

# DIAGRAMMES D'EQUILIBRE DES SYSTEMES D'HALOGENURES $\text{CuY-MY}_n$

*A. Wojakowska*

Département de Chimie Minérale, Académie de Médecine, ul. Szewska 38, 50 139 Wrocław,  
Pologne

## Abstract

Phase diagrams for the series of  $\text{CuY-M}^I\text{Y}$  and  $\text{CuY-M}^{II}\text{Y}$  systems (where  $M^I = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$ ,  $M^{II} = \text{Zn, Cd, Hg, Sn, Pb}$  and  $Y = \text{Cl, Br, I}$ ) were compared. Changes and trends accompanying the increase of charge of the second cation were discussed.

**Keywords:**  $\text{CuY-MY}_n$  systems, phase diagram

## Introduction

Ce travail entreprend un essai de rapprochement des diagrammes de phase des systèmes binaires formés entre un halogénure cuivreux et un halogénure inorganique à anion commun. Dans la mesure du possible, tous les diagrammes connus jusqu'à présent, y compris ceux construits par nous, ont été pris en considération.

Nous allons discuter les tendances que l'on observe dans les séries de systèmes apparentés, notamment dans les systèmes d'halogénures de cuivre(I) avec les halogénures de cation monovalent et avec les halogénures de cation polyvalent.

En général, les diagrammes d'équilibre de phases sont complexes, ce qui provient entre autres des transitions polymorphiques des halogénures cuivreux purs. Tous les diagrammes n'ont pas été étudiés. Bien que les systèmes à base de chlorure cuivreux soient relativement bien connus, la plupart des publications, même les plus récentes, ne prennent pas en considération l'existence de la transition polymorphique de  $\text{CuCl}$  à une température peu inférieure à celle de la fusion.

Pourtant, depuis l'année 1967, quand Bradley et Greene [1] et simultanément Owens et Argue [2] ont abouti à la découverte des composés tels que  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{KAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{Ag}_4\text{I}_5$ , à conductivité élevée, de nombreuses recherches de nouveaux matériaux ont été entreprises. L'analogie structurale entre  $\text{AgI}$  et les halogénures cuivreux a inspiré l'intérêt croissant porté aux propriétés élec-

triques des composés formés par ces derniers. Des phases superioniques ont été trouvées par exemple dans les systèmes CuCl–RbCl [3], CuCl–NH<sub>4</sub>Cl [4], CuBr–CsBr [5], CuI–KI [1], CuI–CsI [5]. Certaines phases formées avec des halogénures de métaux divalents (mercure [6], étain [7], plomb [8]) présentent aussi une conductivité élevée. L'analyse des équilibres de phases publiées pour des systèmes déjà connus peut se montrer utile à la recherche de nouveaux conducteurs ioniques.

## Méthodes expérimentales

L'étude expérimentale des systèmes à base d'halogénures cuivreux est difficile à cause de la sensibilité à l'oxydation des composés du cuivre(I). Les informations concernant les équilibres de phases sont fréquemment peu précises ou incomplètes. En général, les diagrammes d'équilibre sont établis par analyse thermique différentielle qui est de plus en plus remplacée par l'analyse calorimétrique différentielle. Néanmoins ces techniques ne permettent pas toujours de déterminer exactement la courbe du liquidus. Pour ce dernier objectif l'analyse thermique classique, effectuée sur des mélanges vigoureusement agités, composés d'une quantité importante des sels, paraît la plus utile.

Les études des diagrammes de phases sont souvent complétées par la diffraction des rayons X et parfois par la mesure de la capacité calorifique, de la force électromotrice d'une pile, de la susceptibilité magnétique etc., en fonction de la composition ou de la température. Les résultats des mesures de conductivité électrique, réalisées dans le but d'une recherche de nouveaux conducteurs ioniques, contribuent également à une meilleure connaissance des équilibres de phases.

## Diagrammes de phases

### *Systèmes formés entre les halogénures cuivreux et les halogénures de cations monovalents*

La Figure 1 reproduit les diagrammes de phases des systèmes formés par les halogénures cuivreux et les halogénures de métaux alcalins [1, 9–15] ainsi que ceux de thallium [16–18]. Les numéros de référence apparaissent à la partie supérieure droite de chaque rectangle.

En passant du lithium au césium, les diagrammes de phases qui sont au début de type eutectique, deviennent plus complexes. Des composés intermédiaires de plus en plus nombreux apparaissent. Leur fusion devient quelquefois congruente.

