

## DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTEME BINAIRE $\text{AgNO}_3\text{--RbNO}_3$ \*

*M. Hichri<sup>1</sup>, C. Favotto<sup>3</sup>, H. Zamali<sup>1</sup>, Y. Feutelais<sup>2</sup>, B. Legendre<sup>2</sup>,  
A. Sebaoun<sup>3</sup> et M. Jemal<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Faculté des Sciences, Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

<sup>2</sup>Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie Physique Minérale et Bioinorganique EA-401,  
5, Rue J. B. Clément, 92290 Châtenay Malabry, France

<sup>3</sup>Université de Toulon et du Var, Laboratoire de Physico-chimie du Matériau et du Milieu Marin,  
83957 La Garde, France

(Reçu le 15 Mai, 2001; la forme révisée le 6 Février, 2002)

### Abstract

Phase diagram of the binary system  $\text{AgNO}_3\text{--RbNO}_3$  was studied using thermal analysis technique, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. This binary exhibits a congruently melting compound  $\text{Ag}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{NO}_3$  (*m. p.*=138°C), an incongruently melting one  $\text{Ag}_{0.33}\text{Rb}_{0.66}\text{NO}_3$  with two polymorphic varieties, two eutectics at (36 mol%  $\text{RbNO}_3$ , 128°C) and at (60 mol%  $\text{RbNO}_3$ , near 134°C) respectively and a peritectic at (60.5 mol%  $\text{RbNO}_3$ , 141°C). This system contains also three invariant reactions at 164, 222 and 282°C due to the phase transitions of  $\text{RbNO}_3$  and another one at 164°C due to the phase transition of  $\text{AgNO}_3$ .

**Keywords:** binary system, intermediate compound, phase diagram, silver nitrate–rubidium nitrate

### Introduction

Dans le cadre de l'étude de la cohérence entre les diverses grandeurs thermodynamiques du système ternaire  $\text{AgNO}_3\text{--LiNO}_3\text{--RbNO}_3$  et ses binaires limitrophes, nous nous sommes intéressés à l'étude du système binaire  $\text{AgNO}_3\text{--RbNO}_3$ .

Ce système binaire a été étudié auparavant par Palkin [1] et Protzenko [2]. L'ensemble des caractéristiques des diagrammes de phases publiés est rassemblé dans le tableau 1.

Ces deux auteurs ont signalé la présence d'un composé intermédiaire équimolaire  $I_1$  à fusion congruente et un composé défini  $I_2$  à fusion non congruente. Mais d'après Palkin [1], la composition de  $I_2$  est de 75 mol% de  $\text{RbNO}_3$  alors que Protzenko [2] mentionne une composition de 66,66 mol%.

\* Ce travail a été présenté aux 32èmes JCAT, tenues à Hammamet, TN, du 12 au 14 Mai 2001.

Les résultats de la mesure des températures des invariants ainsi que les températures de fusion de  $I_1$  et de décomposition péritectique de  $I_2$  ne sont pas concordants entre eux.

**Tableau 1** Données bibliographiques relatives aux points eutectiques ( $E_i$ ) et aux composés intermédiaires  $I_i$

$E_1$		$E_2$		$I_1$		$I_2$		Réf.
$T/^\circ\text{C}$	mol% $\text{RbNO}_3$	$T/^\circ\text{C}$	mol% $\text{RbNO}_3$	$T_{\text{fus}}/^\circ\text{C}$	mol% $\text{RbNO}_3$	$T_p/^\circ\text{C}$	mol% $\text{RbNO}_3$	
128	33	136	59,5	139,5	50	141	75	[1] (1926)
122	36	128	60	134	50	147	66,66	[2] (1955)

Nous avons repris l'étude du diagramme de phases du système binaire  $\text{AgNO}_3\text{-RbNO}_3$  en utilisant l'analyse thermique simple couplée à l'analyse thermique différentielle, la calorimétrie différentielle (DSC) et la diffraction des rayons X à température variable.

## Techniques expérimentales

L'analyse thermique simple couplée à l'analyse thermique différentielle a été réalisée à l'aide d'un montage construit au Laboratoire de la Faculté des Sciences de Tunis. L'ensemble du dispositif a été décrit dans des travaux antérieurs [3–5]. Il a été réétalonné en température en utilisant des nitrates de haute pureté (nitrate de potassium et nitrate de sodium). Les résultats de l'étalonnage sont reproductibles à un degré près. L'erreur absolue sur les mesures est alors prise égale à  $\pm 1^\circ\text{C}$  [3–5]. Le calorimètre différentiel utilisé est un DSC-7 (Perkin Elmer) étalonné en utilisant de l'indium et de l'étain ultrapurs.

