

Dampfdruckmessungen an Amalgamen des Yttriums und Samariums

Von

H. R. Kirchmayr und G. Jangg

Aus den Instituten für angewandte Physik und chemische Technologie
anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1965)

Aus Dampfdruckmessungen an Yttrium- und Samariumamalgam mit Hilfe des modifizierten Isotenisikops konnten die thermodynamischen Daten der Verbindungen YHg_3 , YHg_2 , YHg , SmHg_3 , SmHg_2 und SmHg abgeleitet werden. Die Dampfdruckisothermen erlauben die Aussage, daß im untersuchten Temperaturbereich (etwa $270\text{--}430^\circ\text{C}$) keine weiteren Y-Hg bzw. Sm-Hg -Verbindungen existieren und daß die Homogenitätsbereiche sehr schmal sind.

Yttrium- and Samarium-amalgams have been examined by vapor pressure measurements using a modified isoteniscope. Thermodynamic data have been derived for the compounds YHg_3 , YHg_2 , YHg , SmHg_3 , SmHg_2 and SmHg . From the vapor pressure isotherms one can conclude that no further Y-Hg and Sm-Hg compounds do exist within the temperature range $270\text{--}430^\circ\text{C}$. No extended homogeneous range could be detected for the existing compounds.

Aus Untersuchungen von *Iandelli* und Mitarbeitern¹⁻⁵, *Laube* und *Nowotny*⁶ bzw. *Kirchmayr*^{7, 8} ergab sich, daß die seltenen Erdmetalle

¹ *A. Iandelli* und *R. Ferro*, *Atti accad. naz. Lincei; Rendic.; Classe sci. fis. mat. e nat.* **10**, 48 (1951).

² *A. Iandelli*, *ibid.* **29**, 62 (1960).

³ *G. Bruzzone* und *A. F. Ruggiero*, *ibid.* **33**, 312 (1962).

⁴ *G. L. Olcese*, *ibid.* **35**, 48 (1963).

⁵ *A. Iandelli*, Paper No. 3 F, pp. 3 F in „*Physic. Chem. of Metallic Solut. and Intermetallic Compounds*“, Her Majesty's Stationery Office, London (1959).

⁶ *E. Laube* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **94**, 851 (1963).

⁷ *H. R. Kirchmayr*, *Acta Physica Austr.* **18**, 193 (1964).

⁸ *H. R. Kirchmayr*, *Mh. Chem.* **95**, 1667 (1964).

(*SE*) Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho und Er mit Quecksilber Verbindungen des Typs *SEHg*, *SEHg*₂, *SEHg*₃ und eventuell auch *SEHg*₄ eingehen.

Diese Arbeiten bringen keinerlei Angaben über die Zustandsbereiche dieser Verbindungen und ihre Bildungswärmen. Diese fehlenden Angaben wurden für die Systeme Y—Hg und Sm—Hg durch die unten beschriebenen, eigenen Untersuchungen ergänzt. Zur Bestimmung der thermodynamischen Daten der intermetallischen Verbindungen wurden Dampfdruckmessungen herangezogen, die bei Amalgamen, wegen des hohen Dampfdruckes des Quecksilbers, relativ einfach durchzuführen sind und exakte Werte liefern. Von den verschiedenen Methoden zur Messung des Dampfdruckes wurde wegen ihrer größeren Sicherheit der statischen Methode vor den dynamischen der Vorzug gegeben. Vor allem bei der Untersuchung der Quecksilberverbindungen erweist sich der Vorteil der statischen Messung. Nur diese erlaubt es, die hier sehr langsame Einstellung des Gleichgewichtsdruckes abzuwarten und zu kontrollieren. Als Apparatur wurde das erstmals von *Biltz* und *Meyer*⁹ für Dampfdruckmessungen an Amalgamen herangezogene Isoteniskop in der von *Jangg* und *Steppan*¹⁰ verbesserten Form verwendet, wie es schon mehrfach zur Bestimmung der Zersetzungsdrucke und der Bildungswärmen von Quecksilberverbindungen diente^{10–12}.