Les systèmes formés par les halogénures de thallium présentent aussi des phases intermédiaires. Les diagrammes de phases des systèmes avec les ha-

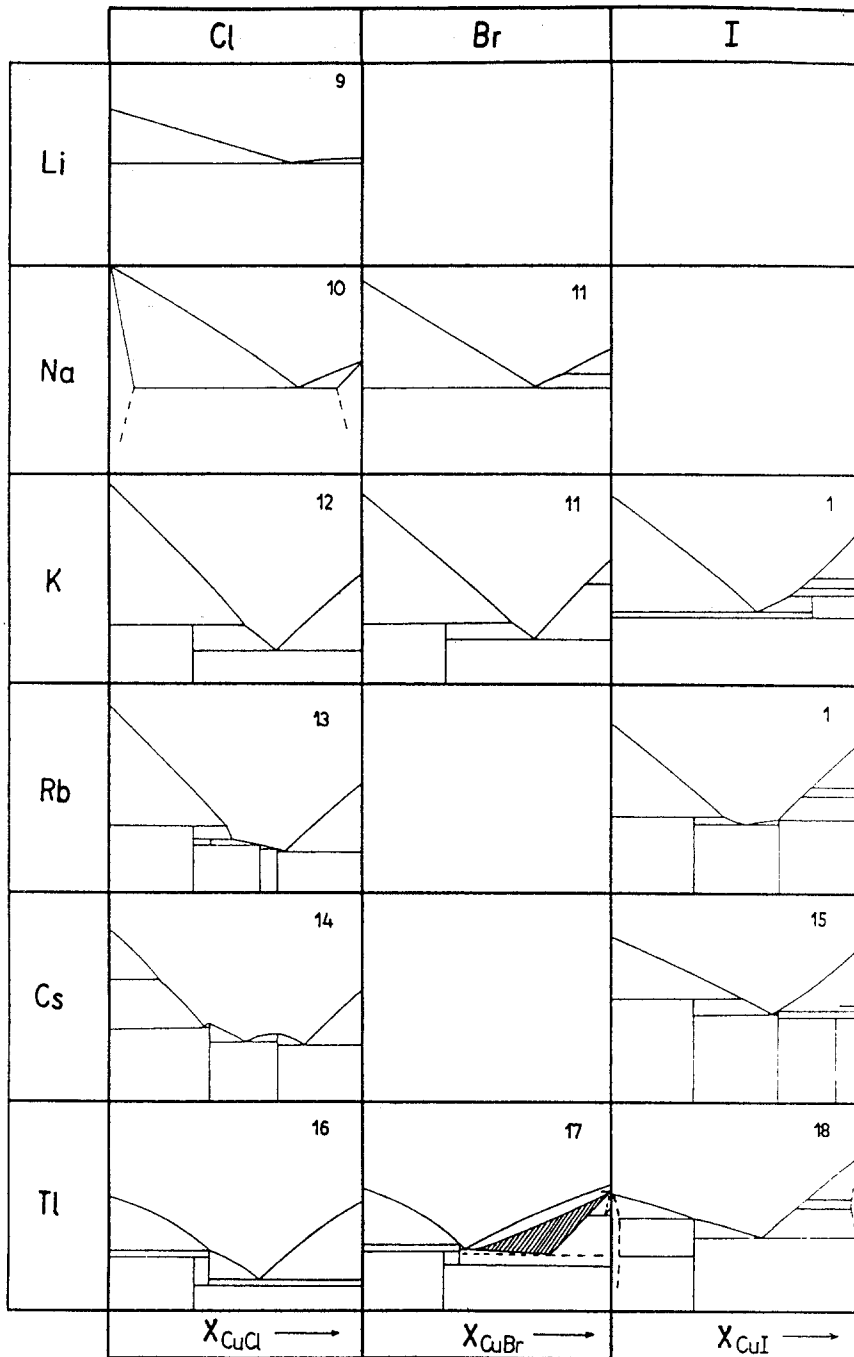


Fig. 1 Diagrammes d'équilibre des systèmes d'halogénures  $CuY-MY$

logénures d'ammonium ne sont pas bien connus et ne sont donc pas présentés sur la Fig. 1. Cependant, les composés  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_3$  [19],  $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_3$  [19] et  $\text{NH}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_5$  [4] ont été décelés.