Un premier appareil de rayons X, à température ambiante, comportant une anode en cuivre ( $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ ), a été utilisé pour obtenir les diffractogrammes du nitrate de rubidium, de l'intermédiaire  $\text{Ag}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{NO}_3$  et de quelques mélanges de nitrates de rubidium et d'argent. L'intervalle de  $\theta$  exploité à cette température s'étend de  $5$  à  $40^\circ$ .

L'analyse par diffraction des rayons X à température variable a été effectuée au moyen d'un deuxième appareil. Ce dernier est constitué d'une chambre Anton–Paar HTK10 haute température montée sur un goniomètre du type Philips PW 1050/20. Cette chambre est soumise à un balayage d'hélium. Le rayonnement utilisé est  $\text{K}\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$ ). Le domaine de  $\theta$  exploré dans ce cas se situe entre  $5$  et  $25^\circ$ .

Les mélanges étudiés ont été préparés à partir des nitrates d'argent et de rubidium (Aldrich) de pureté 99,99%. Lors de la préparation et de l'homogénéisation de ces mélanges par fusions répétées, nous avons veillé à éviter toute surchauffe qui risque de provoquer la décomposition des nitrates.

## Résultats et discussion

Le composé AgNO<sub>3</sub> présente une transition polymorphique à la température de 160°C, sa température de fusion est à 208°C. Le nitrate de rubidium solide existe sous quatre formes polymorphiques. Les transitions de phases correspondants sont aux températures respectives de 164, 227 et 282°C. Sa température de fusion est à 310°C. Ces valeurs, déterminées à ±1°C, se situent dans la gamme des résultats publiés antérieurement [6–9] (Tableau 2) et sont en accord avec les résultats publiés récemment [10–12].

**Tableau 2** Températures de transition et de fusion de RbNO<sub>3</sub> et de AgNO<sub>3</sub>

MNO <sub>3</sub>	$T_{tr1}/$	$T_{tr2}/$	$T_{tr3}/$	$T_{fus}/$	Réf.
	°C				
RbNO <sub>3</sub>	164	227	282	310	Présent travail
	164	219	291	314	[6]
	164	219	291	315	[7]
	160	228	281	310	[8]
	–	–	–	316	[9]
AgNO <sub>3</sub>	160	–	–	208	Présent travail
	–	–	–	210	[10]
	160	–	–	210	[11]
	160	–	–	211	[12]

L'exploitation des courbes d'analyse thermique obtenues pour des mélanges riches en AgNO<sub>3</sub> a permis d'une part de mettre en évidence la présence de deux paliers invariants. Le premier est situé à 164°C et correspond à une réaction péritectique induite par la transition de phase du nitrate d'argent, ceci nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide dans les phases  $\alpha$ -AgNO<sub>3</sub> et  $\beta$ -AgNO<sub>3</sub>. Le second palier se situe à une température de 128°C et correspond à une réaction eutectique mettant en jeu les phases  $\alpha$ -AgNO<sub>3</sub> et le composé intermédiaire  $I_1$  (Ag<sub>0,5</sub>Rb<sub>0,5</sub>NO<sub>3</sub>) qui donne lieu à une fusion congruente à la température 138°C. La composition du point eutectique correspondant a été déterminée en traçant le diagramme de Tammann à partir des courbes d'analyse thermique obtenues par DSC. Elle est de 36 mol% de RbNO<sub>3</sub>.

