

# Beitrag zum System Quecksilber—Thorium

Von

**P. Ettmayer**

Aus dem Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe  
an der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 8. Oktober 1964)

Messungen des Quecksilberdampfdruckes über Quecksilber—Thoriumlegierungen verschiedener Zusammensetzung, durchgeführt von *Jangg* und *Steppan*<sup>1</sup>, lassen die Existenz von drei intermetallischen Verbindungen  $\text{ThHg}_3$ ,  $\text{ThHg}_2$  und  $\text{ThHg}$  erkennen. Die Dampfdruckisothermen zeigen nämlich bei Zusammensetzungen von 25 At% Th, 33 At% Th und 50 At% Th scharf ausgeprägte Unstetigkeitsstellen. Destilliert man also Quecksilber unter ständiger Dampfdruckkontrolle aus einer quecksilberreichen Legierung ab, dann gelingt es, die reine Verbindung zu erhalten, wenn man im Augenblick des Steilabfalls des Dampfdrucks die Destillation unterbricht. Dieser Arbeitstechnik kommen bei der Untersuchung von Zweistoffsystemen gegenüber der herkömmlichen Methode, die vom direkten Legieren der Komponenten in vorgegebenen Mengenverhältnissen ausgeht, entscheidende Vorteile zu: bei den Sprungstellen der Dampfdruckisothermen erhält man reine homogene Phasen, die Zusammensetzung dieser Phasen kann also mit einer Genauigkeit bestimmt werden, die nach anderen Methoden kaum zu erreichen ist, und der Gleichgewichtszustand ist stets gegeben.

Nach dieser Arbeitstechnik konnten die Phasen  $\text{ThHg}_3$ ,  $\text{ThHg}_2$  und  $\text{ThHg}$  dargestellt werden. Die Strukturen von  $\text{ThHg}_3$  und  $\text{ThHg}_2$  wurden aufgeklärt, wichtige Hinweise auf die Struktur von  $\text{ThHg}$  konnten gefunden werden.

Measurements of the pressure of mercury over alloys of mercury with thorium of various compositions, carried out by *Jangg* and *Steppan* indicate the existence of three intermetallic compounds,  $\text{ThHg}_3$ ,  $\text{ThHg}_2$  and  $\text{ThHg}$ . The vapor pressure isotherms show definite inconsistencies at the compositions 25 at% Th, 33 at% Th and 50 at% Th. It is possible to obtain a pure compound by interrupting the pressure controlled destil-

<sup>1</sup> G. *Jangg* und F. *Steppan*, Z. Metallkunde, im Druck.

lation from a mercury-rich alloy at the moment of a sharp drop in the mercury vapor pressure. This technique has decisive advantages in the investigation of two-component systems, if compared with the customary method which alloys predetermined ratios of two components: at the point of sudden transition of the vapor pressure isotherms one obtains a pure and homogeneous phase. Thus, it is possible to determine the composition of this phase with a precision which hardly can be obtained with other methods. In addition, the system remains in a state of equilibrium.

Following this technique,  $\text{ThHg}_3$ ,  $\text{ThHg}_2$  and  $\text{ThHg}$  could be prepared. The structures of  $\text{ThHg}_3$  and  $\text{ThHg}_2$  were elucidated, and important indications of the correct structure of  $\text{ThHg}$  could be obtained.

Im System Quecksilber—Thorium sind bisher Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ThHg}_3$  und  $\text{ThHg}$  beschrieben worden.

Über die Struktur der Verbindungen  $\text{ThHg}_3$  existieren übereinstimmende Angaben von *Baenziger*, *Rundle* und *Snow*<sup>2</sup> sowie von *Domagala*, *Elliott*, *Rostoker*<sup>3</sup>. Diese Autoren schreiben der Verbindung ein hexagonales, dicht gepacktes Gitter mit wahrscheinlich ungeordneter Atomverteilung zu. Die Gitterkonstanten sind:  $a = 3,361 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,905 \text{ \AA}$ .