1. Herstellung der Amalgame

Die Herstellung der Amalgame des Y und Sm gelang durch direktes Legieren der Partner. Als Ausgangsprodukt standen die *SE* in sehr hoher Reinheit (nuklearreine Qualität) und doppelt destill. Hg (p. a.) zur Verfügung. Jeweils etwa 2 g der *SE* in Form von feinen Spänen wurden mit 100 g Hg zusammen in etwa 15 ml fassende, starkwandige Ampullen aus Pyrex eingeschmolzen und die Atmosphäre vor dem Zuschmelzen durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit hochreinem Argon ersetzt. Die Ampullen wurden dann, zum Schutz vor Zerplatzen, in Stahlrohre, in die etwas Hg eingefüllt war, eingeschweißt und unter Schütteln 24 Stdn. auf 450° C erwärmt. Nach sehr langsamen Abkühlen wurde noch weitere 48 Stdn. bei 200° C (knapp unter der niedrigsten Temperatur bei den Dampfdruckmessungen) getempert, um das Amalgam in den 200° C entsprechenden Gleichgewichtszustand überzuführen. Wegen der geringen Löslichkeit von Y und Sm im Hg stellten die erhaltenen Amalgame bei Normaltemp. Suspensionen der *SE*—Hg-Verbindungen in an Metall gesättigtem Hg dar. Bei Normaltemp. wurde schließlich in einer mit N₂ gefüllten glove-box die Hauptmenge des freien Hg abgepreßt und ein butterartiges Amalgam mit einem Gehalt von etwa 1,5—1,7% *SE* erhalten, das in das Isoteniskop eingesetzt wurde.

⁹ W. Biltz und F. Meyer, Z. anorg. allgem. Chem. **176**, 23 (1928).

¹⁰ G. Jangg und F. Steppan, Z. Metallkde. **56**, 172 (1965).

¹¹ G. Jangg und W. Gröll, Z. Metallkde. **56**, 232 (1965).

¹² G. Jangg, Metall, im Druck.

2. Das Isoteniskop

Die verwendete Apparatur entsprach in allen Teilen der von *Jangg* und *Steppan*¹⁰ angegebenen: Die Messung des Dampfdruckes geschieht im Prinzip dadurch, daß der Dampfdruck über dem Amalgam durch einen entsprechenden Gegendruck genau kompensiert und dieser an einem Quecksilbermanometer (Meßmanometer) abgelesen wird. Dazu wird das Amalgam in ein kleines Glaskölbchen gefüllt, das an einen Schenkel eines kurzschenkeligen Manometers angeschmolzen ist. An den anderen Schenkel wird der Kompensationsdruck so angelegt, daß die in diesem Beobachtungsmanometer befindliche Manometerflüssigkeit (geschmolzenes Gemisch von KNO_3 und NaNO_3 der eutektischen Zusammensetzung) gerade Gleichgewicht anzeigt. Die Methode hat den Vorteil, die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes verfolgen und abwarten zu können. Wesentlich ist es, vor der Messung aus dem mit Amalgam gefüllten Kölbchen alles Fremdgas sorgfältig abzupumpen, da sonst der gemessene Druck nicht dem Teildruck des Hg entspricht.

Das Gerät gestattet es außerdem, definierte Mengen Hg vom Amalgam abzudestillieren und dadurch ohne Unterbrechung der Messung die Zusammensetzung des Amalgams zu verändern. Legt man einen geringeren Gegendruck an, als dem jeweiligen Zersetzungsdruck der Verbindung entspricht, so destilliert durch die Salzschmelze im Beobachtungsmanometer Hg ab und kondensiert sich in einem besonderen Auffangkölbchen, aus dem es entleert und ausgewogen werden kann. Das Entleeren geschieht ohne Schwierigkeiten bei Normaltemp., da beim Herausnehmen des Isoteniskops aus dem Thermostaten das Salzgemisch im Manometer erstarrt und einen gasdichten Verschuß des Amalgamkölbchens gewährleistet. Nach dem Wiedereinsetzen kann ohne weitere Maßnahmen die Messung fortgesetzt werden.

Mit Hilfe der beschriebenen Apparatur konnten mit einer Amalgamfüllung sowohl Dampfdruckisothermen über einen weiten Bereich der Zusammensetzung der Amalgame als auch — bei der gewünschten Zusammensetzung — die Dampfdruck/Temperaturkurven aufgenommen werden. Die Temperaturkonstanz während der Messung war durch Verwendung eines Thermostaten auf $\pm 0,5^\circ \text{C}$ gewährleistet. An Quecksilberthermometern, bei deren Anzeige die Fadenkorrektur berücksichtigt wurde, konnte die Temperatur mit $\pm 1^\circ \text{C}$, der Dampfdruck am Manometer mit ± 1 Torr Genauigkeit abgelesen werden.

