

LE SYSTEME BINAIRE FLUORURE DE RUBIDIUM–FLUORURE D’HYDROGENE

B. BOINON, A. MARCHAND et R. COHEN-ADAD

*Laboratoire de Physico-Chimie minérale II, Université Claude Bernard Lyon I, 43,
Boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le 3 juin, 1976)

Liquid-solid equilibria are studied in the complete binary system RbF-HF . Several compounds are observed: $\text{RbF} \cdot n\text{HF}$ with $n = 7, 4, 3, 2, 3/2$ and 1. A seventh compound, $2\text{RbF} \cdot 5\text{HF}$, is detected as an unstable form.

Le présent travail s’inscrit dans le cadre d’une étude générale sur les systèmes MF-HF où M représente un métal alcalin [1]. Les résultats que nous avons obtenus pour les binaires LiF-HF et NaF-HF ont déjà été publiés [2, 3]. Il est à noter, également, les travaux très complets de Cady sur le système KF-HF [4] et ceux de Winsor et Cady sur le système CsF-HF [5].

Aucun travail cohérent sur le système binaire RbF-HF n’a été effectué jusqu’à présent. Seule une étude très fragmentaire de Webb et Prideaux [6, 7] laisse apparaître l’existence de plusieurs fluorhydrates RbF-nHF (avec $n = 2, 3, 7/2$ et $9/2$) sans en préciser les domaines d’existence. Le monofluorhydrate est également connu [8, 9].

Nous avons donc repris l’ensemble du diagramme par mesures d’analyse thermique et des solubilités. Ces mesures ont posé des problèmes en raison des propriétés de réactivité et de toxicité du fluorure d’hydrogène; nous nous sommes attachés à construire des cellules et des appareils adaptés en conséquence.

Dispositifs expérimentaux

Mesures d’analyse thermique

— Les mesures d’analyse thermique ont été conduites dans presque tout le domaine de concentration à l’aide d’un appareil à flux thermique constant. Seule l’étude du domaine du monofluorhydrate a nécessité l’utilisation d’un appareil d’analyse thermique sous pression, en raison de la température élevée où devaient se faire les manipulations.

Ces appareils, ainsi que le mode opératoire ont été décrits dans une publication antérieure [3].

Mesures des solubilités

Le tube laboratoire est représenté en coupe sur la figure 1. Le corps est en Kel-F. L'ouverture inférieure qui peut être fermée par un bouchon de Kel-F simplement vissé en force, est assez large pour permettre l'introduction de RbF anhydre (produit Koch-Light 99.8%).

Le corps du tube comporte latéralement une capsule, séparée du mélange par un disque de monel fritté.

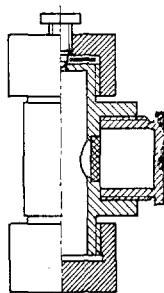


Fig. 1. Tube laboratoire de mesures de solubilité

L'extrémité supérieure est percée d'un petit orifice recouvert par un joint souple en isoversinic maintenu par un bouchon fileté. Cette disposition permet de raccorder le tube laboratoire à la burette de prélèvement de HF anhydre dont la description a déjà été faite [3] ou de fermer le tube par une vis pointeau.

Le mélange est préparé dans le tube laboratoire et porté à une température telle que tout soit liquide. Après homogénéisation par agitation manuelle, la cristallisation est amorcée en trempant la bombe dans l'air liquide. La vis pointeau est alors remplacée par une seringue dont le piston se trouve en position haute et le tout est placé en position verticale dans une jaquette thermostatique.

L'agitation du mélange est assurée par une petite bille de monel dont le mouvement est entretenu par un vibreur placé au contact du tube laboratoire.

Lorsque l'équilibre est atteint, il suffit de faire pivoter le tube laboratoire pour le disposer horizontalement, la capsule latérale étant dirigée vers le bas, et de créer une légère surpression par la seringue pour favoriser l'écoulement de la solution saturée à travers le disque poreux.

La capsule est ensuite ouverte en boîte à gants sous azote sec et son contenu immédiatement versé dans un récipient de polyéthylène contenant de l'eau et préalablement taré.

