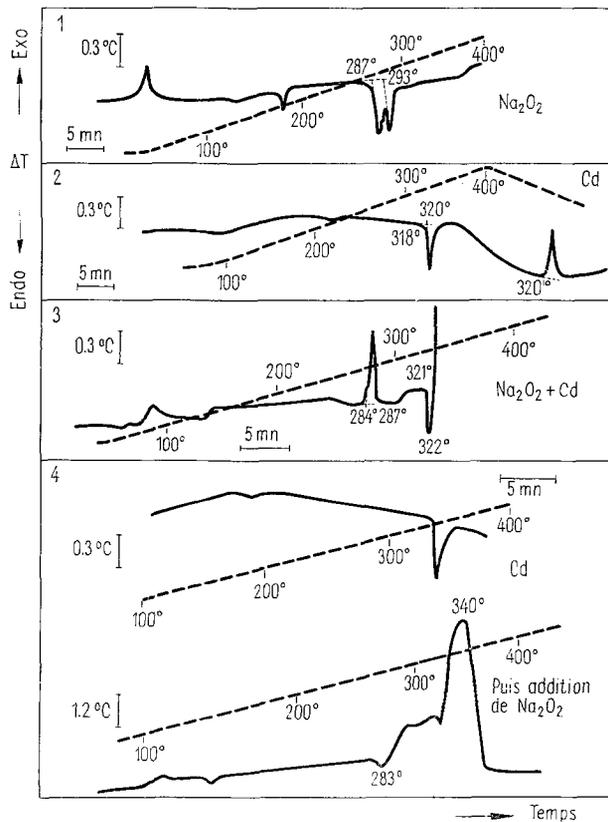


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle en fonction du temps: 1) de Na_2O_2 ; 2) du cadmium chauffé dans l'air; 3) du mélange $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cd}$ chauffé dans l'air; 4) d'un échantillon de Cd chauffé dans l'air puis, après addition de peroxyde de sodium, sous courant d'oxygène

fixe en petite quantité: 0.1 % à 450° et 1.0 % à 700°, pour une prise d'essai de 0.202 g contenue dans un creuset de porcelaine non couvert de 11 mm de diamètre intérieur, de 21 mm de haut, soumis à une élévation de température de 300° par heure (Fig. 1, courbe 1).

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle, le pic de fusion du cadmium se pointe à une température très voisine de celle qui est généralement admise: 321° (Tableau 1). Les prises d'essai sont de l'ordre du mg, la vitesse d'échauffe-

(*) A: température à laquelle s'amorce le pic; B: température définie par l'intersection de la ligne de base qui précède le pic et le prolongement de la partie rectiligne gauche du pic, selon les recommandations de l'ICTA (3); C: température au sommet du pic.

(**) Une unité arbitraire du planimètre = $5 \text{ mm}^2 = 0.25 \mu\text{V} \cdot \text{mn}$ (vitesse de déroulement du papier = 5 mm/mn en abscisses et 200 mm en ordonnées pour 50 μV).

ment d'environ 350° par heure. La mesure de la surface des pics de fusion et de solidification par planimétrie, à l'aide d'un instrument de géomètre, confirme les résultats obtenus par thermogravimétrie: elle reste constante tant que la température n'a pas dépassé 400 à 450° dans l'air; sous oxygène, la diminution observée n'est qu'à peine supérieure aux erreurs systématiques des mesures qui n'atteignent pas 3% (Fig. 2, courbe 2).

III. Oxydation du cadmium en présence de peroxyde de sodium

1) *Thermogravimétrie*

Une augmentation de poids très rapide s'enregistre entre 265–270° et 320–345°; elle n'est égale qu'à 76–78% du poids d'oxygène nécessaire pour oxyder un atome de cadmium, dans le cas des mélanges de rapports molaires $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{CdO}$ égaux à 1/1 et 1.5/1 et seulement à 36% de celui-ci dans le cas du rapport 2/1. Sur toutes les courbes, ce gain est momentanément interrompu entre 275 et 282° par une faible perte, d'autant moins importante que le mélange est moins riche en peroxyde (Fig. 1, courbes 2 et 3).

