Limites des solutions solides dans le système binaire $\text{CdBr}_2\text{-AgBr}$

A. Wojakowska, A. Górniak and W. Gawel¹

*Laboratoire d'Analyse Thermique, Département de Chimie Minérale, Académie de Médecine,
38 rue Szewska, 50139 Wrocław, Poland*

¹ *Département de Chimie Analytique, Académie de Médecine, 38 rue Szewska,
50139 Wrocław, Poland*

RESUME. La limite inférieure du domaine d'existence de la solution solide CdBr_2 dans AgBr s'étend de AgBr pur à 370 K jusqu'à la composition 40 % mol. CdBr_2 à la température péritectique 715 K. La solution solide AgBr dans CdBr_2 s'étend entre les trois points: CdBr_2 pur aux environs de 370 K, la composition 4.5 % mol. AgBr à l'invariance 715 K et le point de fusion de CdBr_2 . Les limites de ces domaines ont été déterminées par analyse thermique et conductivité électrique. La formation de la solution solide a été confirmée par les rayons X.

1. INTRODUCTION

Quelques résultats sur le binaire AgBr-CdBr_2 ont été présentés pour la première fois par Zakharchenko [1]. Le diagramme de phase, fait à partir de douze échantillons, n'a montré que la courbe de liquidus, sans indiquer la composition du solide. Aucune solution solide n'a été décelée.

Néanmoins, on peut rappeler qu'un bon nombre de données expérimentales relatives à la conductivité [2-4], diffusion [5,6], dilatation [7], force thermoélectrique [8,9] et chaleur spécifique [10,11] en fonction du dopage de AgBr par Cd^{2+} a été présenté. Presque toutes ces études ont servi principalement à déterminer la nature et les propriétés des différents types de défauts du réseau cristallin. La teneur en dopant n'a pas excédé 1 % mol. Cependant, les travaux de Vomhof et Nölting [10] ainsi que ceux de Teltow [2] ont démontré l'existence d'une solution solide plus étendue à base de AgBr à haute température, contenant pas moins de 8 % mol. CdBr_2 au-dessus de 500 K [10] et 30 % mol CdBr_2 au dessus de 673 K [2].

Nous avons entrepris une étude plus systématique du système AgBr-CdBr_2 par DSC, mesures de conductivité électrique et diffraction des rayons X afin d'élucider les équilibres entre phases dans ce système.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Le bromure d'argent a été préparé par la réaction de précipitation en solution aqueuse. Le bromure de cadmium a été déshydraté et distillé sous vide. Les mélanges de AgBr et CdBr_2 ont été préparés en ampoules scellées sous vide.

L'analyse thermique est effectuée à l'aide d'un appareil Mettler Toledo DSC25 (logiciel STAR[®] 4.0). Les mélanges des sels sont contenus dans des ampoules de silice, à fond plat, de 6 mm de diamètre et de 14 mm de hauteur, scellées sous vide. Les ampoules reçoivent environ 30 mg de produit sauf pour certaines où le poids est dix fois plus grand. La vitesse de montée et de descente en température varie de 0.5 K min^{-1} à 20 K min^{-1} .

Les mesures de conductivité sont réalisées généralement entre 400 K et 950 K à l'aide d'un conductomètre Taccusel CD 810 relié à un ordinateur. Les mélanges des sels, préalablement

homogénéisés, sont contenus dans des cellules à capillaire à électrodes de platine [12]. La vitesse de montée et de descente en température ne dépasse pas 1 K min^{-1} .

Les diffractogrammes de rayons X sont effectués à l'aide d'un appareil DRON-3 utilisant le rayonnement K_{α} de l'anticathode de cuivre.

3. RESULTATS

Le diagramme des équilibres entre phases, que nous avons obtenu pour le système binaire $\text{CdBr}_2\text{-AgBr}$ est montré à la Fig. 1. Il est construit essentiellement à partir des courbes DSC. A quelques exceptions, les mesures de conductivité donnent les mêmes résultats.

Dans le système $\text{CdBr}_2\text{-AgBr}$ on retrouve un seul invariant à $715 \pm 2 \text{ K}$ correspondant à la réaction péritectique:

où α - solution solide AgBr dans CdBr_2 , β - solution solide CdBr_2 dans AgBr , L - liquide.

