



HAL
open science

**Synthese et etude de l'hydroxy-cadmiate de sodium
Na₂Cd(OH)₄: Intermediaire reactionnel pour la
preparation de Cd(OH)₂ γ**

Yannick Cudennec, A Lecerf, A Riou, Y Gerault

► **To cite this version:**

Yannick Cudennec, A Lecerf, A Riou, Y Gerault. Synthese et etude de l'hydroxy-cadmiate de sodium Na₂Cd(OH)₄: Intermediaire reactionnel pour la preparation de Cd(OH)₂ γ . Materials Research Bulletin, 1989, 24, pp.381 - 388. 10.1016/0025-5408(89)90224-9 . hal-03274231

HAL Id: hal-03274231

<https://hal.science/hal-03274231>

Submitted on 29 Jun 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mat. Res. Bull. , Vol. 24, pp. 381-388, 1989.

[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90224-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90224-9)

Synthèse et Etude de l'hydroxy-cadmiate de Sodium: $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$

Intermédiaire réactionnel pour la préparation de $\text{Cd}(\text{OH})_2 \gamma$

Y. Cudennec, A. Lecerf, A. Riou, et Y. Gérard

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et de Cristallographie

I.N.S.A.

20 avenue des buttes de Coësmes – 35043 RENNES Cedex FRANCE

(Received January 6, 1989 , Communicated by E.F. Bertault)

ABSTRACT

$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ is an intermediate product of great interest in the formation of $\text{Cd}(\text{OH})_2 \gamma$, which is composing the active anodic material of discharged nickel-cadmium batteries.

Synthesis and study of $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ were carried out. Unit-cell parameters have been determined from the X-ray diffraction powder pattern. The structure is deriving from the NaCl type. The symmetry is orthorhombique.

$a(\text{Å}) = 10.339(8)$; $b(\text{Å}) = 10.572(9)$; $c(\text{Å}) = 9.440(8)$; $z = 8$; $\rho(\text{calc.}) = 2.91 \text{ g.cm}^{-3}$

MATERIALS INDEX : hydroxy-cadmiates, sodium.

INTRODUCTION

Dans une récente publication (1), nous avons précisé les méthodes de préparation de l'hydroxyde de cadmium qui existe sous trois variétés allotropiques : $\text{Cd}(\text{OH})_2 \alpha$, β et γ .

L'hydroxyde de cadmium joue un rôle important dans le fonctionnement de l'accumulateur au nickel-cadmium. Il constitue la matière active anodique de l'accumulateur à l'état déchargé. C'est pourquoi de nombreuses études lui ont été consacrées. Lors du fonctionnement de l'accumulateur, l'hydratation de l'oxyde de cadmium CdO aboutit toujours à la formation de $\text{Cd}(\text{OH})_2 \gamma$ en présence de soude concentrée, alors que l'emploi de potasse ou de lithine oriente plutôt la structure de l'hydroxyde vers celle de la variété β . Dans notre récente publication, nous avons montré que ce phénomène ne s'expliquait ni par l'insertion d'ions sodium dans la structure ni par la substitution partielle d'ions cadmium par des ions sodium. Ces hypothèses pouvaient se justifier par les valeurs

voisines des rayons ioniques du cadmium et du sodium. Une étude structurale, sur monocristal, de la variété $\text{Cd}(\text{OH})_2\gamma$, en cours de publication, a infirmé définitivement ces hypothèses.

L'objet de cette publication est de rapporter la mise en évidence et l'étude d'une phase cristallisée, intermédiaire entre l'oxyde CdO et l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2\gamma$. Elle se forme lors du processus d'hydratation de CdO en présence de soude concentrée ; conditions expérimentales se rapprochant de celles qui existent lors du fonctionnement de l'accumulateur au nickel-cadmium. Il s'agit d'un hydroxy-cadmate de sodium de formule : $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$. Cette phase solide a déjà été mentionnée dans des travaux anciens par SCHOLDER et al. (2),(3) ; mais elle n'a jamais fait l'objet d'études ultérieures.