3. Meßergebnisse

Für die beiden untersuchten Systeme wurden jeweils zwei vollständige Meßreihen mit verschiedenen Amalgamfüllungen (etwa 25 g Amalgam mit 1,5—1,7% *SE*) durchgeführt. Die unter gleichen Bedingungen gemessenen Dampfdrucke stimmten bei den beiden Meßbereichen sehr gut überein, so daß bei der Wiedergabe der Versuchsergebnisse darauf verzichtet wurde, die Daten der einzelnen Meßreihen getrennt anzugeben.

a) System Y—Hg

Die Dampfdruckisothermen beweisen die Existenz der Verbindungen YHg_3 , YHg_2 und YHg . Aus dem Steilabfall der Dampfdruckisothermen

bei der theoretischen Zusammensetzung der Verbindungen ist weiter zu schließen, daß die Verbindungen sehr schmale Homogenitätsbereiche haben. Hg-ärmere Verbindungen als das YHg scheinen nicht zu existieren. Röntgenaufnahmen des nach den Messungen mit etwa 55 At% Y verbliebenen Amalgams zeigten neben den Linien, die dem YHg zuzuordnen sind, die Linien des Yttriummetalles.

Der Dampfdruck über Yttriumamalgam mit niedrigem Yttriumgehalt, das neben der quecksilberreichsten Yttriumverbindung noch freies Queck-

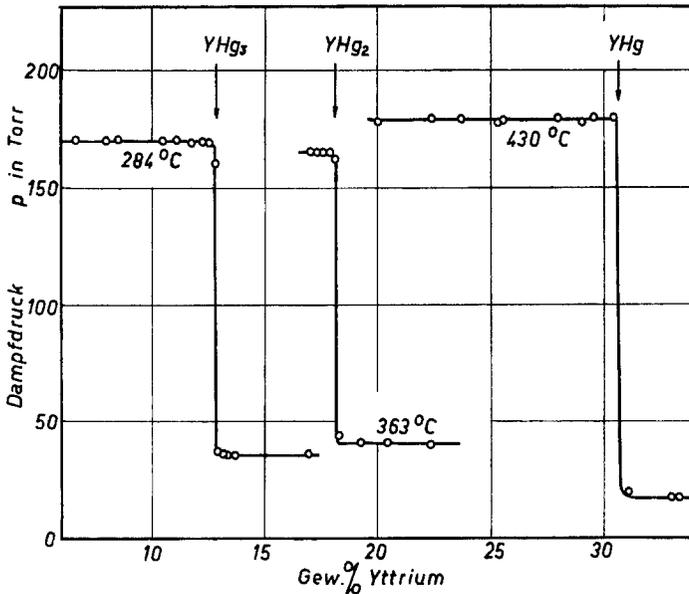


Abb. 1. Dampfdruckisothermen über Yttriumamalgam verschiedener Zusammensetzung

silber enthält, ist um etwa 2 Torr geringer als der Dampfdruck, der dem reinen Quecksilber entspricht.

Diese 2 Torr ergeben sich, in guter Übereinstimmung mit der Erwartung, aus der Tatsache, daß Quecksilber bei der Meßtemperatur etwa 0,5 Gew. % Yttrium löst*.

Aus den aufgenommenen Dampfdruck—Temperaturkurven konnten die thermodynamischen Daten der drei Yttrium—Quecksilberverbindungen errechnet werden. Sie sind zusammen mit denen der Samarium—Quecksilberverbindungen in einer Tabelle zusammengefaßt. Zu den Dampfdruckmessungen ist zu bemerken, daß die Einstellung des Dampfdruckes über allen Yttrium—Quecksilberverbindungen, vor allem jedoch den Hg-ärmeren, sehr langsam verlief und z. T. 2 Tage gewartet werden mußte, bis sich der Druck nicht mehr änderte.

* Geschätzt in Analogie zur bekannten Löslichkeit anderer *SE* in Hg^{13} .

¹³ A. F. Messing und O. C. Dean, USAEC-Rep. ORNL-2871.

