

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES HYDROXYNITRATES DE MÉTAUX BIVALENTS: EXEMPLE DES HYDROXYNITRATES DE CADMIUM

A. M. Rodriguez Roldan*, J.-P. Auffrédic et D. Louër

UNIVERSITÉ DE RENNES, LABORATOIRE DE CRISTALLOCHIMIE, L. A. n° 254,
AVENUE DU MARÉCHAL LECLERC, 35042 RENNES CÉDEX, FRANCE

(Reçu le 5 November, 1982; sous forme révisé le 2 December, 1982)

The thermal decomposition of cadmium hydroxynitrate, $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, has been investigated by means of thermogravimetry, differential scanning calorimetry, mass spectrometry and X-ray diffraction. A complete decomposition scheme is proposed. The anhydrous hydroxy salt, $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, the product of the first stage of the decomposition, leads to cubic cadmium nitrate and cadmium oxide simultaneously in the second stage, the cadmium nitrate giving CdO in the third stage. This result can be explained on the basis of the $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ structures. This study confirms that the formation of gaseous nitric acid molecules during the decomposition of solids is specific for hydroxynitrates of divalent metals the lamellar crystalline structures of which are characterized by a stacking of hexagonal close-packed layers of formula MX_{2+m} , where $m = 0$ or 1 and $X = \text{OH}^-$, H_2O or NO_3^- .

Dans des travaux précédents [1, 2, 3] nous avons montré que la décomposition thermique des hydroxynitrates de métaux bivalents $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ et $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ était caractérisée par la formation puis l'élimination de molécules gazeuses d'acide nitrique et d'eau. Cette propriété peut être considérée comme spécifique des hydroxynitrates possédant le type structural I de la classification cristallographique des hydroxynitrates de métaux bivalents [4]. Ce type structural est constitué par l'empilement de feuillets, de type hexagonal compact, de formule MX_{2+m} , avec m entier ou nul, $X = \text{OH}^-$, H_2O ou NO_3^- , les cations M occupant les sites octaédriques.

L'hydroxynitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ possède également une structure lamellaire [5], avec toutefois des modifications structurales sensibles au niveau de la constitution des feuillets. Si, en effet, l'espacement interfeuillelet de 6.96 Å est comparable à celui que l'on rencontre dans les deux premiers hydroxysels mentionnés ci-dessus, les octaèdres, au niveau des feuillets, échangent, par contre, des arêtes dans la direction [100] et des sommets dans la direction [001]. Il nous a donc paru intéressant d'étudier le schéma de décomposition thermique de cet hydroxysel en relation avec les données structurales et de comparer ces résultats à ceux qui sont relatifs aux autres hydroxynitrates de métaux bivalents.

*adresse actuelle: Universidad Complutense, Facultad de Ciencias, Instituto de Química Inorganica "Elhuyar", Ciudad Universitaria, Madrid-3, Espagne.

Matériaux et méthodes

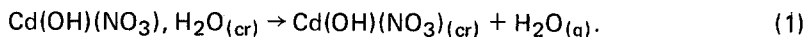
L'hydroxynitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O a été obtenu sous forme de monocristaux par diffusion lente d'ammoniac dans une solution aqueuse 2 M de nitrate de cadmium à la température ambiante [5]. Il cristallise dans le système orthorhombique (Pbca).

L'étude calorimétrique de la décomposition thermique de cet hydroxysel a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre Thermanalyse. Les cellules en verre sont conçues pour être mises sous vide dynamique ou être balayées par un courant de gaz neutre afin d'éliminer rapidement les gaz émis lors de la réaction. Une résistance électrique, placée dans l'une des cellules servant de témoin, permet de réaliser l'étalonnage du microcalorimètre à tout moment. L'étude thermogravimétrique a été effectuée dans une thermobalance Adamel. Au cours de ces études, les échantillons d'hydroxysel d'une masse comprise entre 25 et 95 mg sont dispersés dans de la laine de silice afin de minimiser les effets de tas, et la vitesse de chauffage est égale à 6 K/h. La mise en évidence des molécules gazeuses émises lors de la réaction a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse Variant Mat 311; dans ce cas la vitesse de chauffage de la source où est placé l'échantillon est voisine de 200 K/h. La caractérisation par diffraction des rayons X des solides qui apparaissent au cours de la réaction a été réalisée avec un diffractomètre CGR Théta 60 ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) équipé d'un four haute température C. G. R.