Entre 320 et 700°, se produit une perte de poids; elle est moins importante, entre 320 et 375°, que celle du peroxyde chauffé seul dans les mêmes conditions expérimentales. Néanmoins, entre 265 et 700° le bilan pondéral concorde bien, à 2 ou 3% près, avec ce que l'on doit attendre pour une oxydation quantitative du cadmium et une décomposition complète du peroxyde de sodium. Ceci ne préjuge pas cependant du mécanisme des phénomènes réellement mis en jeu: ou bien la fin de l'oxydation du cadmium par l'air masque le début de la décomposition thermique spontanée du peroxyde, ou bien ce dernier joue partiellement le rôle d'agent oxydant à partir de 320° en transformant le cadmium soit en oxyde soit en un composé sodique.

2) *Analyse thermique différentielle*

Dans l'air, il ne se produit avant 260° aucun phénomène distinct de la décomposition habituelle des impuretés contenues dans le peroxyde de sodium [2]. Vers 270°, s'amorce une dépression faiblement endothermique suivie, à partir de 284°, par un pic exothermique (Fig. 2, courbe 3); il s'interrompt à 292° et reprend après 322°, lorsque le cadmium non oxydé a fondu. Le dégagement de chaleur est alors très important. Pour éviter la contamination du peroxyde au cours du début de son chauffage, on a également opéré sous courant d'oxygène: aucun phénomène endothermique n'est observé au voisinage de 260°, le dégagement de chaleur s'enregistre entre 278 et 400° environ. En choisissant une gamme de sensibilité appropriée pour la détection du signal ΔT , on arrive à distinguer deux maximums, le premier vers 293–300° et le second vers 320–340° (Fig. 2, courbe 4), encore séparés par le pic de fusion du cadmium.

Que le chauffage ait lieu dans l'air ou dans l'oxygène, il n'apparaît pas de pic de solidification au refroidissement: l'oxydation du cadmium a été totale.

Le fait que le dégagement de chaleur reprenne aussitôt après 320° s'explique: la première étape de l'oxydation se termine à cause de la diffusion difficile des molécules gazeuses à l'intérieur des grains du métal; elle est ensuite considérablement améliorée à la fusion.

Comme le cadmium n'est pas altéré chimiquement aux températures inférieures à 400°, on peut déterminer la chaleur de réaction Q qui accompagne le pic exothermique: on mesure la surface S_0 des pics de fusion ou de solidification du cadmium sans peroxyde. Pour une prise d'essai de 2 mg, la gamme de sensibilité du signal ΔT est de 50 μV pour la largeur totale du papier enregistreur (200 mm). Après refroidissement et introduction de peroxyde de sodium dans le creuset d'alumine, on chauffe à nouveau en utilisant une autre gamme de sensibilité (100, 200 ou même 500 μV) pour évaluer la surface S du pic exothermique. La valeur de Q se calcule à partir de la chaleur latente de fusion du cadmium, 1484 ± 7 calories par atome-gramme, par la simple relation:

$$Q = L \frac{S}{S_0}$$

S et S_0 sont rapportées à la même sensibilité de ΔT . La méthode n'oblige pas à traduire leurs valeurs en unités de surface (Tableau 2). On obtient pour valeur moyenne: 61.9 kcal/atome-gramme de Cd pour l'oxydation dans l'oxygène. La chaleur de formation de CdO à partir de ses éléments est, suivant les auteurs: 61.2 ± 2.0 et 62.360 ± 0.250 kcal/atome-gramme [4].

Tableau 2

Détermination de la chaleur d'oxydation du cadmium, dans l'air ou dans l'oxygène, en présence de peroxyde de sodium

Atmosphère	Masse de Cd à oxyder mg	Surface S_0 du pic de fusion (unités planimétriques) $\Delta T = 50 \mu V$	Surface S du pic exothermique (unités planimétriques)		Q , kcal/atome de Cd
			S	$\Delta T, \mu V$	
Air	2.76	68 ± 2	603 ± 15	200	56.3 ± 3.0
Air	1.44	76 ± 2	1546 ± 13	100	60.4 ± 1.2
Air	1.95	82 ± 1	792 ± 12	200	60.1 ± 1.2
Oxygène	1.68	75 ± 2	788 ± 10	200	62.4 ± 1.2
Oxygène	2.00	470 ± 1	1960 ± 5	500	61.9 ± 1.4
		$*2303 \pm 18$	$*9500 \pm 356$	500	$*60.6 \pm 3.0$
Oxygène	2.08	559 ± 5	2330 ± 18	500	62.0 ± 1.2
		$*2855 \pm 2$	$*11634 \pm 44$	500	$*60.7 \pm 0.4$

* Mesures effectuées à l'aide de l'intégrateur Kipp et Zonen BC 1 et exprimées en mm^2 , toutes les autres étant obtenues par planimétrie. $10\ 000\ mm^2 = 1336 \pm 5$ coups = 2000 unités planimétriques = 0.5 mV. mn pour une vitesse de déroulement du papier de 50 mm/mn.