Die Phase  $\text{ThHg}$  soll nach einer Arbeit von *Domagala*<sup>3</sup> ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Kantenlänge der Elementarzelle  $a = 4,80 \text{ \AA}$  bilden und zwischen 400 und 600°C eutektoid in  $\text{ThHg}_3$  und Th zerfallen. Diese Angaben stützen sich auf röntgenographische Untersuchungen von Präparaten, die auf die übliche Weise durch Legieren der Komponenten mit nachfolgender Temperaturbehandlung zur Gleichgewichtseinstellung gewonnen worden waren. Allerdings gelang es nach Angaben der Autoren in keinem Fall Präparate zu erhalten, deren Beugungsaufnahmen nicht die Anwesenheit von Thoriumoxid erkennen ließen.

Diesen Angaben steht gegenüber, daß durch eine Arbeit von *Jangg* und *Steppan*<sup>1</sup> über Dampfdruckmessungen an Amalgamen im System Quecksilber—Thorium im Bereich von 30 bis 50At% Th allein schon die Existenz von 3 Verbindungen sichergestellt werden konnte. Im Verlauf der Dampfdruckisothermen treten nämlich bei Zusammensetzungen entsprechend  $\text{ThHg}_3$ ,  $\text{ThHg}_2$  und  $\text{ThHg}$  scharf ausgeprägte Unstetigkeitsstellen auf. Da es mit Hilfe dieser Methode offensichtlich möglich ist, in Systemen mit Quecksilber als Komponente alle intermediären Phasen nicht nur aufzufinden, sondern auch rein, homogen und mit genau definierter Zusammensetzung zu erhalten, wurde auch für die eigenen Untersuchungen diese Methode gewählt. Es zeigte sich, daß sich der Gleichge-

<sup>2</sup> N. C. Baenziger, R. E. Rundle und A. J. Snow, Acta Cryst. [Kopenhagen] **9**, 93 (1956).

<sup>3</sup> R. F. Domagala, R. P. Elliott und W. Rostoker, Trans. Met. Soc. AIME **212**, 393 (1958).

wichtszustand auch bei niedrigen Temperaturen rasch einstellt, wobei als ein Kriterium für das Erreichen des Gleichgewichts die Konstanz des Dampfdrucks über längere Zeit angesehen werden kann.

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung der Verbindungen diente ein quecksilberreiches Thoriumamalgam, aus dem das Quecksilber unter ständiger Dampfdruckkontrolle langsam abdestilliert und so die Zusammensetzung des Amalgams allmählich nach der thoriumreichen Seite verschoben wurde. Bei Erreichen einer Unstetigkeitsstelle in der Dampfdruckisotherme wurde die Destillation unterbrochen und die jeweils vorliegende Legierung analysiert und röntgenographisch untersucht.

In den Beugungsdiagrammen konnte in keinem Fall die Anwesenheit von  $\text{ThO}_2$ -Linien festgestellt werden, obwohl auch das für die eigenen Untersuchungen verwendete Thoriummetall nicht frei war von Sauerstoff. Bei der Darstellung von Thoriumamalgam durch Auflösen von Thorium in Quecksilber schwimmt aber das durch Quecksilber nicht benetzte Thoriumoxid auf und kann von der Amalgamoberfläche entfernt werden.

## Durchführung der Versuche

### Darstellung von Thoriumamalgam

Reinstes metallisches Th (Reinheit besser als 99%) wurde mit der 20fachen Gewichtsmenge reinsten bidestillierten Quecksilbers bei  $420^\circ\text{C}$  im zugeschmolzenen Bombenrohr aus schwer schmelzbarem Glas umgesetzt. Das Amalgam wurde von oberflächlichen Verunreinigungen durch Abstreifen mit Filterpapier befreit und durch Filtration unter gereinigtem Argon auf 8—10% Th angereichert.