Décomposition thermique de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O

La décomposition thermique de cet hydroxynitrate a été réalisée sous vide primaire ou sous courant d'azote. La figure 1 représente les variations du pourcentage de perte de masse $100 \Delta m/m_0$ (courbe en trait plein), m_0 désignant la masse initiale du sel, et du flux de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ (courbe en traits interrompus) en fonction de la température lors de la décomposition de 30 mg de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O dans un courant d'azote. Nous avons d'autre part reproduit sur la figure 2 les variations, en fonction de la température, de l'intensité, exprimée en unités arbitraires, des différents ions positifs détectés lors de la décomposition dans le spectromètre de masse. Ces courbes montrent que le passage de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O à l'oxyde de cadmium, produit final de la décomposition, s'effectue en trois étapes.

La déshydratation de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O s'effectue au cours de la première étape; elle a lieu entre 80 et 130° ou entre 50 et 120° selon qu'elle est réalisée dans un courant d'azote ou sous vide dynamique (perte de masse théorique: 8.68%; expérimentale: 8.6%). Elle conduit à la formation du sel anhydre $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ déjà mentionné par Nguyen *et al.* [6], selon la réaction:



La quatrième colonne du tableau 1 donne les valeurs expérimentales de l'enthalpie de déshydratation $\Delta_r H_1$; il n'y a pas de différence significative entre celles qui

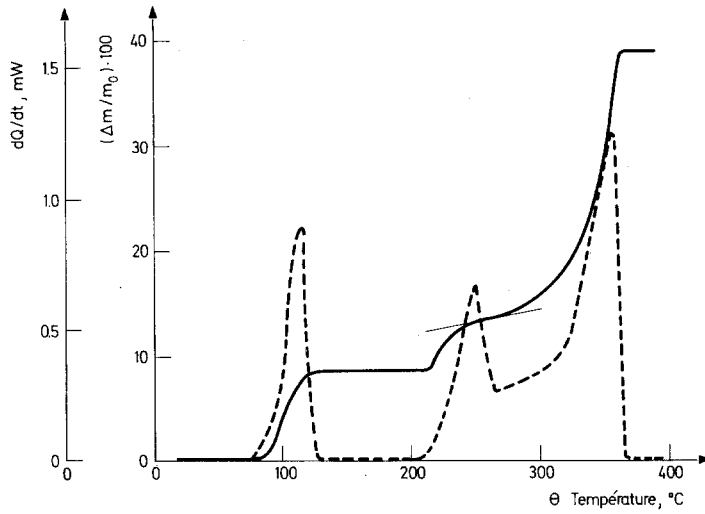


Fig. 1 Décomposition thermique de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O réalisée dans un courant d'azote ($m_0 = 30 \text{ mg}$, $v(\theta) = 6 \text{ K/h}$). Variations du pourcentage de perte de masse $100 \Delta m/m_0$ (courbe en trait plein) et du flux de chaleur dQ/dt (courbe en traits interrompus) en fonction de la température

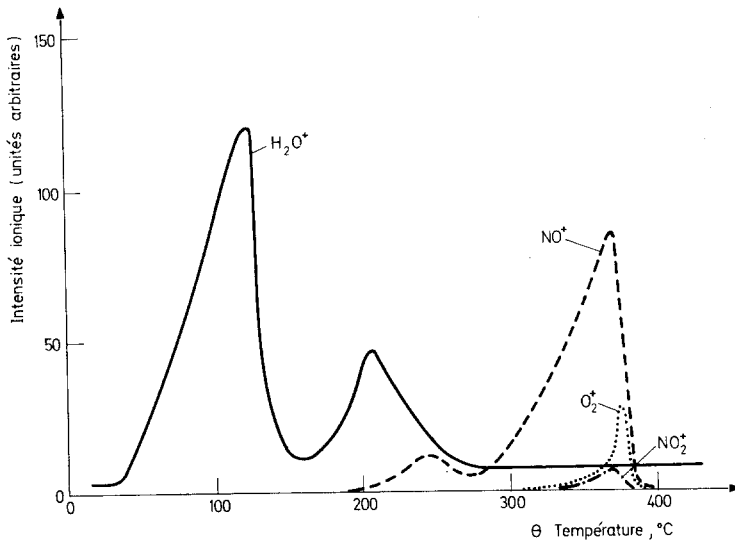
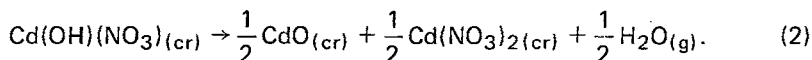


