

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

II. ETUDE DU SYSTEME DE L'OXYDE DE CADMIUM-HYDROXYDE
DE SODIUM

M. VILTANGE

*Laboratoire de Recherches Microanalytiques du C.N.R.S., Ecole Nationale Supérieure de Chimie
Paris, France*

(Reçu le 19 Février 1971)

The investigation of the reaction of sodium hydroxide with CdO or Cd(OH)₂ made necessary some studies on the DTA and TG curves of sodium hydroxide samples of different purities. These studies have evidenced the formation of a ternary eutectic NaOH—Na₂O—Na₂CO₃ in the heat-treated reaction mixtures, and have also shown that no peroxide is present. The product of reaction obtained below 130° had a greater thermal stability than NaOH. On the basis of the infrared spectrum the existence of a sodium hydroxocadmiat can be assumed.

Dans le cadre d'une étude de l'attaque de l'oxyde de cadmium par des composés sodiques, nous traitons ici l'action de l'hydroxyde de sodium sur CdO et Cd(OH)₂. Ce travail fait suite à une publication concernant l'oxydation du cadmium métallique en milieu alcalin [1].

Les techniques expérimentales utilisées restent les mêmes que précédemment: la thermogravimétrie (appareils A.D.A.M.E.L., modèles Th 59, 1 et 2, à enregistrement électronique), l'analyse thermique différentielle (appareil de Mazières commercialisé par Bureau de Liaison, de type M1, équipé d'une sonde semimicro en platine d'une sensibilité d'environ 40 μV par °C et muni d'un enregistreur Kipp et Zonen) et la spectrographie d'absorption infrarouge (appareil Beckman IR 12 explorant entre 200 et 4000 cm⁻¹).

L'oxyde de cadmium, CdO, a été préparé par décomposition isotherme à 500° de l'hydroxyde anhydre [2] précipité par la potasse d'une solution d'iodure de cadmium, selon la méthode de de Schulten [3]. Il avait une teneur en oxyde de 98%. La soude R.P. Prolabo titrait 90% en NaOH.

La vitesse de chauffage en ATG était de 300 °C · h⁻¹. Les prises d'essais étaient respectivement de 50 à 150 mg pour les expériences ATG et de l'ordre du mg pour l'ATD.

I. Thermogravimétrie

1. Réaction NaOH + CdO

Par chauffage dans l'air de mélanges de rapports molaires NaOH/CdO compris entre les valeurs 3 : 1 et 7 : 1, on enregistre une perte de poids entre 80–100° et 130–160° suivie d'un palier oblique jusqu'à 260° indiquant un très léger gain de

pois. La soude seule au contraire perd lentement de l'eau et, vers 230–250°, elle n'est pas encore complètement déshydratée (Fig. 1 courbes 1 et 2). NaOH et CdO ont réagi, tout au moins partiellement. L'eau dégagée avant 130–160° n'est constituée que par l'eau de mouillage de la soude: en effet, sous circulation d'azote, le poids du contenu du creuset ne varie pratiquement pas de la température ordinaire à 265°.

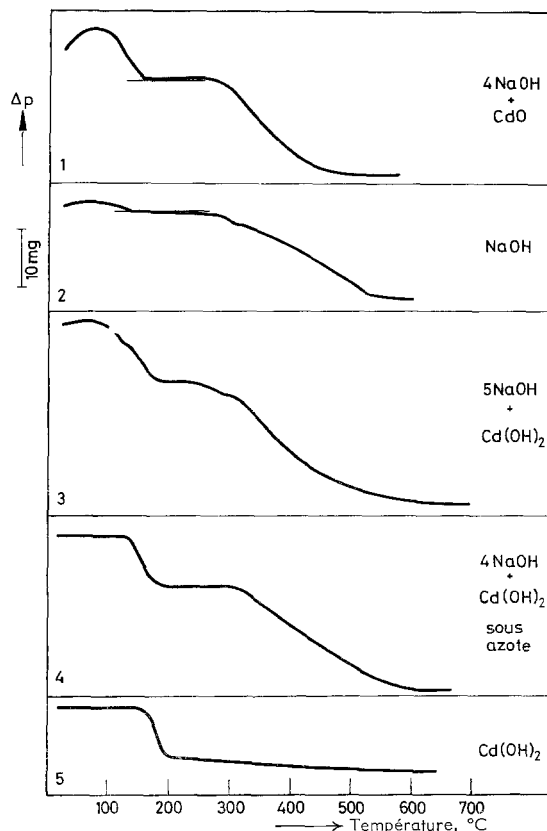
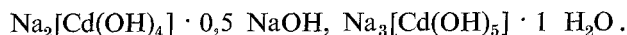