Le dosage de la solution d'acide fluorhydrique se fait par acidimétrie en présence de phénolphthaléine. Le virage est très net et les résultats sont connus à 0.3% près.

Résultats

L'ensemble des résultats est présenté dans la figure 2. Six fluorhydrates se manifestent de façon certaine; ce sont: $\text{RbF} \cdot 7\text{HF}$; $\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$; $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$; $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$; $2\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ et $\text{RbF} \cdot \text{HF}$. Un septième composé monotropique, qui pourrait être $2\text{RbF} \cdot 5\text{HF}$ est observé à l'état métastable. Les valeurs numériques de la solubilité de RbF dans HF sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1
Solubilité du fluorure de Rubidium dans le fluorure d'hydrogène

Composition RbF, g %	T, °C	Mé- thode	Phases solides	Composition RbF, g %	T, °C	Mé- thode	Phases solides
0.0	-83.7	AT	HF	62.0	50.5	S	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
9.0	-84.0	AT	HF	63.5	50.0	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
12.0	-86.0	AT	HF	65.0	47.0	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
20.0	-89.5	AT	HF	65.3	43.7	S	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
23.5	-92	AT	HF	65.4	46.1	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
29.0	-97.5	AT	HF	66.0	45.0	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
32.0	-95.5	AT	$\text{RbF} \cdot 7\text{HF}$	66.6	43.0	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
36.0	-82.0	AT	$\text{RbF} \cdot 7\text{HF}$	67.0	42.5	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
38.0	-79.0	AT	$\text{RbF} \cdot 7\text{HF}$	67.4	38.0	S	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
41.8	-52.5	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	69.0	47.0	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
47.0	-1.0	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	69.3	50.0	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
47.2	+5.0	S	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	69.7	52.8	S	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
49.5	+10.0	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	70.3	59.0	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
49.6	+12.0	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	71.2	61.5	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
50.5	+15.0	S	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	72.7	61.5	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
51.8	+21.5	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	73.3	58.0	S	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
53.3	+27.0	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	74.0	57.0	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
54.5	+28.0	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	74.5	52.0	AT	$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$
55.6	+29.5	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	75.5	60.5	AT	$2\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$
56.6	+30.5	AT	$\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$	76.0	59.2	S	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
57.6	+29.5	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$	76.2	64.0	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
58.4	+39.0	S	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$	77.0	68.5	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
58.5	+41.0	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$	77.5	96.0	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
60.5	+47.5	AT	$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$	78.4	117.0	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
				80.3	146.5	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
				81.0	162.0	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\alpha$
				84.0	216.0	AT	$\text{RbF} \cdot \text{HF}\beta$

- Dans le domaine riche en HF , on observe sur palier d'eutéxie à -101° entre HF solide et l'heptafluorhydrate.

- $\text{RbF} \cdot 7\text{HF}$ se décompose à -77° en donnant le tétrafluorhydrate et une solution saturée contenant 40.5 g % de sel anhydre.

La stœchiométrie de ces deux espèces nouvelles est confirmée par le diagramme de Tammann appliqué au palier péritectique de $\text{RbF} \cdot 7\text{HF}$; le maximum de

l'effet thermique se situe au voisinage de la composition de cette espèce tandis que le phénomène disparaît pour des mélanges voisins de la stœchiométrie de $\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$. Ce dernier présente une fusion congruente, ce qui confirme sa composition. Enfin, l'étude de l'isotherme 10° du système ternaire $\text{RbF}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ laisse apparaître également l'existence de $\text{RbF} \cdot 4\text{HF}$ [10].