La formule  $\text{M}_2\text{CuY}_3$  est celle que l'on rencontre le plus fréquemment parmi les composés formés par les halogénures cuivreux et les halogénures à cation monovalent. Tous les composés étudiés cristallisent dans le système orthorhombique. L'étude cristallographique montre que chaque atome de cuivre est placé au centre d'un tétraèdre d'atomes d'halogène. Les tétraèdres  $\text{CuY}_4$  mettent en commun un atome d'halogène et forment des chaînes [11, 20]. Les structures sont donc peu favorables à la conduction à cause du manque de faces communes de tétraèdres et de canaux rendant possible le passage d'ions.

Seules deux phases superioniques, de formule identique à celle de  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  bien connu, ont été mises en évidence:  $\text{KCu}_4\text{I}_5$  [1] et  $\text{NH}_4\text{Cu}_4\text{Cl}_5$  [4]. Dans ces composés une conductivité élevée n'apparaît que bien au dessus de la température ambiante. Les composés ne sont stables que dans de petits domaines de température. Il existe aussi d'autres composés superioniques:  $\text{CsCu}_9\text{Br}_{10}$  [5],  $\text{CsCu}_9\text{I}_{10}$  [5] et  $\text{Tl}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$  [16] où la situation est identique.

C'est le système  $\text{CuCl-RbCl}$ , qui possède un composé superionique à la température ambiante, qui a semblé le plus prometteur. La construction des diagrammes d'équilibre est difficile dans le domaine de composition 40–70% en mol  $\text{CuCl}$ , dans lequel des composés intermédiaires ayant des compositions très proches l'une de l'autre ont été trouvés. La conductivité élevée a été attribuée à  $\text{RbCu}_3\text{Cl}_4$  [3],  $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$  [5],  $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Cl}_8$  [21],  $\text{Rb}_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{13}$  [22]. Une étude détaillée de la stabilité des phases [23] a montré que  $\text{Rb}_4\text{Cu}_9\text{Cl}_{13}$  est un mélange de  $\text{CuCl}$  et de  $\text{Rb}_9\text{Cu}_{16}\text{Cl}_{25}$  [24], tandis que  $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$  se décompose au dessous de  $151^\circ\text{C}$  en formant aussi  $\text{CuCl}$  et  $\text{Rb}_9\text{Cu}_{16}\text{Cl}_{25}$ ; ce dernier composé est probablement celui qui est stable à la température ambiante.

Il semble que parmi les systèmes contenant des halogénures de métaux monovalents, une place exceptionnelle soit occupée par les systèmes  $\text{CuY-AgY}$  [12, 25], qui se caractérisent par de vastes domaines de solutions solides à base de différentes variétés d'halogénures de cuivre(I) et d'halogénures d'argent.

### *Systèmes formés entre les halogénures cuivreux et les halogénures de cations polyvalents*

La Figure 2 présente les diagrammes de phases des systèmes formés par les halogénures cuivreux et les halogénures de métaux divalents:  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  [8, 14, 26–32]. Les systèmes formés par les halogénures d'alcalinoterreux ont été peu étudiés. On sait que le diagramme  $\text{CuCl-MgCl}_2$  [33] et  $\text{CuCl-CaCl}_2$  [34] et probablement  $\text{CuCl-SrCl}_2$  et  $\text{CuCl-BaCl}_2$  [35] sont de type eutectique. Les systèmes de bromures et de iodures ne sont pas connus.

Pour ce qui concerne la coordination autour des cations, l'ion  $\text{Cu}^+$  et l'ion non cuivreux sont en concurrence. Comme les ions  $M^+$  sont le plus souvent de taille supérieure à l'ion  $\text{Cu}^+$ , c'est autour de celui-ci que la coordination des anions est privilégiée. Cela conduit à la formation de composés intermédiaires. Dans les systèmes comportant l'ion  $M^{2+}$ , des interactions coulombiennes cat-