Fig. 2 Décomposition thermique de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O réalisée dans le vide. Variations de l'abondance des différentes espèces ioniques détectées en fonction de la température

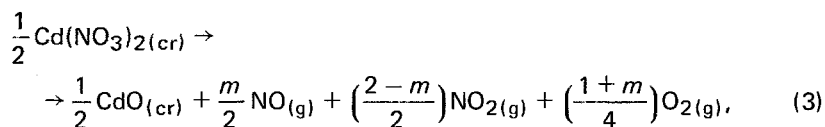
sont obtenues sous vide et celles qui le sont sous courant d'azote, et leur valeur moyenne est égale à $65900 \pm 1300 \text{ J mole}^{-1}$. Elle permet de calculer l'enthalpie de formation de l'hydroxysel anhydre $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$. A cette fin, nous avons été amenés à calculer la capacité calorifique des deux hydroxysels de cadmium d'une manière empirique d'après la méthode préconisée par O. Kubaschewski et Ünal [7] et selon laquelle la capacité calorifique des composés ioniques est donnée par la somme des capacités calorifiques des groupements cationiques et anioniques qui les constituent. C'est ainsi que nous avons obtenu pour les capacités calorifiques de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O et $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ les valeurs respectives de $154 \text{ J mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $118.4 \text{ J mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. En admettant d'autre part que ces capacités calorifiques ne varient pas dans le domaine de température considéré, nous avons pu calculer pour l'enthalpie de formation de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, $\Delta_f H^\circ_{\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)}$, la valeur de $-516650 \text{ J mole}^{-1}$.

Les deux étapes qui suivent la déshydratation précédente sont relatives à la décomposition de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$. La première commence vers 210° lorsqu'elle est réalisée dans un courant d'azote et vers 150° lorsqu'elle l'est sous vide. Elle est essentiellement caractérisée par le départ de molécules d'eau et son achèvement se manifeste sur la courbe thermogravimétrique par un point d'inflexion correspondant au minimum du flux de chaleur. Ce point d'inflexion, matérialisé sur la figure 1 par le point de rencontre de la courbe thermogravimétrique et de la droite en trait fin, se situe à une ordonnée correspondant approximativement au départ d'une demi molécule d'eau par mole d'hydroxysel anhydre (perte de masse théorique: 12.9%; expérimentale: 13.2%). La modification des paramètres expérimentaux tels que masse initiale d'hydroxysel, forme du porte échantillon, nature de l'atmosphère réactionnelle (vide, courant de gaz neutre, pression partielle de vapeur d'eau) et vitesse de chauffage, n'a jamais permis de mettre en évidence l'existence d'un palier net entre cette étape et la suivante. D'autre part, une étude radiocristallographique conduite entre 200° et 300° montre l'apparition conjointe de la variété de symétrie cubique du nitrate de cadmium anhydre et de l'oxyde de cadmium. La mise en évidence expérimentale de la formation de ce nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ a d'ailleurs pu être réalisée par microcalorimétrie. On sait, en effet, que le nitrate de cadmium présente une transition de phase du premier ordre à 160° où il passe de la symétrie orthorhombique (mm2) à la symétrie cubique (m3) [8]. Cette transition de phase s'est clairement manifestée entre 160 et 156° par un effet exothermique lorsque les solides, obtenus dans le microcalorimètre par décomposition thermique de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ à 280° , ont été refroidis jusqu'à l'ambiante, l'enthalpie de transition ramenée à une mole de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ étant égale à 1255 J mole^{-1} . Le fait qu'elle soit inférieure à celle qui a été déterminée par Louër et Weigel [8] (1674 J mole^{-1}) indique qu'à 280° ce sel a déjà subi une décomposition partielle, confirmée d'ailleurs dans la figure 2 par l'apparition d'un premier maximum vers 250° sur la courbe représentant l'évolution de l'intensité des ions NO^+ .