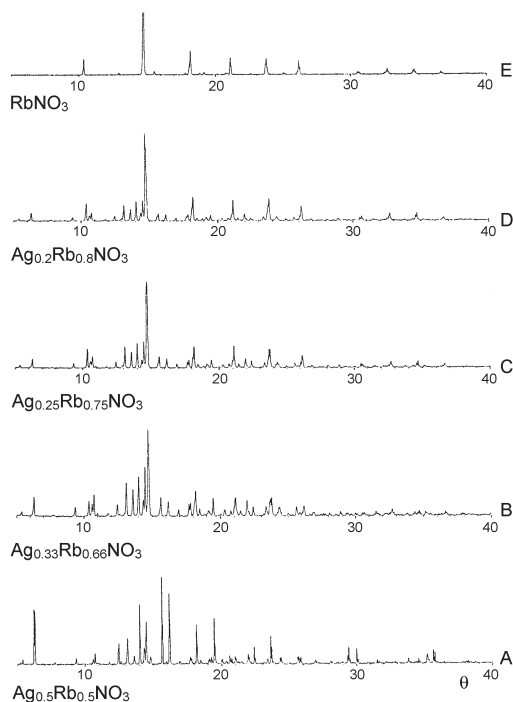
Du côté riche en RbNO<sub>3</sub>, l'ensemble des points obtenus montre la présence de plusieurs paliers d'invariance. Trois d'entre eux, situés respectivement aux températures 164, 222 et 282°C, sont attribuables sans ambiguïté aux transitions de phases du nitrate de rubidium. La réaction à 164°C est identique à celle observée pour le composé pur, ce qui permet de déduire que l'étendue de la solution solide  $\alpha$ -RbNO<sub>3</sub> est négligeable. Il en est de même pour la transition  $\gamma$ -RbNO<sub>3</sub>/ $\delta$ -RbNO<sub>3</sub> et la solution solide dans la phase  $\delta$ -RbNO<sub>3</sub>. Par contre, en ce qui concerne l'invariant à 222°C, la différence de température est significative (5°C). Ceci permet de déduire que l'étendue de la solution solide  $\gamma$ -RbNO<sub>3</sub> n'est pas négligeable et qu'elle entraîne l'existence d'une réaction métatectique.

La détermination, sans ambiguïté, des invariants relatifs aux autres paliers situés à 131, 135 et 141°C, a nécessité une étude complémentaire aux rayons X à différentes températures.

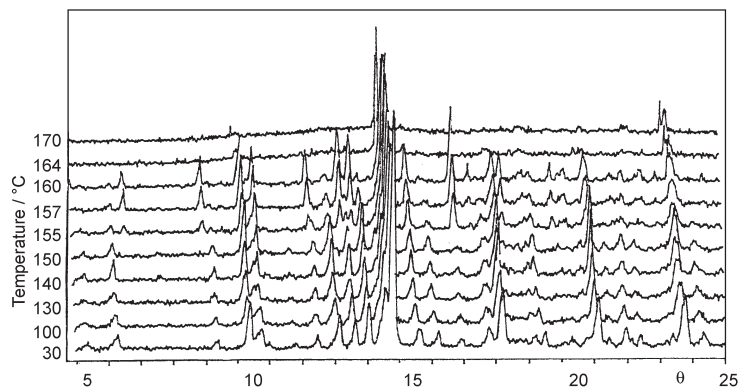
La figure 1 montre les diagrammes de diffraction de rayons X réalisés sur poudre (porte-échantillon en verre) à température ambiante pour des mélanges de composition comprise entre 50 et 100 mol% de  $\text{RbNO}_3$ . Les diffractogrammes (B, C, D) ne font apparaître que les raies de  $\text{RbNO}_3$  et de  $\text{Ag}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{NO}_3$ . Les positions de ces raies sont en accord avec les résultats de la littérature [7, 13]. Par conséquent, le composé intermédiaire  $I_2$ , signalé dans la littérature, n'est pas thermodynamiquement stable à température ambiante, contrairement à ce qui était mentionné [1, 2].

L'étude de l'évolution des phases des mélanges de nitrates d'argent et de rubidium au cours du chauffage a été réalisée sur un porte-échantillon en platine. Cette étude a montré à  $138^\circ\text{C}$ , température repérée sur l'appareil des rayons X, la présence d'une nouvelle phase. Mais les raies caractérisant cette phase sont entassées à cause de la présence de la raie très intense à  $\theta=19,8^\circ$ . Cette raie correspond à la raie (111) du platine soit  $d_{111}=0,274 \text{ \AA}$  et éventuellement à la superposition de cette dernière avec une raie des échantillons étudiés. Afin d'améliorer les intensités des pics des diffractogrammes des rayons X relatifs aux mélanges des nitrates d'argent et de rubidium et d'attribuer sans équivoque la raie à  $\theta=19,8^\circ$ , nous avons recouvert le porte-échantillon en platine par une feuille à base d'aluminium et d'épaisseur négligeable mais suffisante pour empêcher la diffraction du platine.