### Versuchsanordnung

Zur Destillation des Quecksilbers aus dem Amalgam unter ständiger Dampfdruckkontrolle fand die von *Jangg* und *Steppan*<sup>1</sup> für ihre Dampfdruckmessungen angegebene Apparatur Verwendung. Das Gerät besteht aus einem zur Aufnahme des Amalgams bestimmten Gefäß, das über ein kurzes U-Rohrmanometer mit der Quecksilbervorlage, dem Vorratsgefäß für Inertgas, dem Druckmeßgerät und einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip, daß der Quecksilberdampfdruck über dem Amalgam durch einen gleich großen Gegendruck kompensiert wird, wobei Druckgleichheit durch den Stand der Flüssigkeitssäule im U-Rohrmanometer angezeigt wird. Wird der Gegendruck niedriger eingestellt als der Dampfdruck über dem Amalgam, dann destilliert Quecksilber in die Vorlage, die Zusammensetzung des Amalgams kann also kontrolliert und unter ständiger Messung des Dampfdrucks geändert werden. Amalgamgefäß und Manometer befinden sich zur Vermeidung von Quecksilberkondensation auf gleicher Temperatur. Als Badflüssigkeit fanden Nitratschmelzen bis maximal  $500^\circ\text{C}$  Verwendung.

Die Phasen fielen als locker gesinterte, extrem pyrophore Produkte an, die unter gereinigtem Argon zerrieben und in Markröhrchen gefüllt wurden. Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung in *Debye*—

Scherrer-Kameras mit 57,4 mm  $\varnothing$  durchgeführt. Die Zusammensetzung der Produkte folgte aus der Quecksilberbilanz und wurde durch chemische Analyse kontrolliert. Die Übereinstimmung war in allen Fällen sehr gut.

### Ergebnisse

Die Phase  $\text{ThHg}_3$  tritt bei 28 Gew.% = 25 At% Th auf und weist in Übereinstimmung mit Angaben von *Baenziger et al.*<sup>2</sup> und *Domagala et al.*<sup>3</sup> eine dem A 3-Typ verwandte hexagonale Struktur mit den Abmessungen der Elementarzelle  $a = 3,36 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,90 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,46$  auf. Aus der Form der Dampfdruckkurve in der Nähe des Steilabfalls der Dampfdruckisotherme und aus Messungen der Gitterkonstanten an Präparaten, die mit Absicht mit Quecksilberüberschuß bzw. -unterschluß gegenüber der Zusammensetzung  $\text{ThHg}_3$  hergestellt worden waren, kann auf einen sehr geringen Homogenitätsbereich dieser Phase geschlossen werden.

Die oben angegebene Elementarzelle hat nur Platz für 2 Atome. Auf Grund der von *Jangg* und *Steppan*<sup>1</sup> ermittelten hohen freien Bildungsenthalpie  $\Delta G^{298} = -83 \text{ kcal/Mol ThHg}_3$  kann man auf eine geordnete Struktur mit einer entsprechend größeren Elementarzelle der Ordnungphase schließen, obwohl die Ordnung röntgenographisch nicht nachweisbar ist (auch schwer nachzuweisen sein wird).

Diese Annahme wird auch von der Tatsache gestützt, daß eine Reihe von Verbindungen des Quecksilbers mit den Lanthaniden wie etwa  $\text{ScHg}_3$ ,  $\text{YHg}_3$  (*Laube* und *Nowotny*<sup>4</sup>) existiert, für die eine geordnete Struktur vom  $\text{MgCd}_3$ -Typ erwiesen ist.

Eine weitere Sprungstelle in der Dampfdruckisotherme wurde bei 36,5 Gew.% = 33 At% Th beobachtet. Der Phase kommt also die Formel  $\text{ThHg}_2$  zu. Dampfdruckmessungen lassen in Übereinstimmung mit Messungen der Gitterkonstanten an Präparaten verschiedener Zusammensetzung auf einen sehr geringen Homogenitätsbereich schließen.