Fig. 1. Courbes thermogravimétriques: 1. 4 NaOH + CdO; 2. NaOH; 3. 5 NaOH + Cd(OH)₂; 4. 4 NaOH + Cd(OH)₂ sous circulation d'azote; 5. Cd(OH)₂ préparé selon la méthode de de Schulten

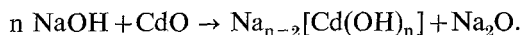
La seconde perte de poids enregistrée dans l'air, entre 255–260° et 575° est numériquement égale à celle que l'on mesure, entre 280 et 530° pour la même prise d'essai de soude pure. Une autre différence de comportement de celle-ci et des mélanges de NaOH et de CdO apparaît lorsque le four est maintenu thermostat vers 290°: pour obtenir le poids constant, équivalent à Na₂O, il faut attendre une heure dans le premier cas et plus de trois heures dans le second. Ces consta-

tations laissent présumer que le corps obtenu avant 130° est plus stable thermiquement que la soude.

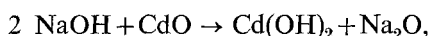
Scholder et Schwochow [4] ont montré que l'on pouvait préparer sous azote des hydroxocadmiates $\text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4]$ entre 50 et 140° à partir de la soude et de divers hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_2$, en particulier celui de cadmium, à l'état de poudres. On connaît d'autres hydroxocadmiates que $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ par exemple [5]:



D'une façon générale, leur préparation à partir de CdO devrait s'accompagner de la production d'oxyde de cadmium:



On peut également envisager la formation de l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$:



ou d'un hydroxyde basique. Une telle réaction est peu probable: $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se décompose à partir de 150° (Fig. 1, courbe 5) et à 200°; il l'est déjà à 80%; l'existence d'un palier entre 130 et 260° est en contradiction avec une telle hypothèse. Enfin, la production, même fugitive, d'un composé jaune du type Na_2CdO_2 comme celui qui a été obtenu par Vielhaber et Hoppe [6] à partir de Na_2O et de CdO, sous argon, n'a été constatée à aucun moment.

2. Réaction $\text{NaOH} + \text{Cd}(\text{OH})_2$

Des mélanges de soude et d'hydroxyde de cadmium ont été chauffés pour déterminer si un hydroxocadmiat de sodium peut s'obtenir selon la méthode de Scholder [4], mais dans l'air. Dans le cas du rapport molaire NaOH/CdO égal à 5/1, le départ d'eau débute vers 75° (Fig. 1, courbe 3); un ralentissement très court se remarque vers 130°. Le calcul indique que la perte de poids mesurée entre 130 et 260° équivaut à la décomposition de 70% de l'hydroxyde de cadmium de la prise d'essai et celle qui se produit entre 260 et 600° à la décomposition de la totalité de la soude. Par analogie avec ce que nous avons vu pour la réaction $\text{NaOH} + \text{CdO}$, il y a lieu de penser qu'une partie de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, 30% environ, a été attaquée avant 130°, lorsque l'eau de mouillage de la soude s'éliminait. Notons que, sous courant d'azote, au contraire, une mole d'eau par mole de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se dégage entre 130 et 195°, avec une légère avance par rapport au domaine de décomposition de cet hydroxyde chauffé seul (Fig. 1, courbes 4 et 5).