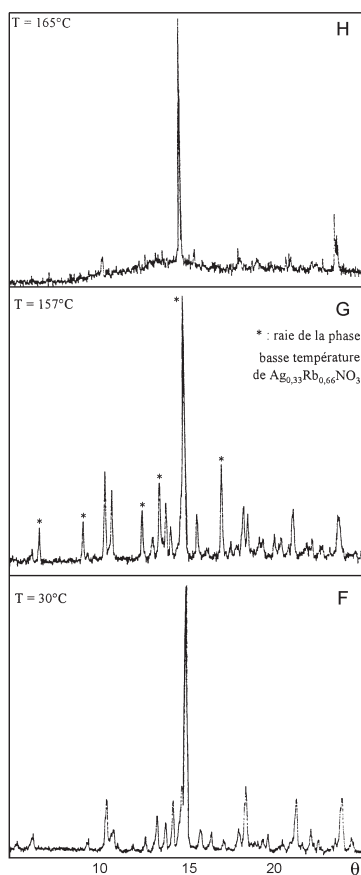
En effet, une manipulation à blanc a été réalisée et aucune raie n'a été détectée. D'autre part, les diffractogrammes relatifs au mélange à 80 mol% de  $\text{RbNO}_3$ , réalisés



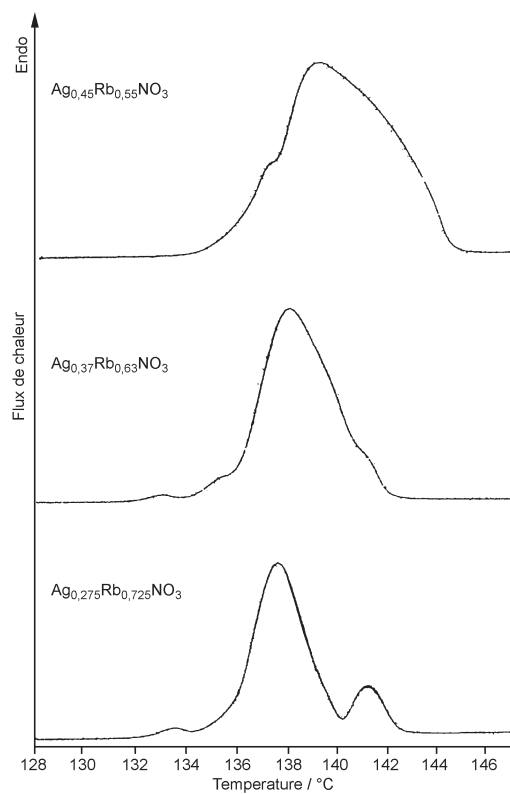
**Fig. 1** Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à température ambiante des mélanges  $\text{Ag}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NO}_3$ ;  $0 < x < 0,5$



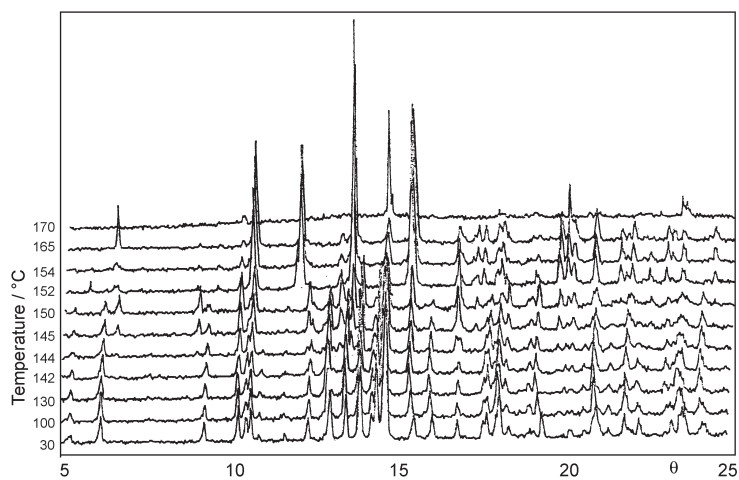
**Fig. 2** Diagrammes de diffraction des rayons X à température variable du mélange  $\text{Ag}_{0.20}\text{Rb}_{0.80}\text{NO}_3$  (porte-échantillon : platine recouvert de papier aluminium)



**Fig. 3** Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange  $\text{Ag}_{0.20}\text{Rb}_{0.80}\text{NO}_3$  à  $T/^\circ\text{C}$  (porte-échantillon : platine recouvert de papier aluminium)