Das Beugungsdiagramm ließ sich hexagonal mit den Gitterkonstanten  $a = 4,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,49 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,55$  indizieren. Die Röntgengichte beträgt  $13,9 \text{ g/cm}^3$ , die Elementarzelle enthält also zwei Formeleinheiten  $\text{ThHg}_2$ . Die Auslöschungsgesetze mit  $h-k = 3$  (modulus 3),  $l = 2n + 1$  führen auf das charakteristische Raumsystem  $D_{6h}^4$  ( $D_{6h}^6$ ,  $D_{3h}^4$ ,  $C_{6h}^2$ ), in welchem die zweizähligen Punktlagen 2 a) bis 2 d) sowie die vierzähligen 4 e) und 4 f) zur Verfügung stehen. Die Punktlage 4 e) scheidet aus sterischen Gründen aus, ebenso die Kombinationen der Punktlagen 2 a) mit 2 b) sowie 4 f) mit 2 c) oder 2 d). Es verbleiben also drei mögliche Kombinationen:

2 Th in 2 a)	2 Th in 2 b)	2 Th in 2 c)
4 Hg in 4 f)	4 Hg in 4 f)	2 Hg in 2 a)
		2 Hg in 2 d)

<sup>4</sup> *E. Laube* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **94**, 851 (1963).

Die beste Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Intensitäten ergab die Kombination der Punktlagen 2 b) mit 4 f), das bedeutet:

$$2 \text{ Th in } 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4};$$

$$4 \text{ Hg in } \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z;$$

Aus sterischen Gründen ist für  $z$  ein Wert zwischen 0,00 und 0,10 zu erwarten; tatsächlich ergab sich die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten für einen Wert  $z = 0,04 \pm 0,01$ . Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Beugungslinien und ihrer Intensitäten.

Tabelle 1. Pulveraufnahme von  $\text{ThHg}_2$  Cu-K $\alpha$ -Strahlung

Index	Netzebenenabstand, (Å)		Intensität		
	gef.	ber.	gef.	ber.	
010	—	4,180	—	1,1	
011}	3,68	3,742	ss	{ 28,6	
002}		3,642			{ 10,6
012	2,79	2,785	st	446	
110	2,39	2,410	st	413	
013	2,13	2,141	m	115	
020	—	2,088	—	0,6	
112}	2,01	2,025	ss	{ 28,6	
021}		2,021			{ 13,5
004	1,87	1,872	s	50,8	
022	1,81	1,823	mst	258	
014	—	1,708	—	18,6	
023	1,60	1,601	s	73	
120	—	1,578	—	0,8	
121	—	1,544	—	19,9	
114	1,47	1,478	mst	226	
122	1,45	1,454	st	362	
015}	1,38	1,408	mst	{ 119	
024}		1,394			{ 13,5
030}		1,392			{ 210
123	1,33	1,333	m	117	
032	—	1,305	—	16,2	
006	—	1,245	—	6,2	
025	1,21	1,217	m	97	
124}	1,20	1,206	mst	{ 23,3	
220}		1,204			{ 174
016	1,19	1,193	s	50	
130	—	1,158	—	0,4	
222	—	1,147	—	13,7	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Index	Netzebenenabstand, (Å)		Intensität	
	gef.	ber.	gef.	ber.
131	—	1,144	—	13,6
034	1,11	1,116	mst	165
132	1,10	1,106	st	{ 274 35
116		1,106		
125	1,08	1,086	mst	185
026	1,07	1,070	s	49
133	1,05	1,150	m	{ 96 0,2
040		1,044		
017	1,03	1,036	m	{ 100 6,6
041		1,034		
224	1,01	1,013	mst	168
402	1,00	1,005	m	143
134	—	0,985	—	24,2
126	0,978	0,978	m	105
043	0,960	0,963	s	54
230	—	0,958	—	0,6
231	0,950	0,950	m	{ 14,2 115
027		0,952		
008	—	0,937	—	0,3
232	0,952	0,927	st	{ 314 35
036		0,927		
135	0,913	0,916	st	{ 236 103
018		0,913		
044	0,908	0,911	st	{ 14,8 405
140		0,911		
233	0,894	0,894	m	141
127	0,884	0,885	mst	{ 287 43
142		0,885		
118	—	0,873	—	2,3
226	0,865	0,866	s	59
045	0,854	0,856	mst	{ 108 138 40
028		0,855		
234		0,853		
136	0,847	0,848	m	182
050	—	0,835	—	2,8