II. Analyse thermique différentielle

1. Réaction $\text{NaOH} + \text{CdO}$

Dans l'air, une dépression endothermique, entre 40–50° et 130°, est plus étalée et un peu plus intense que le pic de déshydratation sur la courbe de la soude (Fig. 2, courbes 1 et 2). Elle est suivie par une dérive exothermique jusqu'à 260° puis

par une série de phénomènes également endothermiques: d'abord un pic réversible de températures caractéristiques: $A = 262^\circ$, $B = 265^\circ$ et $C = 268^\circ$, puis deux ou trois pics réversibles dont le nombre et l'amplitude dépendent du degré de contamination de la soude:

— vers 288° , celui de la fusion de l'eutectique $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ [7] à 22% en poids de carbonate,

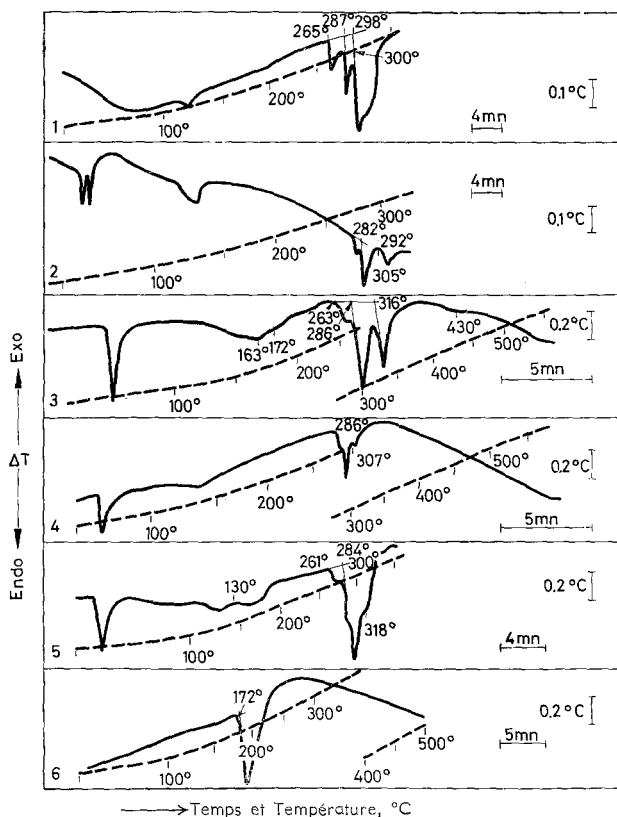


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique différentielle de: 1. $4 \text{ NaOH} + \text{CdO}$; 2. NaOH ; 3. $4 \text{ NaOH} + \text{CdO}$ en creuset serti de platine; 4. NaOH en creuset serti de platine; 5. $5 \text{ NaOH} + \text{Cd}(\text{OH})_2$; 6. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ préparé selon la méthode de de Schulten. Gamme de sensibilité du signal $\Delta T = 50 \mu\text{V}$ pour une largeur totale du papier de 200 mm. Vitesse de son déroulement = 12 mm par minute. Température en $^\circ\text{C}$.

— ensuite, à une température variable, souvent repérable vers 293° , un second pour la fusion de la soude,

— enfin, vers $300-305^\circ$, celui de la fusion de l'eutectique $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$ à 13% en poids de Na_2O [8]. Notons que ces phénomènes apparaissent souvent moins intenses que sur les courbes de NaOH (Fig. 2, courbe 2).

Au-delà de 350° , température de la transformation allotropique du carbonate de sodium, souvent visible, les courbes présentent une tendance générale à l'endothermicité comparable à celle de la soude. Cependant, lorsque les mélanges sont chauffés jusqu'à 600°C dans des creusets de platine sertis pour éviter la contamination de la soude, on observe une bosse faiblement exothermique étalée entre 430 et 530° qui ne se retrouve pas sur les courbes de NaOH (Fig. 2, courbes 3 et 4).

2. Réaction $\text{NaOH} + \text{Cd}(\text{OH})_2$

Après la fusion du monohydrate de la soude, on remarque entre 75 et 195° une dépression endothermique due à la juxtaposition de trois phénomènes: la déshydratation de la soude de 75 à 100° , la réaction de celle-ci avec l'hydroxyde de cadmium de 75 à 100° puis la décomposition légèrement avancée de l'excès de celui-ci (Fig. 2, courbe 5). On retrouve ensuite tous les phénomènes décrits plus haut. Sous courant d'azote, seuls sont observés les pics situés entre 130 et 200° d'une part, et 280 et 330° d'autre part.