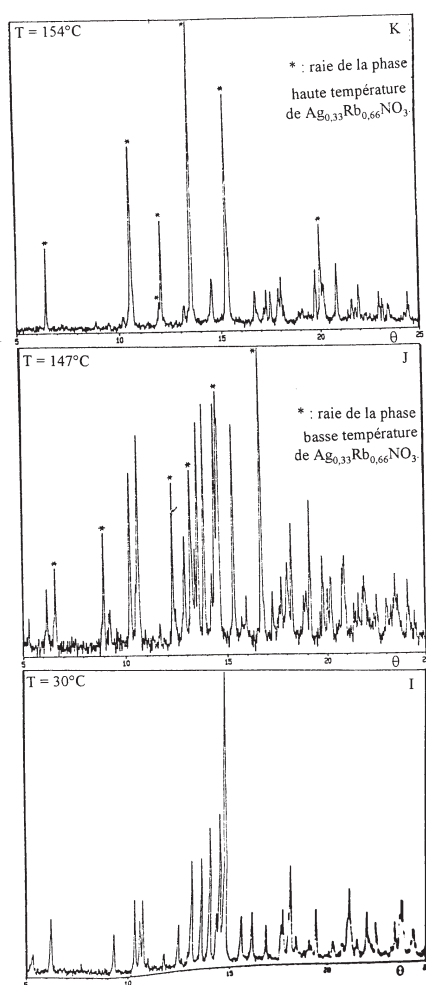


**Fig. 4** Analyse calorimétrique par DSC des mélanges  $\text{Ag}_x\text{Rb}_{1-x}\text{NO}_3$   $0,275 \leq x \leq 0,45$



**Fig. 5** Diagrammes de diffraction des rayons X à température variable du mélange  $\text{Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3$  (porte-échantillon : platine recouvert de papier aluminium)

à différentes températures et représentés sur la figure 2, ne montrent pas de raie à  $\theta=19,8^\circ$ . La raie observée pour  $\theta=19,8^\circ$ , sur les diffractogrammes des rayons X réalisés à  $138^\circ\text{C}$ , sur un porte-échantillon en platine ne peut donc en aucun cas caractériser l'un des composés du système binaire étudié. De plus, ces diffractogrammes relatifs au mélange à 80 mol% de  $\text{RbNO}_3$  montrent la présence d'une nouvelle phase à la température de  $140^\circ\text{C}$  repérée à l'aide de l'appareillage de diffraction X. En raison de la dissemblance des dispositifs, les températures repérées sur l'appareil de diffraction de rayons X ne coïncident pas avec celles mesurées en analyse thermique. Sur les figures 2, 3, 5 et 6, elles sont données à titre indicatif. Nous avons sélectionné et représenté quelques diffractogrammes de la figure 2 sur la figure 3. La nouvelle phase  $I_2$  est caractérisée par les raies à  $\theta=6,60$  ;  $8,99$  ;  $12,27$  ;



**Fig. 6** Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange  $\text{Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3$  à  $T/^\circ\text{C}$  77, 30, 147 et  $154^\circ\text{C}$  (porte-échantillon : platine recouvert de papier aluminium)

13,20 ; 14,57 et 16,72°. Le palier obtenu par analyse thermique à 131°C est alors relatif à la formation du composé intermédiaire  $I_2$  et s'étend entre 50 et 100 mol% de  $\text{RbNO}_3$ . Cette nouvelle phase de  $I_2$  disparaît au delà de la température 141°C et les diffractogrammes obtenus alors ne montrent que les raies de  $\text{RbNO}_3$ . Le composé intermédiaire  $I_2$  se décompose en donnant  $\alpha\text{-RbNO}_3$  et un liquide (fig. 3 : diffractogramme H).

Afin de déterminer la composition de  $I_2$ , nous avons tracé le diagramme de Tammann avec l'ensemble des points obtenus par DSC et appartenant au palier situé à 131°C. La composition du point extremum et correspondant à celle de  $I_2$  est de 66,66 mol% de  $\text{RbNO}_3$ . Le palier obtenu par analyse thermique à 141°C correspond donc à la décomposition de ce composé intermédiaire qui engendre alors une réaction péritectique. Le palier situé à 135°C s'étend de part et d'autre de la composition de  $I_2$  ; de ce fait il ne peut correspondre à une transformation eutectique faisant intervenir ce dernier.