Précisons que des expériences de chauffage du cadmium seul puis mélangé à du peroxyde et réchauffé sous courant d'azote ont permis de constater qu'il ne se produisait aucun phénomène exothermique et que la surface des pics de fusion et de solidification restait constante: le peroxyde de sodium ne joue donc aucun rôle direct dans l'oxydation du cadmium.

3) Remarque

Le profil du pic exothermique est peu affecté par la fusion d'une partie du métal. Le calcul, basé sur le gain de poids enregistré par thermogravimétrie à 320°, montre qu'à cette température 78.77 et 33 % du métal sont respectivement oxydés dans les mélanges de rapports molaires 1/1, 1.5/1 et 2/1, ce qui conduit, pour la fusion, à des absorptions de chaleur de l'ordre de -0.33 , -0.34 et -1.0 kcal/atome de métal total de la prise d'essai. L'erreur introduite dans l'évaluation de Q est donc négligeable. Elle peut être plus grande au début de la décomposition du peroxyde de sodium: -6 à -12 kcal/atome, entre 310 et 380°, pour les mélanges 1/1 et 2/1. L'emploi d'un courant d'oxygène se justifie maintenant: on sait en effet que, chauffé dans ce gaz, le peroxyde ne commence pas à se décomposer avant 400° environ. En outre, dans de telles conditions, il ne risque pas d'être partiellement converti en hydroxyde au début de son chauffage; NaOH fond vers 290–300° avec une chaleur latente de 1602 calories par mole et peut aussi réagir sur le cadmium.

IV. Oxydation du cadmium en présence de soude

Les courbes thermogravimétriques accusent deux gains de poids, d'abord entre 230 et 320° et ensuite entre 320–330° et 425–430°, c'est-à-dire dans le même domaine de températures que pour l'oxydation du cadmium en présence de peroxyde. L'allure des courbes est cependant différente, la deuxième phase de l'oxydation devient, dans le cas de la soude, la plus importante. Là encore, l'augmentation de poids est partiellement masquée par le début de la décomposition de la soude. Quand le rapport molaire NaOH/CdO augmente (2/1 par exemple), on

Tableau 3

NaOH/Cd	Domaine apparent des températures de l'oxydation à l'air	% d'augmentation de poids par rapport à la théorie
1.0/1	225 à 300° puis 335 à 385°	33.6 puis 37.1
1.6/1	230 à 313° puis 335 à 430°	28.2 puis 35.0
1.8/1	néant 375 à 398°	50
3.6/1	néant 468 à 485°	50

n'observe qu'un seul gain à plus haute température, peut-être à cause de la dissimulation du cadmium à l'air par la couche de soude fondue (Fig. 3 et tableau 3).

Le pic exothermique correspondant peut ne se pointer qu'entre 379 et 461°. Sous courant d'oxygène, par contre, il se dessine entre 227 et 392° avec un maximum vers 316° (Fig. 4, courbe 3). Le calcul de la chaleur de réaction, suivant le procédé décrit ci-dessus, fournit la valeur 62.4 ± 2.4 kcal/atome sous courant d'oxygène ($S_0 = 127 \pm 3$ unités, $S = 13320 \pm 100$ unités). On ne peut conclure qu'à la formation d'oxyde de cadmium, comme précédemment.