3. Etude de la nature du pic endothermique de 263°

Il n'est jamais observé sur les courbes des systèmes NaOH–CdO ou NaOH–Cd(OH)₂ traités sous circulation d'azote. Dans l'air, son intensité peut varier d'une façon importante. Si la température maximale atteinte par le mélange NaOH–CdO ne dépasse pas 280 – 290° au cours d'un premier chauffage, sa surface augmente ensuite notablement. Elle passe par exemple de 12 à 80 unités mesurées par planimétrie (Fig. 3, courbe 1). Après un second chauffage, jusqu'à 330° par exemple elle est ramenée pratiquement à sa valeur primitive (9 unités). Au cours de cette expérience, le pic double de solidification de la soude et de l'eutectique NaOH–Na₂CO₃ voit par contre sa surface passer de 42 à 122 unités.

Nous trouvons un pic à 265° sur les courbes de refroidissement d'une part de mélanges de Na₂O₂ et de CdO portés au préalable à 450° dans l'air ou l'azote (ils seront étudiés ultérieurement), d'autre part d'échantillons de peroxyde de sodium ou de soude après chauffage dans des creusets sertis de platine jusqu'à 330 – 340° dans l'air mais non dans l'azote. Dans le cas de Na₂O₂, S_1 = surface du pic de 263° = 21 unités, S_2 = surface des pics de l'eutectique et de la soude = 252 unités; après un second chauffage jusqu'à la même température, S_1 = 14 unités, S_2 = 375 unités (Fig. 3, courbe 2).

Petrocelli et coll. [10] ont précisément observé un pic vers 260° , attribué à une solution-solide contenant du peroxyde de sodium, au cours du refroidissement de superoxyde de sodium contenant comme impuretés Na₂O₂, Na₂O et NaOH.

Nous avons vu que les mélanges NaOH–CdO pouvaient contenir dès 130° de l'oxyde de sodium. D'après Voln'ov [9], Na₂O sous pression d'oxygène s'oxyde en Na₂O₂ (environ 17% à 260° , et 100% au-delà de cette température). On pourrait penser que le gain de poids observé dans l'air entre 130 et 260° est causé par

une légère absorption d'oxygène par Na_2O . Elle s'accroîtrait entre 260 et 290° et entraînerait au refroidissement une augmentation de la surface du pic de 265° dû à cette solution-solide, tandis qu'un chauffage ultérieur jusqu'à une température plus élevée détruirait partiellement Na_2O_2 et réduirait en conséquence la surface du pic de solidification de la solution-solide. Deux objections se présentent:

1. la gazométrie ne décèle rigoureusement aucune trace d'oxygène actif dans le résidu de chauffage à 250 et 285° des mélanges 4 NaOH + CdO et 6 NaOH + CdO, dans l'air ou l'oxygène.