Pour expliquer le minimum qui apparaît sur le liquidus entre 50 et 66,66 mol% de  $\text{RbNO}_3$ , nous avons repris l'analyse de quelques mélanges de nitrates d'argent et de rubidium par DSC en utilisant une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . L'examen des résultats de la figure 4 montre qu'en dessous de  $150^\circ\text{C}$  le mélange à 55 mol% de  $\text{RbNO}_3$  donne lieu à deux accidents thermiques dont le premier est étalé en température. Par contre le mélange à 63 mol% en  $\text{RbNO}_3$  présente quatre accidents

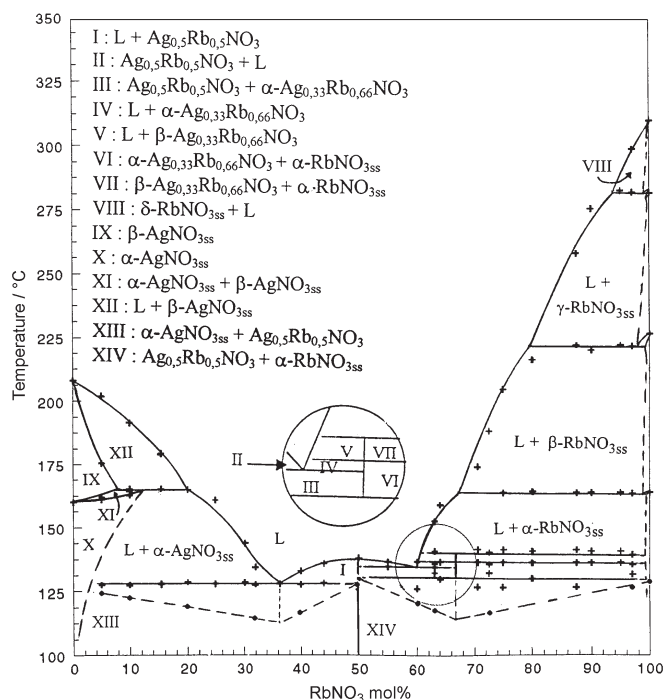


Fig. 7 Diagramme de phases du système binaire  $\text{AgNO}_3\text{-RbNO}_3$



alors que celui à 72,5 mol% n'en présente que trois. Ces résultats font que le palier eutectique est situé entre 131 et 135°C. Cette dernière température peut être attribuée à une transition de phase du composé intermédiaire  $I_2$  qui ne présente pas de solution solide notable. De ce fait, il n'est pas possible d'observer des différences de températures de part et d'autre de ce composé. On peut considérer que la réaction de transformation de  $I_2$  haute température (hT) en  $I_2$  basse température (bT) est dégénérée. Elle est indiquée au avec le symbole (d).

**Tableau 3** Distances interréticulaires et intensités relatives des raies des deux phases de  $I_2$

$I_2$ (bT)			$I_2$ (hT)		
$\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	$I/I_0/\%$	$\theta/^\circ$	$d/\text{\AA}$	$I/I_0/\%$
6,60	6,712	28,2	6,46	6,846	31,3
8,99	4,926	39,9	10,55	4,207	68,3
12,27	3,624	55,8	11,85	3,751	11,3
13,20	3,373	60,1	11,97	3,714	40,8
14,57	3,062	85,9	13,52	3,295	100
16,72	2,677	100	15,26	2,927	87,3
–	–	–	19,96	2,256	38,7

**Tableau 4** Températures des réactions ayant lieu dans le système binaire AgNO<sub>3</sub>-RbNO<sub>3</sub>

$T/^\circ\text{C}$	Réaction
282	$\delta\text{-RbNO}_{3\text{SS}} \leftrightarrow \gamma\text{-RbNO}_{3\text{SS}}$
222	$\gamma\text{-RbNO}_{3\text{SS}} \leftrightarrow \beta\text{-RbNO}_{3\text{SS}} + \text{L}$
164	$\beta\text{-RbNO}_{3\text{SS}} \leftrightarrow \alpha\text{-RbNO}_{3\text{SS}}$
164	$\beta\text{-AgNO}_{3\text{SS}} + \text{L} \leftrightarrow \alpha\text{-AgNO}_{3\text{SS}}$
141	$\alpha\text{-RbNO}_{3\text{SS}} + \text{L} \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3$
135	$\beta\text{-Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3$ (d)
134	$\text{L} \leftrightarrow \alpha\text{-Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3 + \text{Ag}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{NO}_3$
131	$\alpha\text{-Ag}_{0,33}\text{Rb}_{0,66}\text{NO}_3 \leftrightarrow \text{Ag}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{NO}_3 + \alpha\text{-RbNO}_{3\text{SS}}$
128	$\text{L} \leftrightarrow \alpha\text{-AgNO}_{3\text{SS}} + \text{Ag}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{NO}_3$