Wie aus Tab. 2, die die interatomaren Abstände der Gitterbausteine enthält, deutlich hervorgeht, erfahren die Atomradien sowohl des Thoriums als auch des Quecksilbers eine Kontraktion, die sich beim Quecksilber allerdings stärker auswirkt als beim Thorium.

Tabelle 2. Interatomare Abstände der Gitterbausteine

Th—Th	$3,74 \pm 0,01 \text{ \AA}$
Hg—Hg	$2,83 \pm 0,01 \text{ \AA}$
Th—Hg <sup>I</sup>	$3,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$
Th—Hg <sup>II</sup>	$3,53 \pm 0,02 \text{ \AA}$

## Diskussion

Die Struktur von  $\text{ThHg}_2$  ist eng verwandt mit dem  $\text{AlB}_2$ -Typ (C 32). Durch den im Fall von  $\text{ThHg}_2$  von Null nur wenig verschiedenen freien Parameter  $z$  erscheinen im Gegensatz zum  $\text{AlB}_2$ -Typ die Hg-Netze senkrecht zur  $c$ -Achse leicht gewellt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den von *Iandelli* und *Ferro*<sup>5</sup> untersuchten Verbindungen  $\text{LaCd}_2$  und  $\text{CeCd}_2$  vor. Diese Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $D_{3d}^3$  mit dem freien Parameter  $z = 0,42$  ( $z = 0,50$  ergibt den  $\text{AlB}$ -Typ) und 3 Atomen in der Elementarzelle. Die Struktur unterscheidet sich von der des  $\text{ThHg}_2$  nur dadurch, daß im Falle von  $\text{LaCd}_2$  die in Richtung der  $c$ -Achse benachbarten Cd-Netze in gleichem Sinn gewellt sind, im Falle von  $\text{ThHg}_2$  die entsprechenden Hg-Netze jedoch im Gegensinn.

Die Verwandtschaft zum  $\text{AlB}_2$ -Typ wird auch offenbar in einer Reihe von Verbindungen des Thoriums mit  $B$ -Metallen wie etwa  $\text{ThZn}_2$ ,  $\text{ThCd}_2$ ,  $\text{ThCu}_2$  etc., die alle im  $\text{AlB}_2$ -Typ kristallisieren (*Allan Brown*<sup>6</sup>). Auch zahlreichen Verbindungen des Quecksilbers mit den Lanthaniden kommt diese Struktur zu.

Die Phase  $\text{ThHg}$  tritt bei 53,5 Gew. % Th = 50 At % Th auf und besitzt wie die anderen Verbindungen nur geringen Homogenitätsbereich. Entgegen den Angaben von *Domagala* et al.<sup>3</sup> ist diese Phase auch unterhalb 400°C beständig; ein eutektoider Zerfall konnte nicht beobachtet werden.

*Debye—Scherrer*-Aufnahmen lieferten ein sehr linienreiches Diagramm, das bisher nicht eindeutig indiziert werden konnte. In keinem Fall traten in den Beugungsdiagrammen die von *Domagala* angeführten Beugungslinien eines kubischen Gitters mit der Gitterkonstante 4,80 Å auf.

<sup>5</sup> *A. Iandelli* und *R. Ferro*, Gazz. Chim. Ital. **84**, 463 (1954).

<sup>6</sup> *Allan Brown*, Acta Cryst. **14**, 860 (1961).