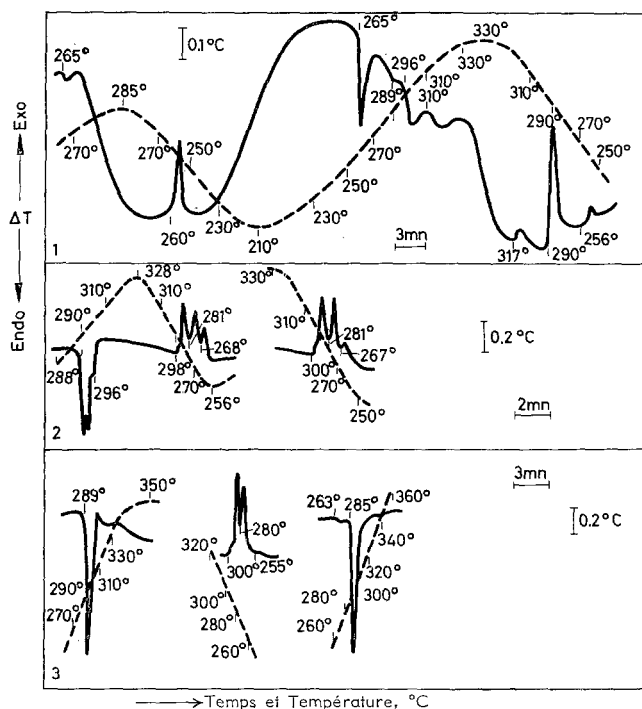


Fig. 3. Courbes d'analyse thermique différentielle de: 1. 4 NaOH + CdO; 2. Na_2O_2 en creuset de serti platine; 3. NaOH en creuset de serti platine. Température en °C

2. L'augmentation de la teneur en Na_2O_2 , entre 260 et 280°, s'accompagnerait d'un dégagement de chaleur. Or, il n'a jamais été observé une ébauche de phénomène exothermique dans ce domaine de températures.

Le gain de poids observé par thermogravimétrie entre 130 et 260° ne peut être dû qu'à une carbonatation partielle de Na_2O et de NaOH, quelques % par rapport au poids de la soude de la prise d'essai. L'existence du pic de 265° n'est pas due à une transformation physique d'une substance contenant du cadmium ou à une solution-solide contenant du peroxyde mais à la fusion de l'eutectique ternaire NaOH - Na_2O - Na_2CO_3 (75-10-15%) étudié par Rolin et Recapet [11] à

263°. Cette identification valide donc l'hypothèse de la production d'oxyde de sodium à basse température dans les mélanges étudiés.

Les variations d'intensité du pic de 263° s'expliquent: entre 263 et 285° la perte de poids enregistrée est due à la décomposition d'un peu de soude; la teneur en

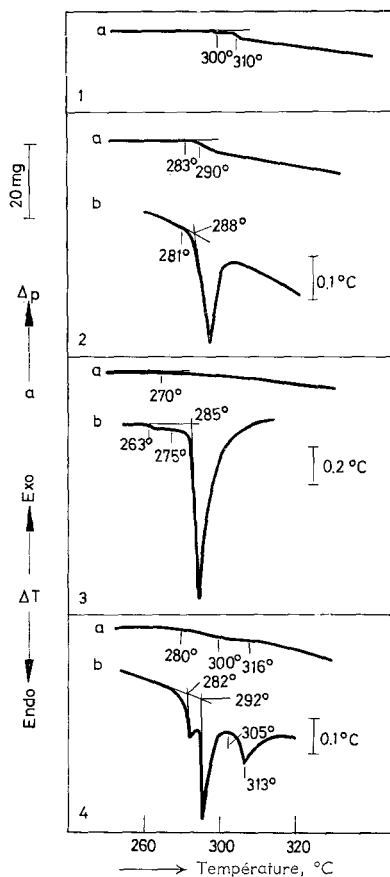


Fig. 4. Courbes partielles d'ATG et d'ATD de: 1. NaOH à 2% de carbonate, dans l'azote; 2. NaOH + Na₂CO₃ à 22% de carbonate, dans l'azote; 3. NaOH + Na₂O + Na₂CO₃ à une composition voisine de celle de l'eutectique ternaire, dans l'azote; 4. NaOH chauffé dans l'air

oxyde de sodium s'accroît, la carbonatation se poursuit, la quantité d'eutectique ternaire augmente; au refroidissement, sa surface subira la même évolution. Si la température atteint ensuite 330°, la proportion de NaOH diminue, la zone de stabilité de l'eutectique ternaire se trouve presque entièrement dépassée et le pic de 263° voit sa surface réduite; il peut même disparaître en faveur des pics de 288, 293 et 305°. On peut expliquer de façon analogue l'évolution de la surface du pic de 265° observée sur les courbes de Na₂O₂ ou de NaOH seulement après une

décomposition partielle en Na_2O jusqu'à $400-450^\circ$. L'apparition de ce pic constitue donc une preuve analytique de l'existence de Na_2O dans des mélanges contenant déjà NaOH et Na_2CO_3 . Son absence peut ne pas être liée à celle de Na_2O ; l'observation du pic de 305° ($\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$) est plus fréquente sur les courbes d'analyse thermique différentielle de Na_2O_2 et de NaOH .