Cette première étape de la décomposition thermique de l'hydroxynitrate anhydre peut donc être représentée par la réaction suivante:



L'étape suivante est caractérisée par la décomposition thermique du nitrate de cadmium anhydre en oxyde de cadmium (perte de masse totale théorique: 38.69%; expérimentale: 38.9%). Le spectre de masse mettant en évidence la présence des ions NO⁺, NO₂⁺ et O₂⁺, on peut proposer pour cette dernière étape la réaction suivante:



où *m* peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 2.

Les valeurs expérimentales de la somme des enthalpies des réactions (2) et (3), Δ_rH₂ + Δ_rH₃, sont rassemblées dans la dernière colonne du tableau 1. Elles sont comprises entre 183 130 et 227 450 Joules par mole de Cd(OH)(NO₃). Cette dispersion des mesures ne peut être uniquement imputable aux erreurs expérimentales qui n'excèdent pas 5%. Elles peuvent s'expliquer en considérant que les proportions de monoxyde d'azote, de dioxyde d'azote et d'oxygène dans le mélange gazeux provenant de la décomposition thermique du nitrate de cadmium peuvent varier d'une expérience à l'autre. Cette hypothèse semble la plus vraisemblable car ces valeurs expérimentales sont bien comprises entre 167 500 et 227 000 J mole⁻¹, valeurs que

Tableau 1 Résultats expérimentaux des enthalpies de réactions relatives aux différentes étapes de la décomposition thermique de Cd(OH)(NO₃), H₂O

Exp. n°	Atmosphère réactionnelle	m ₀ , mg	Δ _r H ₁ , J. mole ⁻¹	Δ _r H ₂ + Δ _r H ₃ , J. mole ⁻¹
1	VIDE	30.20	67 780	208 400
2	VIDE	93.25	65 700	210 900
3	VIDE	92.50	64 015	198 490
4	N ₂	42,2	67 950	185 760
5	N ₂	28,2	67 200	186 060
6	N ₂	29.85	65 600	227 480
7	N ₂	28.5	62 850	208 430
8	N ₂	62.1	63 290	214 990
9	N ₂	61.35	63 900	200 590
10	N ₂	63.60	65 910	220 550
11	N ₂	59.2	67 280	191 700
12	N ₂	62.9	68 680	183 130
13	N ₂	60.3	66 300	188 250

l'on peut respectivement calculer pour $\Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$, à partir des enthalpies de formation [9] et des capacités calorifiques de tous les corps présents dans les réactions (2) et (3), lorsque le coefficient m apparaissant dans la réaction (3) est égal soit à 0 soit à 2.

Discussion

Cette étude montre ainsi que la décomposition thermique de l'hydroxynitrate $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ est caractérisée par l'apparition simultanée d'oxyde de cadmium et de nitrate de cadmium, suivie de la décomposition de ce dernier en oxyde de cadmium, selon un schéma totalement différent de celui que l'on rencontre pour la décomposition des hydroxynitrates $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ et $\text{Zn}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O . En dépit des analogies structurales qui existent entre $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, H_2O et les hydroxynitrates de métaux bivalents de type I, l'apparition de molécules d'acide nitrique n'est observée à aucune des étapes de la décomposition thermique de cet hydroxysel. Ces observations laissent supposer une structure cristalline de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ sans rapport étroit avec le type I, conformément à la classification cristallographique prévisionnelle des hydroxynitrates de Louër *et al.* [4] qui exclut la possibilité d'une structure lamellaire dérivée du type brucite pour un hydroxysel de formule $\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_3)$. La confirmation de ces déductions a été apportée par la détermination de la structure cristalline de l'hydroxynitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$, qui décrite par ailleurs [10], présente effectivement un caractère tridimensionnel. On peut émettre une hypothèse sur le mécanisme d'apparition simultanée des deux phases $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et CdO à partir d'un raisonnement cristallographique. Une telle procédure a déjà été utilisée et confirmée pour des exemples similaires de formation simultanée d'un oxyde et d'un sel, telle que la transformation de la linarite $\text{PbCu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)$ en anglésite PbSO_4 et ténorite CuO [11].