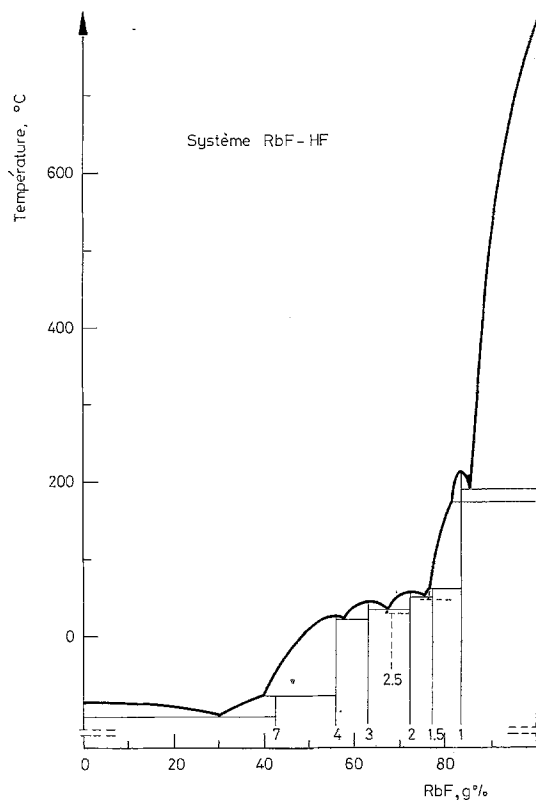


Fig. 2. Le système binaire $\text{RbF}-\text{HF}$

— La courbe de liquidus monte très brusquement de -77 à $+30,5^\circ$, température de fusion de tétrafluorhydrate.

— A $26,5^\circ$ apparaît le palier d'eutéxie entre le tétrafluorhydrate et $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$. Ce dernier fond sans décomposition à 51° (figure 3).

— Dans le domaine de concentration compris entre $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ et $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ on rencontre un palier de température à 37° qui traduit l'équilibre eutectique stable entre $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ et $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$, la composition eutectique étant de 68 % en poids de RbF .

Pour certains mélanges choisis dans le domaine hypereutectique riche en $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$, il a été possible d'observer sur les courbes d'analyse thermique un

autre palier à 33°, suivant le mode opératoire adopté lors du refroidissement (figure 4).

Si le refroidissement est lent et conduit jusqu'à la température ambiante, seul le palier bas à 33° est mis en évidence à l'échauffement ainsi que la fusion stable du mélange.

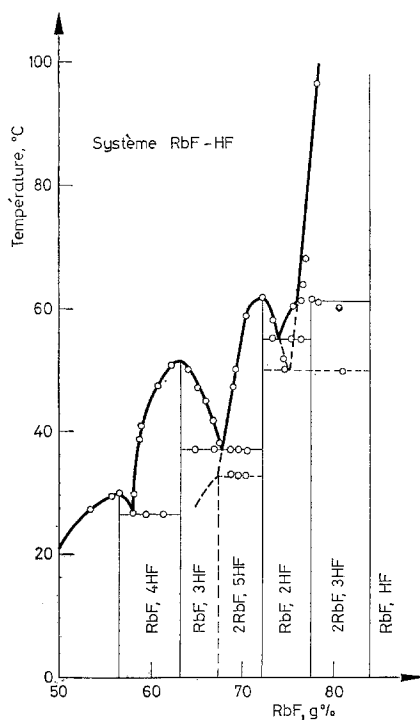


Fig. 3. Le système binaire RbF—HF (partie centrale du diagramme)

Si le refroidissement est poursuivi beaucoup plus bas, jusqu'à -20° , on note la présence de trois recalescences sur les courbes de refroidissement. Par contre, au réchauffement, un seul palier apparaît à 37° et le point de fusion reste le même.

Nous interprétons ce phénomène de la manière suivante :

Le palier à 37° traduit de façon certaine l'eutéxie stable entre $\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ et $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$.

L'invariant métastable à 33° correspond à la décomposition péritectique d'une espèce chimique intermédiaire. C'est la seule hypothèse qui soit cohérente avec tous les faits expérimentaux observés. Cependant la stœchiométrie n'a pas pu être déterminée, mais par analogie avec le binaire $\text{KF}-\text{HF}$ [10], on peut penser qu'il s'agit du composé $2\text{RbF} \cdot 5\text{HF}$.