PREPARATION CHIMIQUE

Pour mettre en évidence l'hydroxy-cadmate de sodium, il est indispensable de maîtriser parfaitement l'hydratation de CdO , sinon la phase terminale $\text{Cd}(\text{OH})_2\gamma$ précipite instantanément. Les systèmes de départ, contenant un mélange homogène de soude et de CdO , ont été hydratés lentement, à l'abri du CO_2 de l'air. De nombreux essais effectués, à température ambiante, dans le diagramme ternaire : H_2O , CdO , Na_2O nous ont permis de définir approximativement, les domaines d'existence des phases pures $\text{Cd}(\text{OH})_2\gamma$ et $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ fig.(1).

L'essai n°1 (voir fig.(1), effectué avec un rapport de 6.4 NaOH pour 1 CdO et soumis à une hydratation lente, aboutissant en 3 jours à la composition suivante : 35 % Na_2O et 22 % CdO , a permis l'obtention de la phase pure en équilibre avec sa solution saturée. Le système a l'aspect d'une pâte gélatineuse blanche. Préparée de cette manière $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ ne peut être isolé de sa solution mère contenant principalement de la soude. Toutes les tentatives de lavage avec différents solvants se sont soldées par des échecs. $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ n'est stable qu'en présence de soude concentrée. Dès que la teneur de celle-ci diminue soit par apport d'eau, soit par lavage avec un solvant non aqueux, $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ se transforme rapidement, à température ambiante, en $\text{Cd}(\text{OH})_2\gamma$ suivant la réaction :



Un diagramme de RX a été effectué sur la phase solide non séparée de sa solution mère. La phase est bien cristallisée et le diagramme est original. Pour résoudre ces difficultés expérimentales, des essais ont été entrepris en partant des proportions stoechiométriques (essai n°2, fig.(1)). Un système constitué de $2 \text{NaOH} + 1 \text{CdO} + 1 \text{H}_2\text{O}$ a été soumis à une analyse thermique différentielle (fig.(2)). Le diagramme d'ATD obtenu présente un pic exothermique intense vers 80°C , correspondant à la réaction entre les constituants du mélange. Le diagramme de RX du produit de la réaction est identique à celui obtenu par la méthode de préparation précédente, avec une légère augmentation des paramètres cristallins. De plus, on note dans ce cas la présence d'un peu de $\text{Cd}(\text{OH})_2\beta$ provenant de la transformation de γ en β à 80°C .

Une analyse thermique différentielle a été effectuée dans les mêmes conditions sur un mélange contenant : $2 \text{KOH} + 1 \text{CdO} + 1 \text{H}_2\text{O}$ (fig.(2)). Il n'y a pas de réaction exothermique entre les constituants de départ. Ce résultat corrobore celui obtenu par hydratation progressive, à température ambiante, d'un mélange de KOH et de CdO , pour lequel on obtient toujours directement $\text{Cd}(\text{OH})_2\beta$. Un essai entrepris avec la lithine aboutit au même résultat. On peut donc conclure que la phase solide intermédiaire entre l'oxyde et l'hydroxyde de cadmium n'existe que dans le cas du sodium. Ces résultats sont en accord avec celui obtenu par SCHOLDER qui avait constaté l'absence de formation de l'hydroxy-cadmate de potassium (3).

ANALYSES THERMIQUES

Les diagrammes d'analyses thermiques différentielles ont été effectuées à l'aide d'un analyseur « Adamel ATD 67 ».