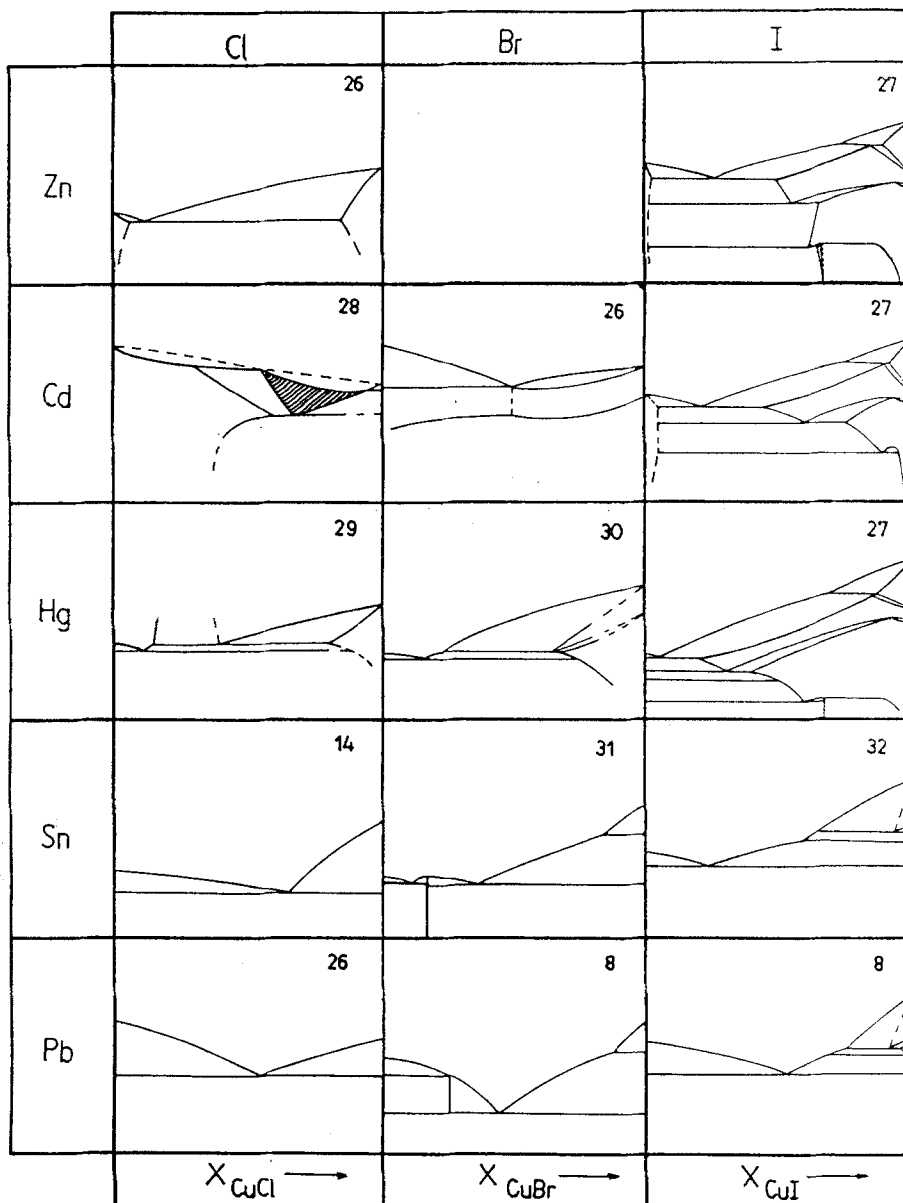


Fig. 2 Diagrammes d'équilibre des systèmes d'halogénures  $\text{CuY-MY}_2$

ion-anion peuvent être comparables pour les deux paires:  $\text{Cu}^+-\text{Y}^-$  et  $\text{M}^{2+}-\text{Y}^-$ , ce qui diminue la tendance à la formation des composés.

Les systèmes formés par les halogénures de Zn, Cd et Hg(II) et les halogénures cuivreux respectifs se font remarquer par une solubilité à l'état solide très importante. A l'exception des systèmes d'halogénures de cadmium, les domaines les plus étendus des solutions solides se trouvent du côté des halogénures cuivreux. La solution solide de  $\text{HgI}_2$  dans  $\gamma\text{-CuI}$  s'étend jusque 80% en mol  $\text{HgI}_2$ .

Des composés intermédiaires apparaissent aussi dans cette région de composition. Les variétés stables à plus haute température révèlent une conductivité ionique assez élevée.  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  est connu depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle quoique le diagramme de phases  $\text{CuI-HgI}_2$  n'ait été publié que récemment [27, 36, 37]. L'accident à 67°C qui a été considéré comme une transition phase ordonnée – phase désordonnée [38, 39] est présenté [27, 37] comme une décomposition de  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  et la formation d'une solution solide à base de  $\gamma\text{-CuI}$  (Fig. 2).

La solubilité à l'état solide dans le système d'halogénures cuivreux avec les halogénures de Sn(II) et de Pb(II) est faible. Elle n'apparaît que dans les systèmes d'iodures. Les composés inintermédiaires décelés dans les systèmes à base de bromures, malgré une teneur en cuivre assez pauvre, ont une conductivité électrique relativement bonne [7, 8].