— $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ fond à 62° . Au-delà de cette composition on note la présence d'un palier à 55° correspondant à l'eutéxie entre le difluorhydrate et un composé nouveau $2\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$ qui subit une transformation péritectique à 61.5% en donnant le monofluorhydrate.

A ces deux paliers peut se substituer un troisième, à 50% , que nous avons obtenu fortuitement sur deux mélanges. Nous n'avons pas pu trouver de traitements

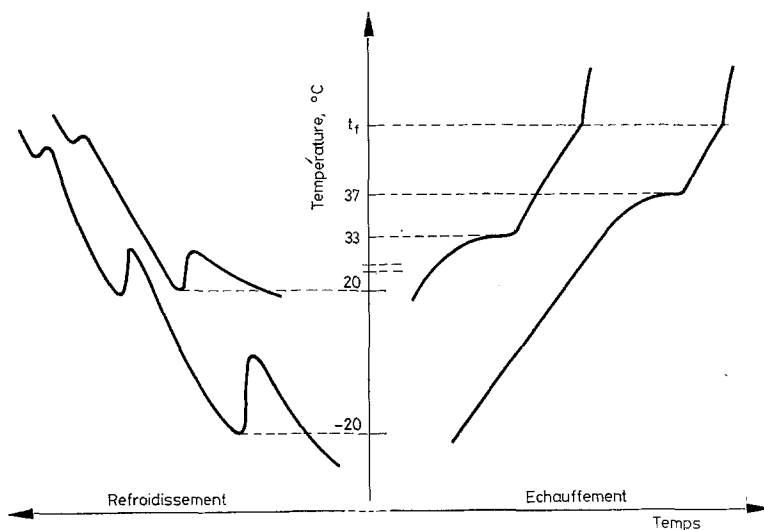


Fig. 4. Courbes d'analyse thermique d'un mélange de composition 70% en RbF

thermiques nous permettant de le faire apparaître à volonté dans ce domaine. Il s'agit probablement de l'équilibre eutectique métastable:



— La courbe de liquidus correspondant à $\text{RbF} \cdot \text{HF}$ est très verticale. Ce dernier composé fond à 216° après avoir subi une transformation allotropique à 176° .

La température de transformation mesurée correspond bien aux données bibliographiques [8, 9], mais la température de fusion à 205° [8] est remontée de 11° .

Le palier d'eutéxie correspondant à l'équilibre $\text{RbF} \cdot \text{HF}_\beta + \text{RbF} = \text{solution saturée}$ se situe à 191° . Ce palier s'étend jusqu'au sel ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas d'autres composés plus riches en RbF.

Le point de fusion du fluorure de rubidium, déterminé par Vouillon [11] est de 790° .

Le tableau 2 rassemble les coordonnées des points remarquables du système.

Plusieurs mesures de solubilités effectuées entre 0 et 60° sont en bon accord avec le liquidus tracé à partir des points de fusion obtenus par analyse thermique.

Tableau 2
Points caractéristiques du système RbF-HF

T, °C	Phénomène	Phases solides	Composition Liq. RbF, g %	Bibliographie
-83.7	Fusion	HF		-83.4° [13]
-101.0	Eutéxie	{ HF RbF · 7HF	31.0	
-77.0	Péritéxie	{ RbF · 7HF RbF · 4HF	40.5	
+30.5	Fusion congruente	RbF · 4HF		
+26.5	Eutéxie	{ RbF · 4HF RbF · 3HF	57.5	
+51.0	Fusion congruente	RbF · 3HF		+45° [6], [7]
+33.0	Equilibre métastable	{ RbF · 2HF RbF · 2.5HF	68.0	
+37.0	Eutéxie	{ RbF · 3HF RbF · 2HF	68.2	31°
+62.0	Fusion congruente	RbF · 2HF		51.7°
+55.0	Eutéxie	{ RbF · 2HF 2RbF · 3HF	74.5	
+50.0	Eutéxie métastable	{ RbF · 2HF RbF · HF	75.5	
+61.5	Péritéxie	{ 2RbF · 3HF RbF · HF α	76.2	
176	Transition	{ RbF · HF α RbF · HF β	82.5	177° [8, 9]
216	Fusion congruente	RbF · HF β		205° [8]
191	Eutéxie	{ RbF · HF β RbF	86.0	
790	Fusion	RbF		