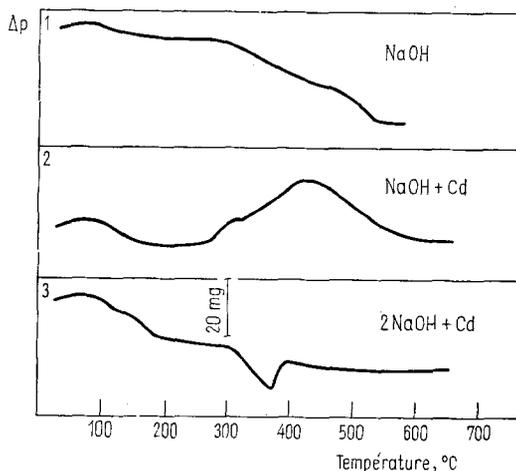


Fig. 3. Courbes ATG dans l'air: 1) de NaOH; 2) de NaOH + Cd; 3) 2 NaOH + Cd

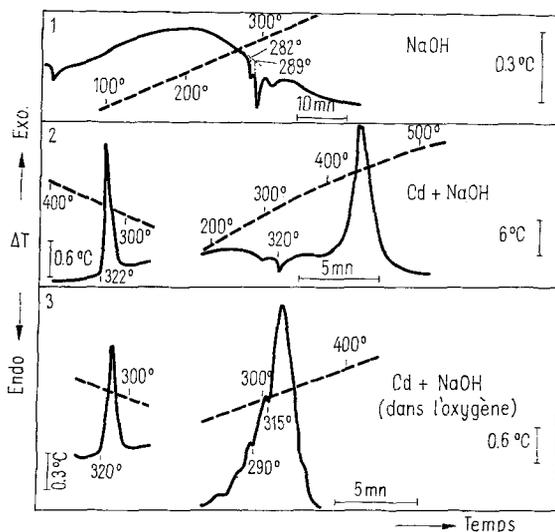


Fig. 4. Courbes ATD en fonction du temps de: 1) NaOH (air); 2) Cd chauffé seul dans l'air puis avec NaOH dans l'air; 3) Cd chauffé seul dans l'air puis avec NaOH sous oxygène

V. Oxydation du cadmium en présence de peroxyde de baryum

On sait que le peroxyde de baryum, chauffé dans l'air, perd lentement de l'oxygène de 400° environ à 580° et plus rapidement ensuite. Lorsqu'il est au contact de cadmium, (rapport molaire $\text{BaO}_2/\text{CdO} = 1.5/1$ par exemple), un gain d'oxygène débute vers 310–320°, s'accélère entre 367 et 385 °C, ralentit ensuite et se termine vers 464–495°. L'oxydation est terminée à 95% lorsque commence la décomposition du peroxyde de baryum, vers 527° (Fig. 5, courbe 1).

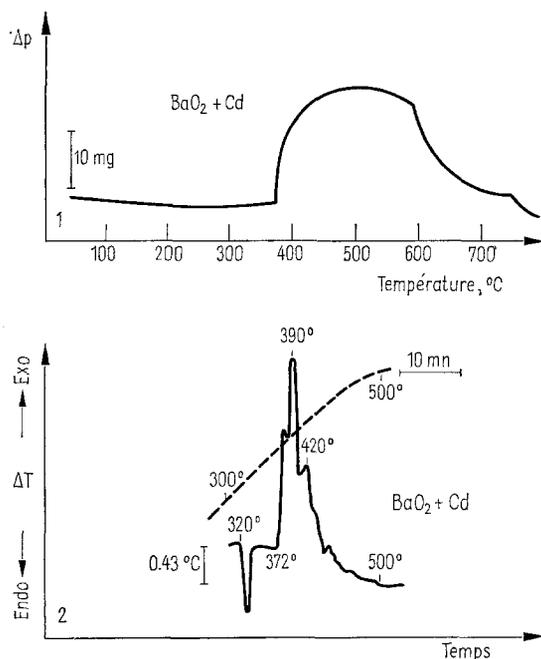


Fig. 5. Courbes ATG (1) et ATD (2) d'un mélange de BaO_2 et de Cd

Dans l'air, le pic de fusion du cadmium est nettement séparé du pic exothermique de l'oxydation. Entre 360–370° environ on relève un ou deux maximums suivis par une série de "dents de scie" jusque vers 500°: l'oxydation s'accomplit par à-coups (courbe 2).

Si l'on chauffe dans l'oxygène, même jusqu'à 600°, il ne se produit aucune oxydation ni par ce gaz ni par l'intermédiaire du peroxyde. Cette "passivité" cesse au cours d'un chauffage ultérieur dans l'air.

La mesure du dégagement de chaleur dans l'air est malaisée: la réaction s'étale sur un trop grand intervalle de températures et elle observe un rythme trop dis-

continu. On constate néanmoins que la valeur de Q ainsi calculée est d'autant plus proche de la valeur théorique que le rapport molaire BaO_2/CdO est supérieur à 1/1 (Tableau 4).