Le diagramme obtenu pour le mélange $2 \text{ NaOH} + 1 \text{ CdO} + 1 \text{ H}_2\text{O}$ fig.(2), présente plusieurs pics. Le premier, endothermique, centré sur la température de 65°C , correspond au départ d'une partie de l'eau introduite. Le deuxième pic exothermique est intense et centré sur la température de 90°C . Il correspond à la réaction donnant naissance à la phase $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$. Cette dernière phase présente une stabilité thermique peu importante. Elle se décompose progressivement dès 180°C . Le pic endothermique large, relatif à cette décomposition, est centré sur la température de 270°C . Il correspond à la réaction inverse de la réaction de formation de ce composé :

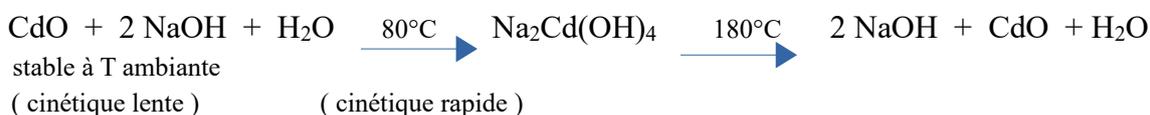


Une analyse thermogravimétrique effectuée à l'aide d'une thermobalance « Adamel », sur la phase $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$ fig.(3), confirme parfaitement le départ d'une molécule d'eau par groupement formulaire.

Le diagramme d'ATD présente ensuite un pic endothermique important centré sur 320°C , correspondant à la fusion de la soude. Un diagramme de RX effectué sur les produits de la thermolyse indique la présence de CdO, la soude n'étant pas cristallisée.

Les résultats de l'étude thermique montrent que la réaction entre la soude, l'eau et CdO, dans les proportions stoechiométriques, ne devient importante qu'à partir de 80°C . La cinétique étant trop lente à température ambiante, il faut alors procéder avec un excès de soude et d'eau.

On peut résumer le comportement thermique du système par le schéma suivant :



ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les diagrammes de poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre « RIGAKU D MAX II » utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

L'échantillon de $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$, préparé à 80°C , à partir d'un mélange réactionnel réalisé dans les proportions stoechiométriques, est placé sous atmosphère d'azote sec, pour éviter toute dégradation par l'humidité ou le CO_2 de l'air. Le diagramme obtenu correspond à la phase pure légèrement souillée par des traces de $\text{Cd}(\text{OH})_2\beta$ formé à 80°C .

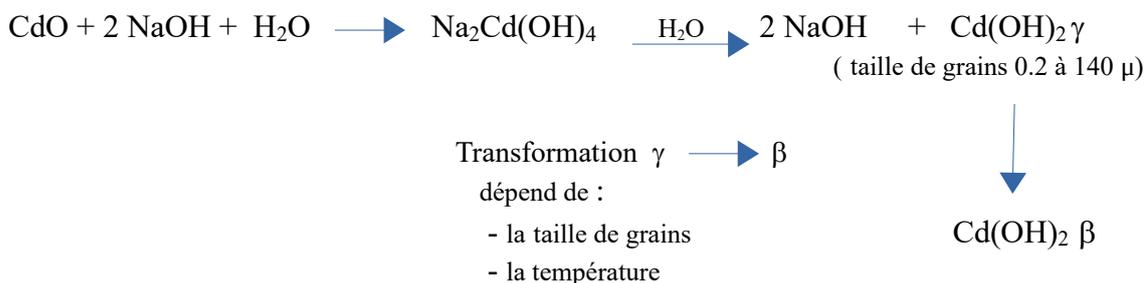
En l'absence de monocristaux, une hypothèse de maille cristalline a été déduite du diagramme de poudre. Elle s'appuie sur les résultats de la détermination structurale d'un composé voisin $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ (4) (5), dont le diagramme de poudre présente une certaine analogie avec celui de $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$. La structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$ dérive d'une structure de type NaCl. Les paramètres cristallins sont reportés dans le tableau (I).

Dans la structure de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4$, les paramètres a et b correspondent à 2 fois la distance Na-O multipliée par $\sqrt{2}$, ~ 6.70 (Å). Les paramètres a et b correspondent donc à la diagonale de la face du cube défini par l'empilement compact des atomes de sodium et d'oxygène. En revanche, le paramètre c correspond à des chaînes de métal-oxygène où s'intercalent alternativement le sodium et le cuivre: $2 (\text{Na}-\text{O} + \text{Cu}-\text{O}) \sim 8.96$ (Å).