Afin de déceler la forme haute température de  $I_2$ , nous avons doublé, avant l'enregistrement des diagrammes des rayons X, le temps de recuit des mélanges (de 30 à 60 min) à des températures comprises entre 130 et 150°C. Nous avons alors réussi à détecter cette phase uniquement pour le mélange à 66,66 mol% de RbNO<sub>3</sub>. Les raies caractéristiques de cette phase apparaissent pour des valeurs de  $\theta$  situées en-

tre  $6,46$  et  $19,96^\circ$  (figures 5 et 6). Le tableau 3 rassemble les valeurs de ces angles  $\theta$ , des distances interréticulaires et celles des intensités relatives des phases haute et basse température de  $I_2$ .

L'ensemble des résultats a permis finalement de tracer le diagramme de phases binaire du système  $\text{AgNO}_3\text{-RbNO}_3$  représenté sur la figure 7. Les réactions ayant lieu dans le système étudié sont indiquées dans le tableau 4. D'autre part, ce système montre l'existence d'une solution solide de faible étendue du côté riche en  $\text{RbNO}_3$  et d'une deuxième solution solide du côté de  $\text{AgNO}_3$  s'étendant jusqu'à 12 mol% de  $\text{RbNO}_3$ .

## Conclusion

Le présent travail, nous a permis de retracer le diagramme de phases binaire du système  $\text{AgNO}_3\text{-RbNO}_3$ , de confirmer la présence du composé intermédiaire équimolaire signalé dans la littérature et de préciser pour le deuxième composé intermédiaire sa composition ainsi que son domaine d'existence en température. Ce deuxième composé intermédiaire, de composition 66,66 mol% de  $\text{RbNO}_3$ , n'est stable qu'entre  $131$  et  $141^\circ\text{C}$  et présente une transition de phases qui se manifeste au voisinage de  $135^\circ\text{C}$  et qui n'a pas été signalée auparavant. Les angles  $\theta$  des raies caractérisant les phases basse et haute température de ce composé ont été déterminés. D'autre part, nous avons montré l'existence d'une solution solide de faible étendue du côté riche en  $\text{RbNO}_3$  et d'une deuxième solution solide du côté de  $\text{AgNO}_3$  s'étendant jusqu'à 12 mol% de  $\text{RbNO}_3$ .

\* \* \*

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la Coopération Universitaire Franco-Tunisienne. Les auteurs remercient le Comité Mixte Tuniso-Français (CMCU) pour l'aide apportée pour la réalisation de ce travail.

## Références

- 1 A. P. Palkin, J. Russ. Phys. Chem. Ges., 58 (1926) 1334.
- 2 P. I. Protzenko and L. M. Kiparenko, J. Gen. Chem. USSR, 25 (1955) 417.
- 3 H. Zamali and M. Jemal, J. Thermal Anal., 41 (1994) 1091.
- 4 H. Zamali and M. Jemal, J. Phase Equilibria, 16 (1995) 235.
- 5 M. Hichri, H. Zamali and M. Jemal, J. Therm. Anal. Cal., 60 (2000) 453.
- 6 V. E. Plyushchev, I. B. Markina and L. P. Shklover, Zur. Neorg. Khimii, 1 (1956) 1613.
- 7 R. N. Brown and A. C. Laren, Acta Cryst., 15 (1962) 974.
- 8 A. Mustajoki, Acad. Sci. Fenn., Ser. A, 6 (1958) 9.
- 9 O. J. Kleppa and F. G. McCarty, J. Chem. Eng. Data, 8 (1963) 331.
- 10 G. J. Janz, D. W. James and J. Goodkin, J. Chem. Phys., 64 (1960) 937.
- 11 V. C. Reinsborough and F. E. W. Wetmore, Aust. J. Chem., 20 (1967) 1.
- 12 H. Zamali, J. Rogez, C. Bergman and J.-C. Mathieu, Thermochim. Acta, 311 (1998) 37.
- 13 ICDD, Fiche ASTM N°36-804 (1985).