Tabelle 1. Thermodynamische Daten der Y—Hg- bzw. Sm—Hg-Verbindungen. Bildung aus den Elementen im Normalzustand

Verbindung	Untersuchter Temp. Bereich, °C	ΔH_f , kcal/Mol	ΔS_f , C2L/Grad. Mol	ΔG_{298} , kcal/Mol
YHg ₃	284—427	- 18,2 ± 1,0	- 7,7 ± 1,5	- 15,9
YHg ₂	363—430	- 19,1 ± 1,0	- 12,5 ± 1,5	- 15,4
YHg	429—505	- 12,8 ± 1,0	- 8,7 ± 1,5	- 10,2
SmHg ₃	276—375	- 10,8 ± 2,0	- 1,6 ± 2,0	- 10,3
SmHg ₂	306—407	- 12,0 ± 2,0	- 5,6 ± 2,0	- 10,3
SmHg	407—430	- 10,9 ± 2,0	- 8,0 ± 2,0	- 8,5

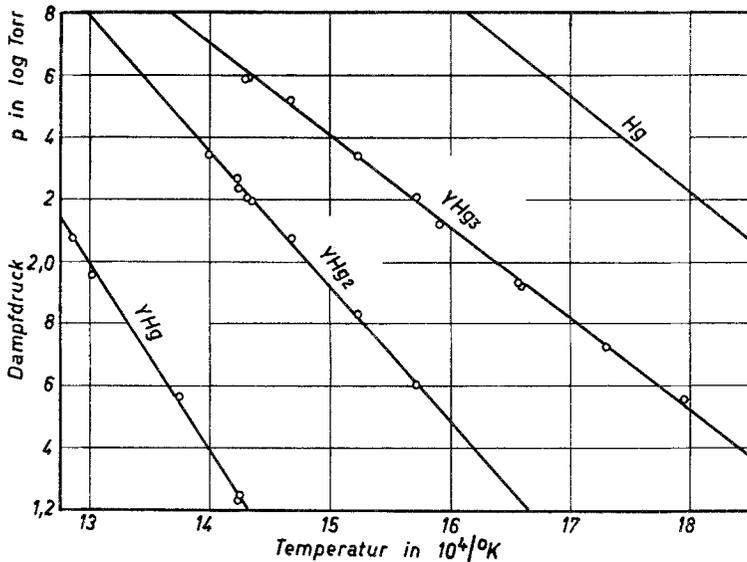


Abb. 2. Abhängigkeit des Zersetzungsdruckes verschiedener Y—Hg-Verbindungen von der Temperatur

YHg₃ gemessen an Amalgamen mit 31,6 bzw. 26,7 At% Y
 YHg₂ " " " " 39,7 bzw. 36,9 At% Y
 YHg " " " " 54,4 bzw. 54,6 At% Y

b) System Sm—Hg

Auch im System Samarium—Quecksilber läßt sich die Existenz der Verbindungen SmHg₃, SmHg₂ und SmHg aus den Dampfdruckisothermen ableiten. Wie bei den Y—Hg-Verbindungen scheinen nur sehr enge Homogenitätsbereiche vorzuliegen. SmHg₄⁵ ist bei der Temperatur, bei der die Messungen vorgenommen wurden (275° C), schon zerfallen, so daß es in der Dampfdruckisotherme nicht aufscheint. Wie bei Y—Hg ist auch bei Sm—Hg die Existenz von Hg-ärmeren Verbindungen als SmHg auf Grund von Röntgenbefunden auszuschließen.

Die Gleichgewichtsdrucke stellten sich bei den Sm—Hg-Verbindungen z. T. noch langsamer ein als bei den Y—Hg-Verbindungen. Dies erklärt