Remarque. Sur la figure 4 sont représentées les courbes thermogravimétriques et d'analyse thermique différentielle d'un même échantillon de soude à différentes teneurs en impuretés, dans le domaine de température de 300° , pour illustrer leur influence sur la température de début de la décomposition.

1. Pour 2% de carbonate, la perte de poids dans l'azote commence à $300-310^\circ$. La courbe ATD correspondante n'a pu être obtenue parce que la contamination de l'échantillon est toujours plus importante pendant la mise en creuset que pour les expériences thermogravimétriques.

2. L'addition de carbonate pour atteindre les proportions de l'eutectique binaire donne lieu à un seul pic ($A = 282-284^\circ$, $B = 286-288^\circ$, $C = 291$ à 295°) qui se termine à 310° . La perte de poids qui a commencé vers 283° subit un accroissement temporaire de 290 à 310° , quand tout l'eutectique a fondu. Aussi, sur les courbes ATD se superposent aux pics de fusion les effets thermiques inhérents aux décompositions partielles qui ont pour conséquence d'élargir leur profil (courbe 2).

3. Un préchauffage à 350° suivi de l'addition de carbonate permet d'atteindre une composition voisine de celle de l'eutectique ternaire. La perte de poids est perceptible à partir de 270° ; la température est inférieure à celle que l'on observe pour l'eutectique binaire et elle est proche de 263° , compte tenu des décalages fréquents relevés dans les pointés de l'ATD et de l'ATG (courbe 3).

Dans le cas le plus général du chauffage dans l'air, on observe une perte de poids assez rapide entre 280 et 300° , en corrélation avec celles des deux pics de fusion de l'eutectique ($B = 282^\circ$) et de la soude ($B = 289^\circ$). Assez de Na_2O a été formé pour qu'apparaisse vers 305° le pic de fusion de $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{O}$ (courbe 4).

4. Nature du pic exothermique de 430 à 530°

Il traduit la décomposition de l'hydroxocadmiate. Son amorce doit être rapprochée de la cassure observée vers 430° par ATG (Fig. 1, courbe 1).

III. Spectrographie d'absorption infrarouge

Les courbes d'absorption infrarouge des poudres ont une allure qui ne dépend pas de la valeur des rapports molaires utilisés pour les mélanges, mais de la température maximale atteinte ainsi que de la reprise éventuelle du résidu par l'eau.

Sur les spectres des produits chauffés à 120° ou à 250° , on observe les bandes de nombres d'onde suivants (Fig. 5, courbe 1):