Dans le cas du composé du cadmium, le paramètre c correspond à la même direction puisque la valeur $2 (Na-O + Cd-O) \sim 9.48$ (Å). Les paramètres a et b se distinguent de ceux du composé du cuivre dans la mesure où ils correspondent à la distance $4 (Na-O) \sim 9.48$ (Å), ayant subi une dilatation relativement importante ; ce qui n'est pas surprenant étant donné la valeur plus élevée du rayon ionique du cadmium. La maille cristalline de $Na_2Cd(OH)_4$ dérive donc directement d'une maille cubique de type NaCl dont le paramètre est doublé. Il est vraisemblable qu'elle dérive plus précisément de la structure cubique de type NaCl que possède l'oxyde de cadmium CdO dont le paramètre est égal à 4.695 (Å). Le diagramme de poudre indexé de $Na_2Cd(OH)_4$ est reporté dans le tableau (II).

CONCLUSIONS

Les résultats de cette étude montrent bien que la phase $Na_2Cd(OH)_4$ est un intermédiaire réactionnel entre CdO et la variété γ de l'hydroxyde de cadmium. Elle n'existe que dans le cas du sodium. En ralentissant la réaction de formation de $Cd(OH)_2 \gamma$, elle permet l'obtention d'un solide de granulométrie beaucoup plus élevée que celle de la phase obtenue avec de la potasse ou de la lithine. Bien que la variété stable de l'hydroxyde de cadmium soit la variété β ainsi que nous l'avons montré dans notre récente publication (1), la variété γ peut être stabilisée par l'augmentation de la taille de ses grains en présence de soude. C'est pourquoi l'utilisation de la soude lors de l'hydratation de CdO, oriente la structure de $Cd(OH)_2$ vers la variété γ . Le schéma réactionnel d'hydratation de l'oxyde CdO peut être représenté par le schéma suivant :



Une étude similaire, entreprise dans le système H_2O, CuO, Na_2O a abouti à des résultats semblables (4). Un hydroxy-cuprate de sodium de même stoechiométrie a été mis en évidence: $Na_2Cu(OH)_4$. Ce composé constitue également un intermédiaire réactionnel intéressant pour la préparation de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$. Dans ce cas des monocristaux ont été préparés et la structure est actuellement déterminée (5). Bien que les mailles cristallines des deux composés soient différentes, une certaine similitude des diagrammes de poudre laisse prévoir une analogie structurale. Il semblerait que l'existence de ces phases intermédiaires qui n'existent que dans le cas du sodium, soit liée au rayon ionique de l'ion alcalin. La détermination de la structure de l'hydroxy-cadmiate de sodium, à partir du diagramme de poudre sera l'objet de nos prochains travaux.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par l'agence Française pour la maîtrise de l'énergie qui a bien voulu en autoriser la publication.

REFERENCES

- 1 - A. LECERF, A. RIOU, Y. CUDENNEC, Y. GERAULT et C. CHANSON, Mater. Res. Bull., **23**, 1479 - 1490, (1988).
- 2 - R. SCHOLDER, E. STAUFENBIEL, Z. Anorg. Allg. Chem., **247**, 259, (1941).
- 3 - R. SCHOLDER, F. SCHWOCHOW, Angew.Chem.Internat. Edit., **5(12)**, 1047, (1966).
- 4 - Y. CUDENNEC, A. LECERF, A. RIOU et Y. GERAULT, European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, **25**, 1 - 8, (1988).
- 5 - A. RIOU, Y. CUDENNEC et Y. GERAULT, Acta Cryst. (à paraître).