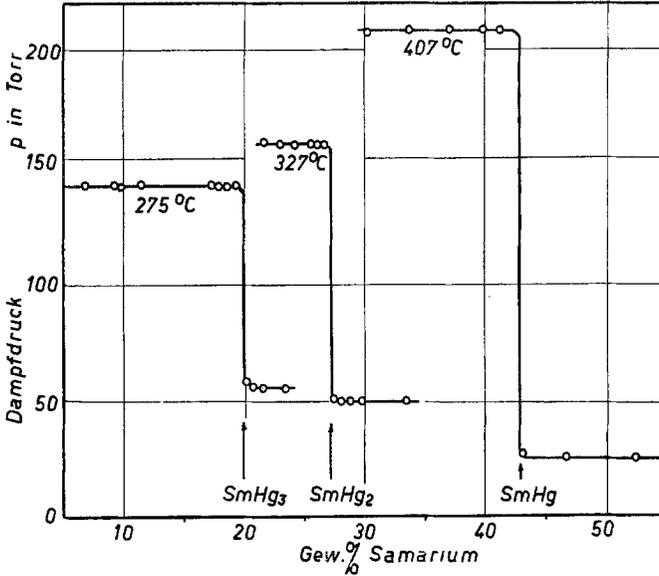


Abb. 3. Dampfdruckisothermen über Sm-Amalgam verschiedener Zusammensetzung

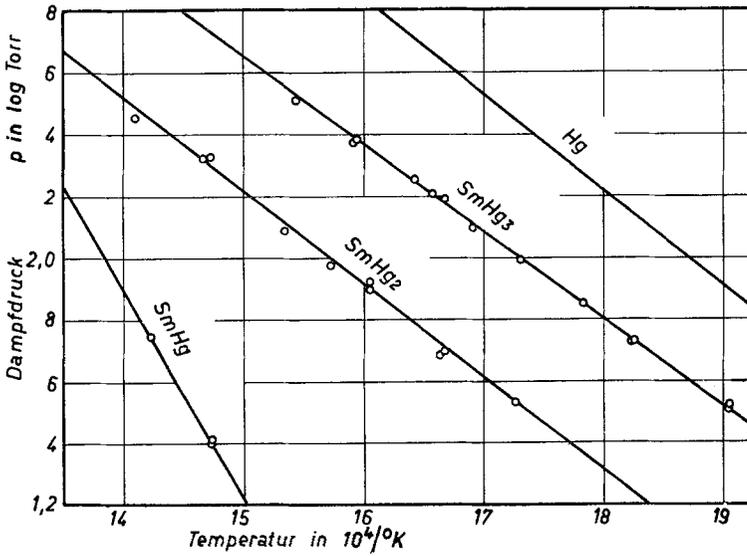


Abb. 4. Abhängigkeit des Zersetzungsdruckes der verschiedenen Sm—Hg-Verbindungen von der Temperatur

SmHg ₃	gemessen an Amalgam mit	29,0 bzw. 26,8 At% Sm
SmHg ₂	" "	" " 36,4 bzw. 40,5 At% Sm
SmHg	" "	" " 59,6 At% Sm

die etwas größere Streuung der Meßwerte bei den Messungen an Sm-Amalgam im Vergleich zu denen an Y-Amalgam. Aus dem gleichen Grund konnten für die Dampfdruckkurve von SmHg nur 3 Werte gewonnen werden. Vor der Einstellung des Enddruckes für einen vierten Wert war das Amalgamkölbehen durch Entglasung zerstört worden.

Auch bei Samariumamalgam, enthaltend freies Quecksilber, wird, bedingt durch die Löslichkeit des Samariums in Quecksilber¹¹, eine Dampfdruckerniedrigung gegenüber reinem Quecksilber von etwa 2 Torr beobachtet.

4. Thermodynamische Daten der Y- bzw. Sm—Hg-Verbindungen

Aus der Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsdrucke für die einzelnen Y- und Sm—Hg-Verbindungen wurden auf übliche Weise die thermodynamischen Daten errechnet. Aus der Neigung der Dampfdruck—Temperaturkurve errechnet sich ΔH , aus der relativen Dampfdruckerniedrigung durch die Verbindungsbildung ΔG_T und aus beiden Werten ΔS . ΔH und ΔS sind im untersuchten Temperaturbereich weitgehend temperaturunabhängig. Da auch die $\log p - 1/T$ -Beziehung für Quecksilber bis zu sehr tiefen Temperaturen geradlinig ist, scheint es zulässig, aus den bei höheren Temperaturen gemessenen Werten ΔG_{298} zu extrapolieren. Bei den Rechnungen wurde die Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers durch das Lösen von Yttrium bzw. Samarium wegen des geringfügigen Einflusses nicht berücksichtigt.

Herrn *G. Kornfeld* danken wir für seine experimentelle Mitarbeit.