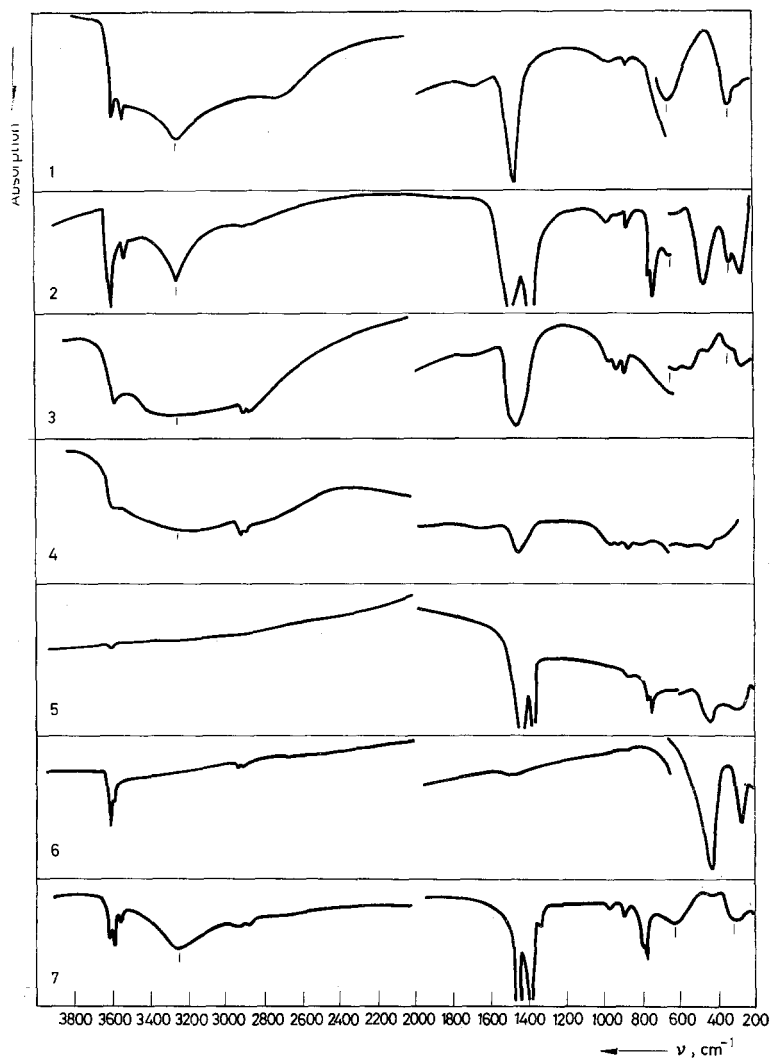


Fig. 5. Spectres d'absorption infrarouge entre 200 et 4000 cm^{-1} de: 1. 6 NaOH + CdO chauffé à 200°, résidu brut; 2. le même après lavage à l'eau distillée; 3., 4 et 5. 6 NaOH + CdO chauffés à 395°, 480° et 580°, résidus bruts; 6. Cd(OH)₂ préparé selon la méthode de de Schulten; 7. 6 NaOH + Cd(OH)₂

3600, 3250, 1650, 1450, 970, 870, 640 à 650, 550, 330, 260 à 280 cm^{-1}
 f l, aF f m f aF m f aF tf

(f = faible, l = large, aF = assez fort, m = moyen, tf = très faible). Nous distinguons immédiatement les bandes de carbonate à 1450 et 870 cm^{-1} . Le lavage

fait disparaître la bande de 550 cm^{-1} (courbe 2) qui est également observée sur le spectre de la soude broyée, tandis que les bandes de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ augmentent d'intensité ou apparaissent à 3600 , $440-450$ et 260 cm^{-1} (courbe 6). Le spectre de l'hydroxyde a été reproduit [1] mais une erreur avait fait omettre la bande de 260 cm^{-1} . Le lavage diminue l'intensité des bandes de 3250 , 640 et 330 cm^{-1} , celle de 640 cm^{-1} paraissant la plus sensible à l'action de l'eau.

Elles s'affaiblissent toutes les trois également sur les spectres des mélanges portés à plus de 290° et non traités par l'eau. A 395° , elles sont encore visibles, toutefois celle de 3250 cm^{-1} se trouve englobée par une plus large bande de maximum situé vers 3400 cm^{-1} , en relation probable avec la présence de soude dans le résidu (courbe 3). A 480° , le pointé des bandes 3250 et 640 cm^{-1} est douteux (courbe 4). A 580° , toutes les trois ont disparu (courbe 5); seules subsistent celles du carbonate et de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. L'analyse thermique a révélé la décomposition entre 430 et 530° du composé obtenu au-dessous de 130° . Cela amène à penser que les trois bandes de 3250 , 650 et 330 cm^{-1} lui sont attribuables. Quant à celle de 975 cm^{-1} , que l'on retrouve après chauffage à 580° , son existence est liée à celle de la bande du carbonate à 870 cm^{-1} .

La bande large de 3250 cm^{-1} est visible, même en l'absence de toute bande de déformation de l'eau à 1650 cm^{-1} : elle est donc due à la présence de groupements OH assez fortement liés. Ceci confirme la formation d'hydroxocadmiate de sodium. Le nombre d'onde de 650 cm^{-1} est compatible avec une vibration de déformation plane de ces OH liés. La bande de 330 cm^{-1} peut être due soit à la vibration de déformation ν_{OH} soit à une vibration $\nu_{\text{Cd-O}}$.