La figure 3 présente une projection, suivant l'axe [100], de quatre mailles de l'hydroxynitrate $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$. Elle fait apparaître l'existence de chaînes en zig-zag, constituées d'atomes de cadmium reliés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène appartenant à un ion nitrate; ce groupement nitrate apparaît alternativement à droite et à gauche de la chaîne. La formation des molécules d'eau se produit au niveau des groupements hydroxyle assurant seuls la liaison entre ces chaînes. L'élimination de ces molécules d'eau provoque donc une "individualisation" des chaînes suivie inévitablement d'une réorganisation des atomes afin d'assurer la coordination stable des différents éléments.

La figure 4 représente une projection partielle de la structure cubique de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ [12]. Il s'agit d'un plan (111) dans lequel se trouvent les atomes de cadmium, les groupements nitrate ne s'écartant que faiblement de ces plans. On peut remarquer que, parallèlement aux axes notés x et y sur la figure, on trouve également des chaînes, linéaires dans ce cas, d'atomes de cadmium reliés entre eux par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène appartenant à un groupement nitrate. Ces ions nitrate apparaissent alternativement à droite et à gauche de la chaîne.

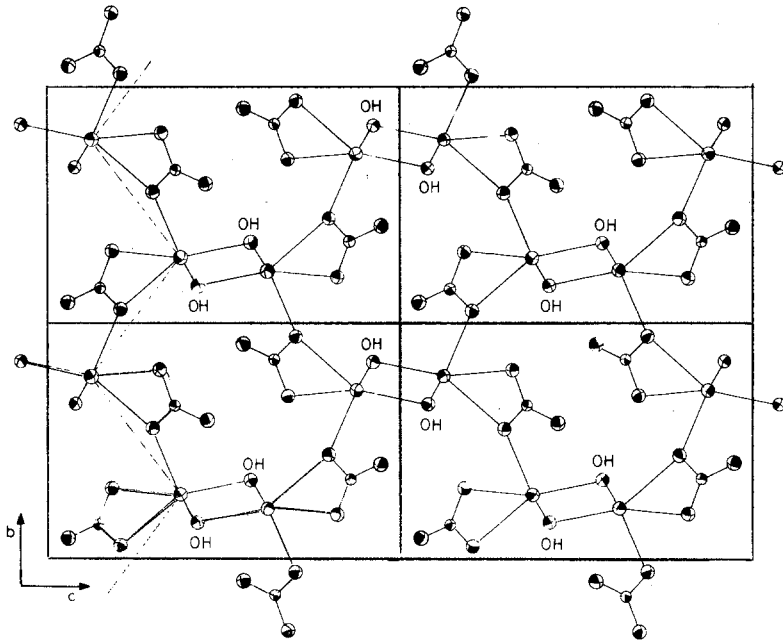


Fig. 3 Projection sur le plan (100), parallèlement à l'axe [100], de quatre mailles de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$