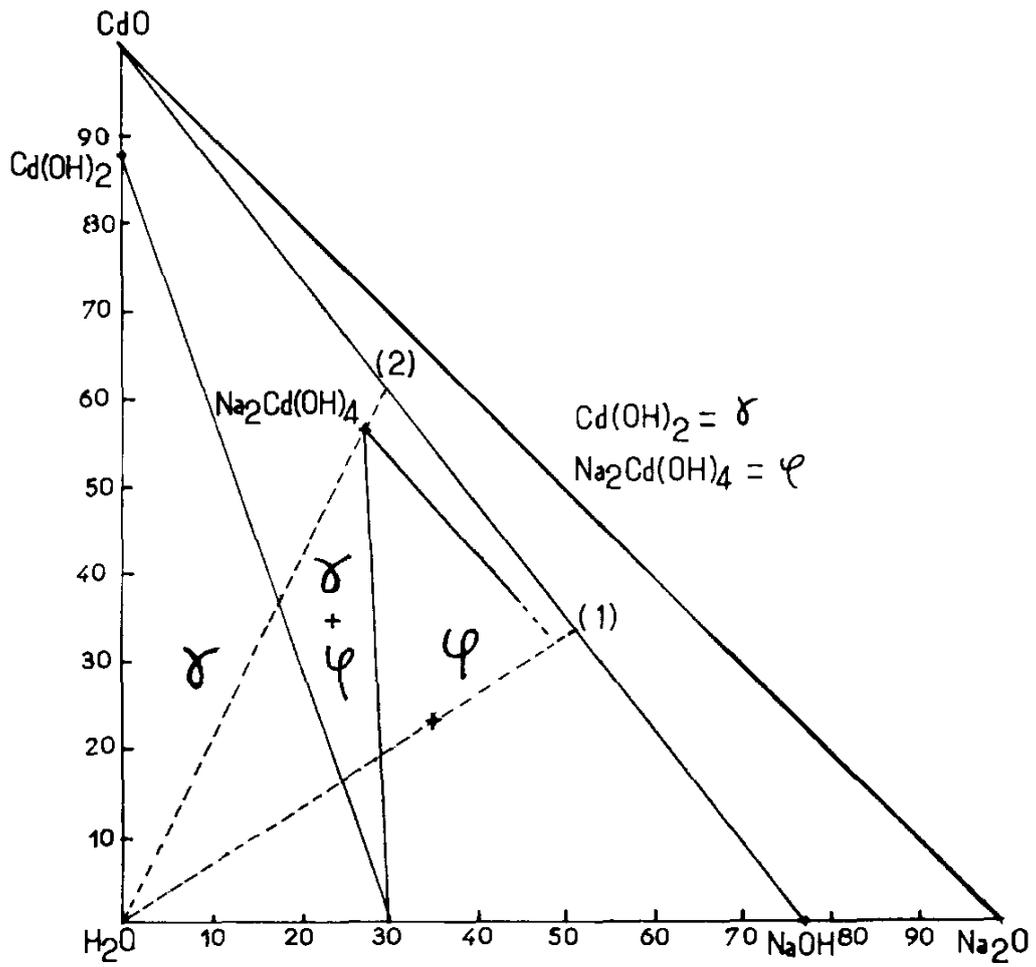


FIG (1) DIAGRAMME à 20°C

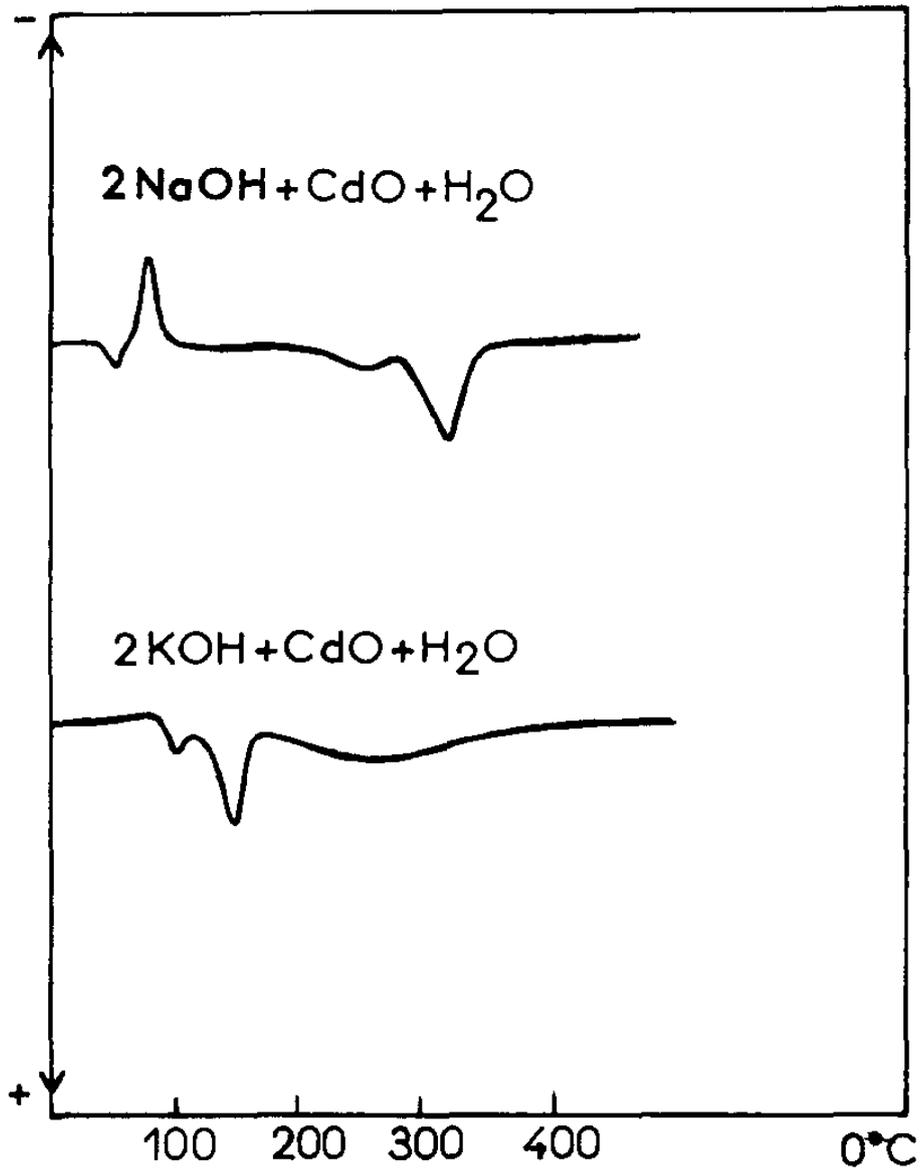


FIG (2) ANALYSES THERMIQUES ATD

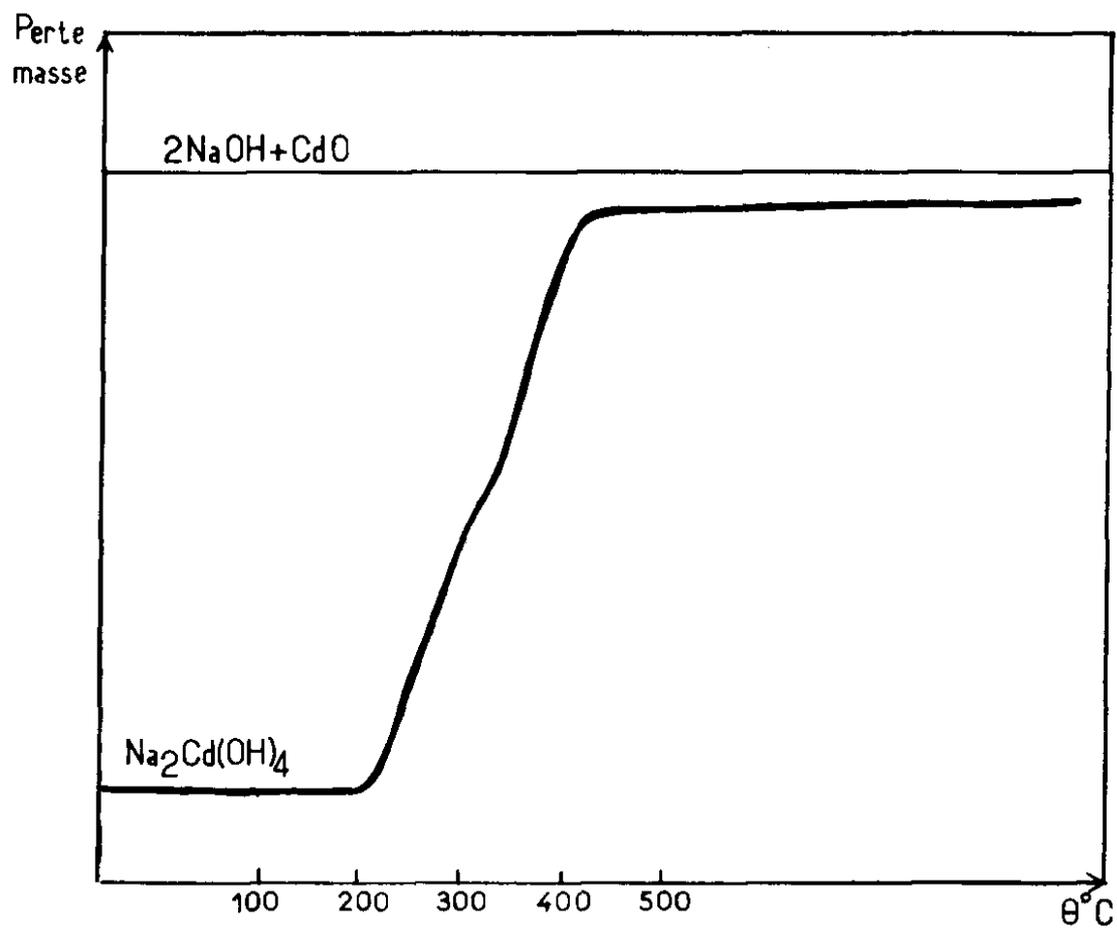


FIG (3) ANALYSES THERMIQUES ATG

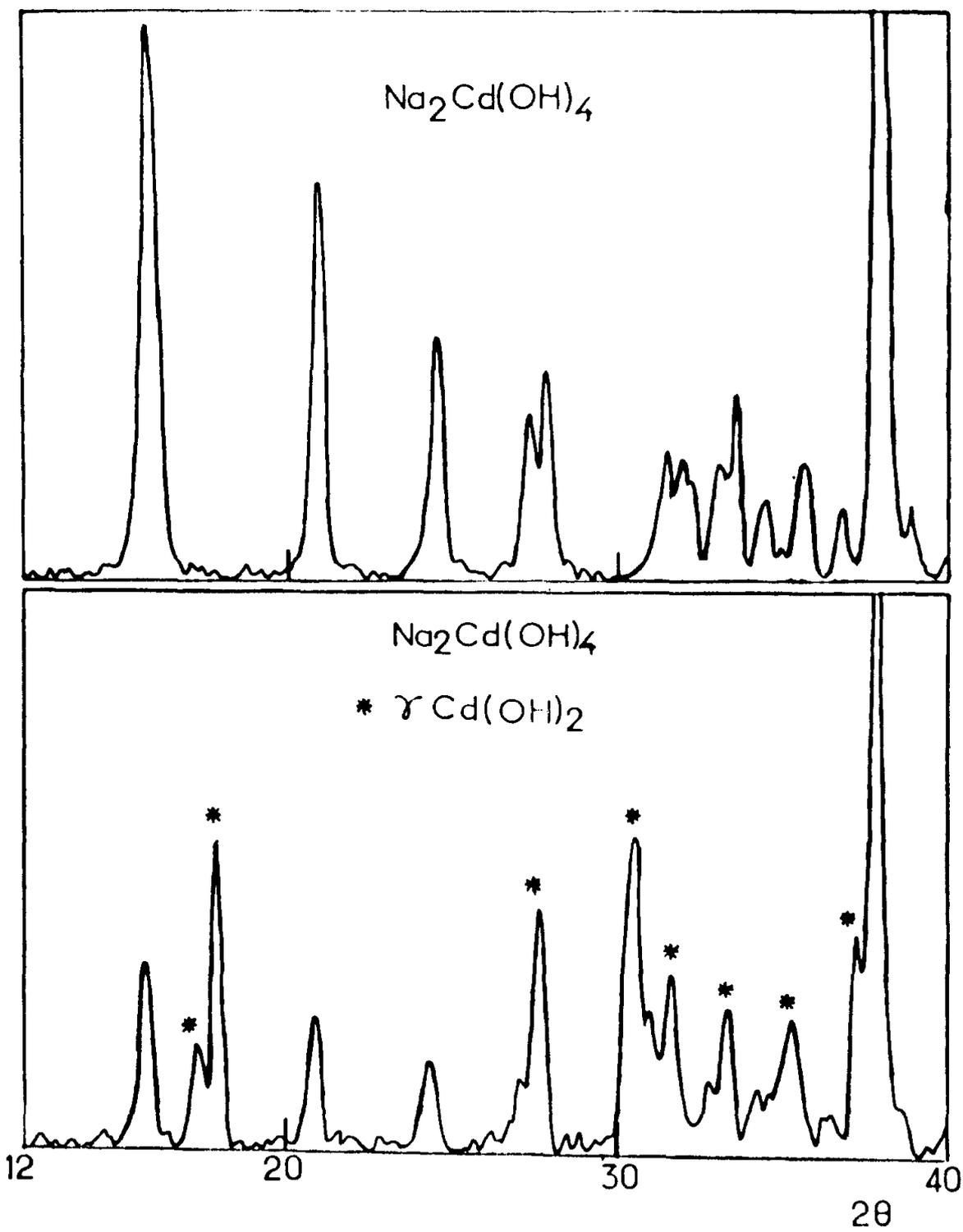


FIG (4) HYDROLYSE DE Na₂Cd(OH)₄

TABLEAU I : Paramètres de maille

