

Zur Kenntnis des Systems: Palladium—Quecksilber*.

Von

H. Bittner und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 27. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Im Anschluß an die Untersuchungen der Paare Pd(Pt)—Zn(Cd) stellten wir Palladium-Amalgame in abgeschlossenen Jenaer Glasampullen her¹. Als Ausgangsstoffe wurden mit Äthylen reduziertes Palladiumpulver höchster Reinheit² und doppelt destilliertes Quecksilber benützt. Nach innigem Verreiben des Pd-Pulvers mit dem Quecksilber bemerkt man bereits Amalgamierung; der Brei wurde aber zur besseren Homogenisierung in den erwähnten Ampullen 2 Stdn. lang bei 400° C getempert. Anschließend wurden diese zur Rekristallisation der Pulver während 200 Stdn. auf 100° C gehalten. Die Pd-reicheren Proben (bis 50 At.-% Pd) waren pulverförmig. Die Amalgame haben durchwegs ein graues, metallisches Aussehen. Folgende Zusammensetzungen der Proben kamen zur Untersuchung: 11,2; 17,0; 20,0; 23,0; 26,0; 29,0; 34,8% Pd.

Bei der Konzentration von 11,2% Pd sind die Proben noch sehr teigig, so daß vorerst das Gebiet nach der Hg-Seite unberücksichtigt bleiben muß. Das Röntgenogramm einer derartigen Legierung ist außerordentlich linienreich, zeigt jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit dem einer *H.-R.- γ* -Phase, obwohl die Zusammensetzung etwa Pd(5)Hg(21) entspricht. Dagegen ergibt die Pulveraufnahme der Legierung mit 17,0% Pd einen deutlichen Hinweis, daß eine solche *H.-R.- γ* -Phase besteht. Allerdings ist sie nicht so einfach wie die ganz typischen γ -Phasen aufgebaut. Die Legierung mit 20,0% Pd ist bezüglich ihres Röntgenogramms praktisch identisch mit der vorhergehenden. Heterogenität erkennt man einwandfrei bei dem Amalgam mit 23,0% Pd, dessen Röntgenogramm die Linien

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

¹ Vgl. etwa H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl und H. Bittner, Mh. Chem. **83**, 221 (1952).

² Fa. Dr. Th. Bauer, Wien.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von PdHg (34,8% Pd) mit Cu—K-Strahlung³.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität ber.	Intensität beob.
(001)	43,9	43,6	0,5	sehr schwach
(110)	63,5	64,7	0,8	sehr schwach
(111)	108,2	108,0	15,6	sehr stark
(200)	129,6	129,5	6,7	mittel
(201) }	173,3	{ 172,8	{ 0,7	mittelschwach
(002) }		{ 173,2	{ 2,9	
(112)	237,2	237,9	0,6	sehr schwach
(220)	259,1	258,9	3,4	mittelschwach
(221) }	301,8	{ 302,2	{ 0,5	mittel
(202) }		{ 302,7	{ 6,1	
(310)	323,2	323,7	0,4	sehr schwach
(311)	365,5	367,0	9,7	stark
(003)	—	389,7	0,1	—
(222)	430,4	432,1	4,6	mittel
(113)	452,9	454,4	4,6	mittel
(312)	496,5	496,4	6,7	sehr schwach
(400)	517,4	517,9	2,2	schwach
(203)	—	519,2	0,4	—
(401)	—	562,2	0,4	—
(330)	580,8	582,5	0,2	schwach
(331)	624,3	625,8	4,9	mittelschwach
(420) }	645,3	{ 647,3	{ 5,2	mittelschwach
(223) }		{ 648,6	{ 0,4	
(421) }		{ 690,6	{ 0,9	
(402) }		{ 691,1	{ 5,5	
(004) }	689,3	{ 692,5	{ 1,2	mittel
(313)		713,7	713,4	
(332) }	756,7	{ 755,7	{ 0,5	sehr schwach
(114) }		{ 757,2	{ 0,5	
(422) }	821,1	{ 820,5	{ 18,0	stark
(204) }		{ 822,0	{ 7,4	
(510)	—	841,4	1,0	—
(511)	883,3	884,7	33,3	mittel
(403)	906,6	907,6	1,5	sehr schwach
(224)	952,8	951,4	27,5	mittelschwach
(333)	973,3	972,2	33,5	mittel

der γ -ähnlichen Phase und einer weiteren Kristallart enthält, die wegen einer gewissen Verwandtschaft zu der Phase PtZn_2 ebenfalls ξ -Phase genannt werden soll. Derselbe Befund trifft auch für die Probe mit 26,0% Pd zu. Ein Unterschied besteht nur darin, daß bei der letztgenannten Probe nur wenig von der γ -Phase zu sehen ist.

Die Legierung mit 29,0% Pd zeigt röntgenographisch neben der ξ -Phase

³ Einige ganz schwache Fremdlinien wurden nicht mitaufgenommen.

eine neue, die wiederum eine charakteristische ϑ -Phase (PdHg) mit einer $L1_0$ -Struktur darstellt. Das Röntgenogramm der Probe mit 34,8% Pd gibt schließlich das fast reine Diagramm der ϑ -Phase. Nach diesen vorläufigen Ergebnissen dürften den drei bisher festgestellten Kristallarten im Bereich von 17 bis 35% Pd die Formeln $PdHg_{2.5}$, $PdHg_{1.5}$ und PdHg zukommen.

Die Phase PdHg fügt sich bestens in die Reihe der bereits bekannten $L1_0$ -Typen, wie PdZn und PdCd, ein. Das Röntgenogramm ist in der Tabelle 1 (S. 288) ausgewertet, wobei als berechnete Intensitäten diejenigen von dem annähernd gleichstreuenden PtCd übernommen wurden. Es ergibt sich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Demnach kristallisiert PdHg mit einer tetragonalen Elementarzelle mit:

$$a = 4,27_6 k X \cdot E.$$

$$c = 3,68_5 k X \cdot E \text{ und } c/a = 0,861_3.$$

Das Achsenverhältnis entspricht etwa jenem von PtZn.

Weitere Mitteilungen folgen.