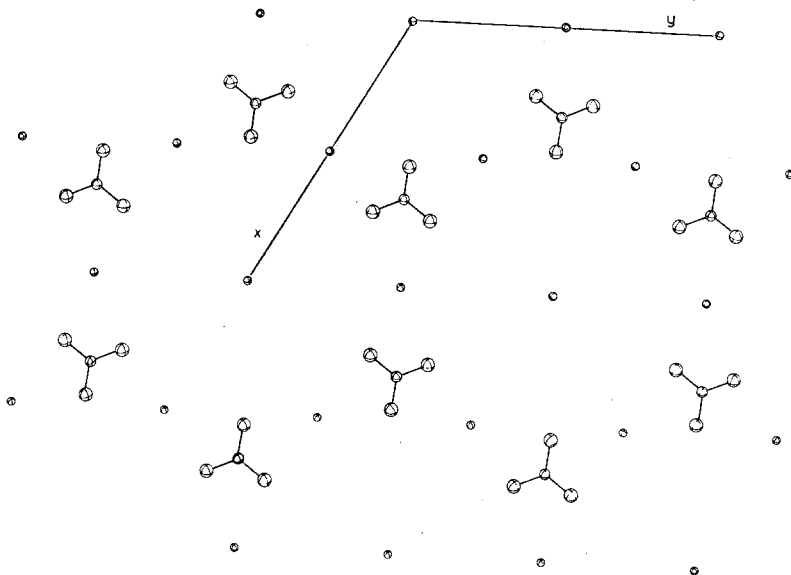


Fig. 4 Plan (111) de la structure cristalline de la variété cubique de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Cette analogie entre les chaînes qui sont observées dans les structures de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ méritait d'être signalée. On sait en effet que, dans de nombreuses réactions de type topotactique, des éléments structuraux sont conservés [13]. Dans le cas présent, les chaînes préexistant dans $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ pourrait expliquer la formation du nitrate de cadmium anhydre, les cristallites d'oxyde de cadmium ayant alors une répartition aléatoire. Toutefois, cette hypothèse mériterait évidemment d'être confirmée par l'expérience. On peut noter, à cet égard, quelques difficultés expérimentales, en raison de la décomposition précoce de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ constatée lors de sa formation par décomposition thermique de $\text{Cd}(\text{OH})(\text{NO}_3)$.

Références

- 1 J. P. Auffredic et D. Louër, *Thermochim. Acta*, 22 (1978) 193.
- 2 J. P. Auffredic, D. Louër, et M. Louër, *J. Thermal Anal.*, 16 (1979) 329.
- 3 J. P. Auffredic et D. Louër, *J. Solid St. Chem.*, 46 (1983) 245.
- 4 M. Louër, D. Louër et D. Grandjean, *Acta Cryst.*, B29 (1973) 1696.
- 5 A. M. T. Nievelstein, Y. M. De Hann et W. J. A. M. Peterse, *Acta Cryst.*, A25 (1969) S117.
- 6 Nguyen Du, D. Louër et D. Wiegel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 269 (1969) 1444.
- 7 O. Kubaschewski et H. Ünal, *High Temp. High Pressures*, 9 (1977) 361.
- 8 D. Louër et D. Weigel, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, 96 (1973) 340.
- 9 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey and R. H. Schumm, *Selected Values of Thermodynamics Properties*, Technical note 270-3 and 4, Nat. Bur. Stand., 1968.
- 10 A. M. Rodriguez Roldan, M. Louër, J. P. Auffredic et D. Louër, *Acta Cryst.*, C39 (1983) 418.
- 11 D. R. Das Gupta, *Z. Krist.*, 136 (1972) 236.
- 12 M. Louër, D. Louër et D. Grandjean, *J. Solid St. Chem.*, 17 (1976) 231.
- 13 J. R. Gunter et H. R. Oswald, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 53 (1975) 249.

Zusammenfassung — Die thermische Zersetzung von Cadmiumhydroxynitrat, $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde mittels Thermogravimetrie, DSC, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Ein vollständiges Zersetzungsschema wird vorgeschlagen. Das als Produkt des ersten Zersetzungsschrittes erhaltene wasserfreie Hydroxysalz, $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3$, ergibt im zweiten Zersetzungsschritt gleichzeitig Cadmiumoxid und Cadmiumnitrat kubischer Symmetrie. Letzteres zersetzt sich schliesslich ebenfalls unter Bildung von CdO . Dieses Ergebnis kann mit den Strukturen $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3$ und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ erklärt werden. Die Untersuchung bestätigt, dass die Bildung gasförmiger Salpetersäure spezifisch für die thermische Zersetzung von Hydroxynitraten derjenigen bivalenten Metalle ist, deren lamellare Struktur aus hexagonal dicht gepackten Schichten der Formel HX_{2+m} besteht, in der $m = 0$ oder 1 ist und $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O oder NO_3^- bedeutet.

Резюме — С помощью термогравиметрии исследовано термическое разложение оксинитрата кадмия — $\text{Cd}(\text{OH})\text{NO}_3$ и предложена схема его разложения. Безводная оксисоль, как продукт первой стадии разложения, на второй стадии разложения дает одновременно нитрат кадмия с кубической структурой и окись кадмия. Нитрат кадмия на третьей стадии разложения дает окись кадмия. Этот результат может быть объяснен на основе строения оксинитрата- и нитрата кадмия. Проведенное исследование подтверждает, что образование газообразной азотной кислоты во время разложения твердой соли является специфическим свойством оксинитратов двухвалентных металлов. Ламеллярная кристаллическая структура таких соединений характеризуется гексагональной структурой с плотноупакованными слоями формулы MX_{2+m} , где $m = 0$ или 1, а $\text{X} = \text{OH}^-$, NO_3^- и H_2O .