La solubilité de RbF dans HF à 20° est de 51.3 g de sel pour 100 g de solution. Cette valeur est à rapprocher de celle trouvée par Webb et Prideaux qui donnent 52.4 g pour 100 g de solution à la même température. Le résultat de Opalovsky et Fedotova [12] obtenu à 0° dans le système RbF-HF-H₂O est beaucoup trop fort: 56.5 g pour 100 g de solution.

Conclusions

Le diagramme des équilibres du système fluorure de rubidium-fluorure d'hydrogène a été tracé dans sa totalité. Il laisse apparaître un grand nombre d'espèces chimiques stables RbF · nHF ($n = 7, 4, 3, 2, 3/2, 1$). Des mesures complémentaires seraient nécessaires pour confirmer l'existence à l'état métastable du composé 2RbF · 5HF. Nous ne retrouvons pas les fluorhydrates 2RbF · 9HF et 2RbF · 7HF signalés par Webb et Prideaux. Par contre, trois nouvelles espèces sont mises en évidence: RbF · 7HF, RbF · 4HF et 2RbF · 3HF.

On remarquera que toutes les températures de fusion des différents fluorhydrates signalés dans la bibliographie ont été relevées de quelques degrés; cela tient probablement à une plus grande pureté des produits, l'impureté majeure étant l'eau qu'il est toujours très difficile d'éviter et impossible d'éliminer après coup.

Bibliographie

1. B. BOINON, Thèse n° 237 Lyon 1974.
2. B. BOINON, A. MARCHAND et R. COHEN-ADAD, *Compt. Rend.*, 280 (1975) 1413.
3. B. BOINON, A. MARCHAND et R. COHEN-ADAD, *J. Thermal Anal.*, 9 (1976) 375.
4. G. H. CADY, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1431.
5. WINSOR et G. H. CADY, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1500.
6. E. PRIDEAUX et K. WEBB, *J. Chem. Soc.*, 4 (1937) 1.
7. K. WEBB et E. PRIDEAUX, *J. Chem. Soc.*, 16 (1939) 111.
8. A. A. OPALOVSKY, V. E. FEDOROV et T. D. FEDOTOVA, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 373.
9. R. KRUIW, K. TUWA et T. MC EVER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4256.
10. B. BOINON, *Compt. Rend.*, 280 (1975) 657.
11. J. C. VOUILLON, Thèse, Lyon 1971.
12. A. A. OPALOVSKY et T. D. FEDOTOVA, *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Chim.*, 2 (1967) 50.
13. J. H. HU, D. WHITE et H. JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1232.

RÉSUMÉ — Le diagramme des équilibres liquide–solide du système fluorure de rubidium—fluorure d'hydrogène a été tracé dans sa totalité. Six espèces stables se manifestent $\text{RbF} \cdot n\text{HF}$ (avec $n = 7, 4, 3, 2, 3/2, 1$). Un septième composé dont la composition probable est $2\text{RbF} \cdot 5\text{HF}$ se manifeste à l'état métastable.

ZUSAMMENFASSUNG — Flüssig-fest Gleichgewichte des Binärsystems $\text{RbF}-\text{HF}$ wurden umfassend untersucht. Sechs stabile Verbindungen wurden beobachtet: $\text{RbF} \cdot n \text{HF}$ ($n = 7, 4, 3, 2, 3/2$ und 1). Eine siebente Verbindung, $2 \text{RbF} \cdot 5 \text{HF}$ ist metastabil.

Резюме — В целом изучено равновесие жидкость–твердое тело двойной системы $\text{RbF}-\text{HF}$. Установлено несколько соединений типа $\text{RbF} \cdot n\text{HF}$ с $n = 7, 4, 3, 2, 3/2$ и 1. Седьмое соединение — $2\text{RbF} \cdot 5\text{HF}$ — наблюдается в неустойчивом состоянии.