Tableau 4

Détermination de la chaleur d'oxydation du cadmium en présence BaO_2

BaO_2/CdO	S_0	$\Delta T, \mu\text{V}$	S	$\Delta T, \mu\text{V}$	Q mesurée, kcal/mole
0.22/1	{ 74 ± 1 *249 coups	50	{ 538 ± 17 *1722 coups	200	{ 43.2 ± 1.7 *41.2
0.44/1	101 ± 1	50	798 ± 5	200	47.1 ± 0.9
1.07/1	87 ± 2	50	778 ± 19	200	53.1 ± 3
1.45/1	{ 14 ± 1 *94 coups	50	{ 291 ± 17 *1998 coups	200	{ 61.8 ± 8 *63.2

VI. Résultats de l'étude par spectrographie d'absorption infrarouge

L'oxyde de cadmium présente une absorption continûment croissante [5] entre 300 et 600 cm^{-1} ; les échantillons préparés à partir de l'hydroxyde de de Schulten montrent un faible maximum vers 480 cm^{-1} (Fig. 6, courbe 1). L'hydroxyde possède

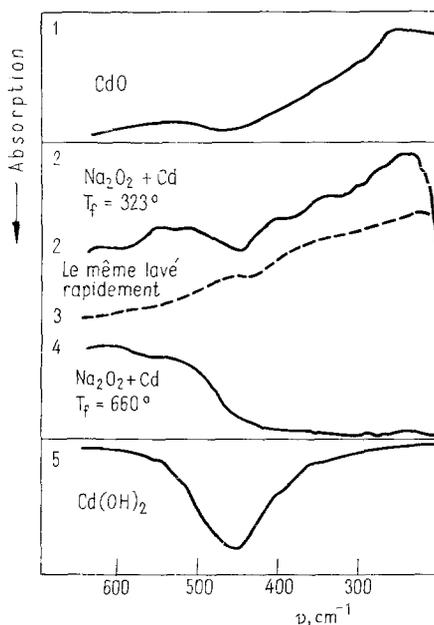


Fig. 6. Spectres d'absorption infrarouge de: 1) CdO ; 2) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cd}$ chauffé à 323° (produit brut); 3) le même lavé rapidement; 4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cd}$ chauffé à 660° ; 5) $\text{Cd}(\text{OH})_2$

vers 3580 cm^{-1} une bande forte et étroite due à la vibration de valence de ses groupements OH presque libres et une autre, large et forte, vers $448-460\text{ cm}^{-1}$, attribuée à une vibration métal-oxygène [6] (Fig. 6, courbe 5).

D'après l'allure de leurs spectres, on peut affirmer que les mélanges de peroxyde de sodium et de cadmium portés à $320-330^\circ$ et 660° , bruts ou lavés, de la couleur de CdO, contiennent cet oxyde et un peu d'hydroxyde de cadmium (cour-

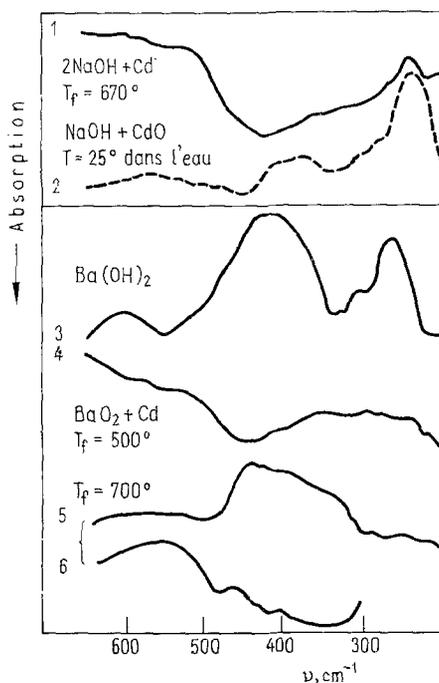


Fig. 7. Spectres d'absorption infrarouge de: 1) $2\text{ NaOH} + \text{Cd}$ chauffé à 670° ; 2) $\text{NaOH} + \text{CdO}$, mélange agité pendant 1 h dans l'eau à la température ordinaire et filtré; 3) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 4) $\text{BaO}_2 + \text{Cd}$ ($T_f = 500^\circ$); 5 et 6) $\text{BaO}_2 + \text{Cd}$ ($T_f = 700^\circ$), spectres enregistrés à deux moments différents

bes 2 et 4). Il apparaît des bandes faibles à 320 et $260-270\text{ cm}^{-1}$ sur l'interprétation desquelles nous reviendrons dans la seconde partie de ce travail. La teneur en $\text{Cd}(\text{OH})_2$ augmente quand la température atteinte en fin de chauffage est plus élevée (par exemple 660°) (courbe 4) et surtout après un lavage soigné à l'eau distillée pour éliminer les ions sodiques. Les conclusions sont les mêmes pour les résidus de chauffage du cadmium en présence de soude aux températures de 477 et 670° (Fig 7, courbe 1).