Les systèmes avec d'autres cations divalents ont rarement fait l'objet de recherche.  $\text{CuCl-NiCl}_2$  [40],  $\text{CuCl-CuCl}_2$  [41] et  $\text{CuCl-PdCl}_2$  [42] sont de type eutectique avec la possibilité de formation de solutions solides. Le système  $\text{CuCl-MnCl}_2$  ressemble au  $\text{CuCl-CdCl}_2$  [28] (Fig. 2). Les systèmes de bromures et d'iodures n'ont pas été étudiés.

L'augmentation de la charge du cation non cuivreux accroît la possibilité de formation de complexes, leur stabilité et par conséquent la stabilité des composés intermédiaires. Dans les systèmes formés entre les halogénures cuivreux et les halogénures de métaux trivalents la stoechiométrie la plus fréquente d'un composé est  $\text{CuM}^{\text{III}}\text{Y}_4$ . Il y a des composés à fusion congruente:  $\text{CuAlCl}_4$  [43],  $\text{CuGaBr}_4$  [44] ainsi que des composés à fusion non congruente:  $\text{CuGaCl}_4$  [45],  $\text{CuGaI}_4$  [46],  $\text{CuInI}_4$  [47],  $\text{CuFeCl}_4$  [26] et  $\text{CuBiI}_4$  [48]. Il n'existe pas de composés analogues dans les systèmes mettant en jeu des halogénures de lanthanides, qui sont en général de type eutectique [49, 50]. Cela peut venir de la faiblesse des complexes formés par les halogénures de lanthanides.

Les diagrammes de phases  $\text{CuY-TeY}_4$  [51–53] sont de type eutectique. Les interactions coulombiennes interviennent peu. Par contre, le diagramme de phases  $\text{CuCl-UCl}_4$  [54] met en évidence l'existence d'un composé  $\text{Cu}_2\text{UCl}_6$ , à fusion congruente. Sa formule est typique pour les composés formés par les halogénures d'uranium(IV) et les halogénures de métaux alcalins [55].  $\text{Cu}_2\text{ZrCl}_6$ , à fusion congruente, a été aussi décelé [56].

Lorsque la valence du métal non cuivreux est de V, les composés ( $\text{CuNbCl}_6$ ,  $\text{CuTaCl}_6$  [57]) fondent de façon non congruente. Pour des valence supérieures les composés deviennent instables: on observe par exemple l'effet de chloration de  $\text{CuCl}$  par  $\text{WCl}_6$  [58].

Les équilibres de phases dans les systèmes avec participation d'halogénures cuivreux en général suivent les règles des systèmes ioniques, où les forces coulombiennes jouent un rôle principal. Ces tendances ne sont plus valables dans les systèmes mettant en jeu des composants de nature covalente.