Nous avons vu [1] que l'hydroxyde de cadmium pouvait se former, à la température ordinaire, par action de l'eau ou de l'humidité de l'air sur tout mélange de NaOH et de CdO. Il avait été également observé une bande faible à 330 cm^{-1} : de l'hydroxocadmiate de sodium devait également se former en très petite quantité dans ces conditions.

Les résidus des réactions de la soude sur $\text{Cd}(\text{OH})_2$, à différentes températures, donnent des spectres équivalents à ceux qui viennent d'être décrits (courbe 7).

IV. Conclusion

Les résultats concordants de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique différentielle et de la spectrographie d'absorption infrarouge montrent la formation partielle à basse température d'hydroxocadmiate de sodium, assez soluble dans l'eau, stable jusqu'à une température relativement élevée, 430° . Il n'a pu être ni isolé ni dosé. Une étude parallèle de la soude a été nécessaire. Elle a permis d'apporter quelques précisions sur son comportement thermique, utiles pour l'interprétation des courbes d'analyse thermique différentielle de tout mélange contenant de la soude.

Bibliographie

1. M. VILTANGE, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 265.
2. C. CABANNES, *Ann. Chim. (Paris)*, 5 (1960) 913.
3. A. de SCHULTEN, *Compt. Rend.*, 101 (1885) 73.
4. R. SCHOLDER et F. SCHWOCHOW, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 1102.
5. P. PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, 2^e édition, Masson, Paris 1962, Tome V, p. 370.
R. SCHOLDER et E. STAUFENBIEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247 (1941) 259.
6. E. VIELHABER et R. HOPPE, *Rev. Chim. Min.*, 6 (1969) 169.
7. A. TRANQUARD, Thèse Doctorat Sciences-Physiques, Paris 1965, Gauthier-Villars.
8. R. BOUAZIZ, G. PAPIN et A. P. ROLLET, *Compt. Rend.*, 262 (1966) 1051.
9. I. I. VOLN'OV, Peroxides, superoxides and ozonides of alkali and alkaline earth metals, *Monographs in Inorganic Chemistry*, New York 1966, Plenum Press, p. 29.
10. J. A. MARRIOTT, A. CAPOTOSTO jr et A. W. PETROCELLI, *Anal. Chim. Acta*, 41 (1964) 121.
11. M. ROLIN et J. M. RECAPET, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 2110.

RÉSUMÉ -- L'étude de la réaction de NaOH sur CdO ou Cd(OH)₂ a nécessité de reprendre celle des courbes ATG et ATD de NaOH à différents stades de pureté. Ceci a permis, en particulier, de préciser l'existence de l'eutectique ternaire NaOH—Na₂O—Na₂CO₃ dans les mélanges réactionnels traités, d'exclure la possibilité de la présence de peroxyde. Le produit de la réaction, obtenu avant 130°, est plus stable à la chaleur que NaOH. Son spectre IR est compatible avec l'existence d'un hydroxocadmiate de sodium.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Untersuchung der Reaktion von Natriumhydroxyd mit CdO oder Cd(OH)₂ erforderte eine neue Untersuchung der DTA und TG Kurven des NaOH von verschiedenem Reinheitsgrad. Dies bewies das Vorhandensein eines ternären Eutektikums NaOH—Na₂O—Na₂CO₃ in den behandelten Reaktionsgemischen, weiterhin, daß kein Peroxyd gegenwärtig ist. Das vor 130° erhaltene Reaktionsprodukt besitzt höhere thermische Stabilität als NaOH. Aufgrund der infraroten Spektren darf die Existenz eines Natriumhydroxocadmiats angenommen werden.

Резюме — Для исследования реакции NaOH с CdO или Cd(OH)₂ было необходимо изучить кривые ДТА и ТТ образцов гидроокиси натрия разной чистоты. Этими опытами доказано образование в реакционной смеси при нагревании тройной эвтектической системы NaOH—Na₂O—Na₂CO₃ и отсутствие перекиси. Продукт реакции, полученный ниже 130°, обладает большей термостабильностью, чем NaOH. На основании данных ИК-спектроскопии высказано предположение об образовании гидроксокадмиата натрия.