On peut se demander quand l'hydroxyde de cadmium se forme puisqu'il se décompose par chauffage entre 170 et 500° [6]. Or, le résidu de chauffage à 318° de Na_2O_2 et Cd soumis à un lavage rapide ne présente sur son spectre qu'un maxi-

num d'absorption très faible vers 450 cm^{-1} (Fig. 6, courbe 3): l'hydroxyde se forme donc après le refroidissement du contenu du creuset par réaction partielle de l'oxyde de cadmium sur la soude obtenue au contact de l'eau ou de l'air humide aux dépens du peroxyde de sodium non encore décomposé ou de l'oxyde de sodium. Une autre expérience a consisté à agiter pendant une heure un mélange de 4 moles de NaOH et d'une de CdO (0.047 g et 0.032 g) dans de l'eau (25 ml) à la température ordinaire, puis à filtrer le mélange et à la sécher (Fig. 7, courbe 2). On ne peut repérer sur son spectre que les bandes assez faibles à 452, 340 et 270 cm^{-1} , ce qui laisse penser à la présence de l'hydroxyde de cadmium et peut-être d'hydroxocadmiate de sodium.

Les spectres des résidus de l'oxydation du cadmium en présence de peroxyde de baryum, portés à 500° montrent l'existence de CdO et d'un peu de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Fig. 7). Les mélanges portés à 700° possèdent une bande large à $490-500\text{ cm}^{-1}$ qui s'affaiblit en une dizaine de minutes et fait place aux bandes de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Nous reviendrons sur l'interprétation des bandes de $490-400\text{ cm}^{-1}$.

Conclusion

La thermogravimétrie a montré que, dans un milieu à caractère indiscutablement oxydant comme celui des peroxydes de sodium et de baryum, l'oxydation du cadmium ne s'effectuait que *par l'oxygène de l'air*. Nous avons déjà trouvé des résultats analogues [7] au cours de l'étude de l'oxydation partielle de Cr_2O_3 en oxyde supérieur et de Sb_2O_3 en antimoniate en présence de peroxyde de sodium. L'analyse thermique différentielle a révélé que la présence des composés du sodium et du baryum était nécessaire pour que l'oxydation soit complète mais qu'ils n'entraient pas en réaction, tout au moins au cours du chauffage.

Bibliographie

1. E. VIELHABER et R. HOPPE, Rev. Chim. Min., 6 (1969) 169.
2. M. VILTANGE, Anal. Chim. Acta, 39 (1967) 491 et 42 (1968) 259.
3. ICTA Newsletter, Vol. 3, n° 1, (1970) 4.
4. P. PASCAL, Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris, 2^e édition, (1962), Tome V, p. 369.
5. T. DUPUIS, Mikrochim. Acta, (1967) 452.
6. C. CABANNES, Ann. Chim. Paris, 5 (1960) 913.
7. M. VILTANGE, Ann. Chim. Paris, 5 (1960) 1037.

RÉSUMÉ — La thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle montrent que l'oxydation du cadmium à l'air est négligeable jusqu'à 400° , tandis qu'en présence de peroxyde de sodium de soude ou de peroxyde de baryum, elle est totale mais que l'agent oxydant est uniquement l'oxygène de l'air. Le calcul de la chaleur de réaction à partir de la mesure de l'air du pic d'ATD correspondant fait conclure à la seule formation de l'oxyde de cadmium, le pic de fusion étant utilisé comme référence.

ZUSAMMENFASSUNG — Thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen zeigten, daß die Oxydation des Kadmiums in Luft bis zu 400° vernachlässigbar ist. In Gegenwart von Natriumperoxyd, Bariumperoxyd oder Natriumhydroxyd tritt vollständige Oxydation ein. Als Oxydationsmittel wirkt jedoch ausschließlich der Luftsauerstoff. Die aus der Messung der DTA Spitzenfläche erfolgte Berechnung der Reaktionswärme, wobei die dem Schmelzen entsprechende Spitze als Referenz diente, wies auf die alleinige Bildung von Kadmiumoxyd hin.

Резюме — Исследования методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа показали, что окисление кадмия в воздухе незначительно до 400° С. В присутствии перекиси натрия или бария или гидрата окиси натрия имеет место полное окисление и кислород, находящийся в воздухе, действует как единственное окисляющее вещество. Теплота реакций, рассчитанная по площади пика ДТА, соответствующего плавлению образца, принятому как основание для сравнения, указывает на образование исключительно окиси кадмия.