Phases	Système Cristallin	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Z	ρ_{calc} g/cm ³
Na ₂ Cu(OH) ₄	ORTHORHOMBIQUE Pna2 ₁	6,766(4)	6,751(4)	9,003(5)	4	2,87
Na ₂ Cd(OH) ₄	ORTHORHOMBIQUE	10,339(8)	10,572(9)	9,440(8)	8	2,91

Tableau II : Diagramme RX de $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{OH})_4$

h	k	l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	I/I ₀
1	1	1	5,79	5,82	65
0	1	2	4,33	4,31	54
2	2	0	3,71	3,69	29
1	3	0	3,33	3,33	18
3	1	0	3,27	3,28	24
1	1	3	2,90	2,90	14
3	2	0		2,89	
0	3	2	2,83	2,82	10
3	2	1	2,76	2,76	7
1	3	2	2,72	2,72	15
0	2	3		2,70	
0	4	0	2,65	2,64	8
1	4	0	2,559	2,561	23
1	4	1	2,471	2,471	8
2	2	3	2,395	2,396	100
0	3	3	2,348	2,347	7
3	1	3	2,269	2,270	8
3	3	2	2,183	2,184	7
0	2	4	2,151	2,155	7
2	0	4		2,147	
3	4	1	2,041	2,047	3
4	3	1		2,035	
0	4	3	2,023	2,024	4
3	4	3	1,743	1,745	12
4	0	4		1,743	
5	0	3	1,724	1,728	19
6	0	0		1,723	
0	3	5	1,663	1,664	18
2	5	3		1,662	
6	4	0	1,445	1,444	9