La limite inférieure du domaine d'existence de la solution solide CdBr_2 dans AgBr (phase β) s'étend de AgBr pur aux environs de 370 K jusqu'à la composition $40 \text{ \% mol CdBr}_2$ à la température péritectique (Fig. 1). Cette frontière entre le domaine monophasé et biphasé se manifeste le plus clairement pendant une montée assez rapide en température (Fig. 2a) et pendant un refroidissement relativement lent (Fig. 2b). Ce changement de phase peut être également observé par conductimétrie (Fig 3c et 3d.).

Fig. 1. Le diagramme d'équilibre entre phases pour le système $\text{CdBr}_2\text{-AgBr}$; • DSC, ▲ conductivité

Fig 2. Exemples de courbes DSC: a). formation de la solution solide β (87.1 % mol. AgBr) à 517.6 K en montée de température 20 K min⁻¹; b). disparition de la solution solide β (86.1 % mol. AgBr) à 519.2 K en descente de température 1 K min⁻¹; c). separation des accidents thermiques (82.3 % mol. AgBr) relatifs au liquidus (714.0 K) et au solidus (712.8 K).

Fig. 3. Logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température

Fig 4. Diagrammes de diffraction X des échantillons (AgBr pur et la solution solide contenant 92.0 %mol. AgBr) recuits à 650 K et trempés dans l'azote liquide.

La courbe de solidus relative à la phase β est très proche de celle de liquidus (Fig. 1). Deux accidents thermiques ont été observés seulement pour des échantillons refroidis à une vitesse de 1 K min^{-1} ou plus basse (Fig. 3c). La distance relative de deux accidents a été déterminée avec une précision de $\pm 0.2 \text{ K}$.

L'existence de la solution solide β est démontrée aussi par diffraction des rayons X: le spectre obtenu pour un échantillon de 92,0 % mol AgBr, recuit à 650 K pendant une semaine puis trempé dans l'azote liquide, ne contient que des raies de AgBr, légèrement déplacées (Fig. 4).

La solution solide AgBr dans CdBr_2 (phase α) s'étend entre les trois points (Fig. 1.): CdBr_2 pur aux environs de 370 K, la composition 4.5 % mol AgBr à l'invariance 715 K et le point de fusion de CdBr_2 (841 K). La solubilité maximale de AgBr dans CdBr_2 a été évaluée à l'aide de mesures de conductivité. Sur les courbes DSC les accidents à 715 K, caractéristiques de la péritexie, sont visibles jusqu'à la composition 10 % mol AgBr, puis disparaissent pour une teneur plus élevée en CdBr_2 , tandis que sur la courbe de conductivité (Fig. 3b) l'effet péritectique est observé encore pour la composition 5.0 % mol AgBr. Il est absent pour les échantillons moins riches en bromure d'argent (Fig. 3a).

Une comparaison avec le binaire $\text{CdCl}_2\text{-AgCl}$ permet de noter des analogies étroites concernant des domaines d'existence des solutions solides à base des halogénures d'argent correspondants [13,14].

References

- [1] Zakharchenko G. A., *Zhurn. Obshch. Khim.* **21** (1951) 453-456.
- [2] Teltow J., *Ann. Phys. (6) (Leipzig)* **5** (1949) 63-70; 71-88.
- [3] Kurnick S. J., *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 218-228.
- [4] Hanlon J. E., *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1492-1500.
- [5] Schöne E., Stasiw O., Teltow J., *Z. Phys. Chem.* **197** (1951) 145-160.
- [6] Tannhauser D. S., *J. Phys. Chem. Solids* **5** (1958) 224-235.
- [7] Zieten W., *Z. Phys.* **145** (1956) 125-130.
- [8] Patrick L., Lawson A. W., *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1492-1495.
- [9] Christy R. W., Fukushima E., Li H. T., *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 136-138.
- [10] Vomhof H. G., Nölting J., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **79** (1975) 991-996.
- [11] Lin P. L., Schmalzried H., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **99** (1976) 161-170.
- [12] Wojakowska A., Kundys E., *J. Mater. Sci.* **25** (1990) 3780-3784.
- [13] Blachnik R., Alberts J. E., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489** (1982) 161-172.
- [14] Wojakowska A., Plinska S., Josiak J., Kundys E., *High Temp. High Press.* **30** (1998) 113-118.