## Références

- 1 J. N. Bradley et P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1967) 424.
- 2 B. B. Owens et G. A. Argue, *Science*, 157 (1967) 308.
- 3 T. Matsui et J. B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 941.
- 4 R. C. Bhuniya et S. E. Rao, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.*, 17 (1988) 363.
- 5 T. Takahashi, O. Yamamoto, S. Yamada et S. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 1654.
- 6 L. Suchow et G. R. Pond, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5242.
- 7 A. Wojakowska et E. Kundys, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 3780.
- 8 T. Takahashi, O. Yamamoto et H. Takahashi, *J. Solid State Chemistry*, 21 (1977) 37.
- 9 P. S. Shapkin et L. A. Ivanova, *Vestn. Leningr. Univ., Ser. 4: Fiz. Khim.*, (1) (1988) 93.
- 10 D. S. Coleman, B. Bown et R. Pollit, *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 78 (1969) 148.
- 11 R. M. Biefeld, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 1151.
- 12 G. Sandonnini, *Atti della Reale Acad. Lincei, I*, 20 (1911) 457.
- 13 V. F. Vybornov, V. S. Shvetsov, V. V. Ivanov et A. M. Kolomoets, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.*, 20 (1984) 1413.
- 14 M. Perner et J. Jindra, *Rost Kristallov, Akad. Nauk SSSR, Inst. Kristallogr.*, 7 (1966) 307.
- 15 N. Iounini, L. Guen et M. Tournoux, *Rev. Chim. Minér.*, 21 (1984) 335.
- 16 T. Takahashi, O. Yamamoto et A. Sawai, *J. Appl. Electrochem.*, 8 (1978) 161.
- 17 A. Wojakowska et E. Konieczna, *à paraître*
- 18 L. Guen, R. Marchand et M. Tournoux, *Comp. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C*, 285 (1977) 447.
- 19 C. Brink et A. E. Van Arkel, *Acta Crystallogr.*, 5 (1952) 506.
- 20 M. Hoyer et H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 23.
- 21 A. M. Golubev, N. I. Sorokin et V. E. Ivanov-Shits, *Kristallografiya*, 30 (1985) 890.
- 22 J. M. Gaines et S. Geller, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1501.
- 23 T. E. Warner et D. J. Fray, *J. Solid State Chem.*, 83 (1989) 366.
- 24 R. Kanno, Y. Takeda, Y. Maskayama, O. Yamamoto et T. Takahashi, *Solid State Ionics*, 11 (1983) 221.
- 25 J. Nölting, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 68 (1964) 944.
- 26 G. Herrman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 71 (1911) 257.
- 27 R. Blachnik et U. Stöter, *Thermochim. Acta*, 143 (1989) 115.
- 28 A. Pfitzner et H. D. Lutz, *Z. Kristallogr.*, 205 (1993) 165.
- 29 V. V. Safonov, E. G. Yarotskaya et V. I. Ksenzenko, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 22 (1977) 1343.
- 30 A. M. Podorozhnyi et V. V. Safonov, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 36 (1991) 1072.
- 31 A. Wojakowska, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 91.
- 32 A. Wojakowska, *J. Thermal Anal.*, 35 (1989) 2433.
- 33 D. S. Coleman et R. Pollit, *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 78 (1969) 233.
- 34 D. S. Coleman et P. D. A. Lacy, *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, 77 (1968) 170.
- 35 S. G. Parker et J. E. Pinnell, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 107.

- 36 P.-H. Fourcroy, F. Thévet et J. Rivet, *Comp. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. II*, 309 (1989) 871.
- 37 J. Nölting, F. Wiegert et E. Puschmann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93 (1989) 1335.
- 38 J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr. B*, 87 (1934) 436.
- 39 J. M. McOmber, D. F. Shriver, M. A. Ratner, J. R. Ferraro et P. la Bonville Walling, *J. Phys. Chem. Solids*, 43 (1982) 903.
- 40 V. V. Krylov, Yu. N. Nazarov, A. M. Orlov et T. M. Starobina, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 23 (1978) 784.
- 41 G. Sandonnini, *Atti del Reale Istituto Veneto di Science, Lettere ed Arti.*, 71 (1912) 553.
- 42 V. A. Mireev et V. V. Safonov, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 31 (1986) 2702.
- 43 J. Kendall, E. D. Crittenden et Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1925) 963.
- 44 A. K. Molodkin, A. G. Dudareva et M. Rabbani, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 23 (1978) 2185.
- 45 P. I. Fedorov et V. M. Yakunina, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 8 (1963) 2103.
- 46 P. I. Fedorov et G. A. Kot, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 12 (1967) 2313.
- 47 P. I. Fedorov, A. G. Dudareva et N. F. Drobot, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 8 (1963) 1286.
- 48 P.-H. Fourcroy, F. Thévet, J. Rivet et D. Carré, *Comp. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. II*, 311 (1990) 631.
- 49 R. Blachnik et E. Enninga, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 503 (1983) 133.
- 50 A. K. Molodkin, A. B. Strekachinskii, A. G. Dudareva, A. I. Ezhov et V. A. Krokhin, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 24 (1979) 2212.
- 51 E. G. Kozachenko, V. V. Safonov et V. I. Ksenzenko, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 20 (1975) 562.
- 52 V. V. Safonov, V. A. Grin'ko, M. B. Varfolomeev, E. S. Malysheva et V. I. Ksenzenko, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 18 (1973) 2827.
- 53 V. V. Safonov, O. V. Lemeszko, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 18 (1973) 1957.
- 54 W. Gawel, *Polish J. Chem.*, 53 (1979) 1955.
- 55 W. Szczepaniak, Heksabromo- i heksajodouraniumy(IV) litowców jako stałe elektrolity, *Prace Nauk. Inst. Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Polit. Wrocl. 62, Seria: Mon. 30, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1990, p. 10.*
- 56 N. D. Chikanov, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 23 (1978) 146.
- 57 N. D. Chikanov, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 14 (1969) 1120.
- 58 N. D. Chikanov, *Zhurn. Neorgan. Khim.*, 17 (1972) 2558.