

Quecksilber—Halogensysteme, 1. Mitt. *:

Das System Quecksilber—Brom

Von

Rosemarie Dworsky und Kurt L. Komarek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. April 1970)

Das System Hg—Br₂ wurde durch thermische Analyse und visuelle Beobachtung untersucht. Bei normalem Druck wurde keine Löslichkeit von HgBr₂ in Brom festgestellt. Das System HgBr₂—Hg ist durch zwei Verbindungen und eine Mischungslücke im flüssigen Zustand gekennzeichnet. HgBr₂ schmilzt kongruent bei 238,5° C und bildet bei 95,7 Mol% HgBr₂ mit Hg₂Br₂ ein Eutektikum, das bei 234,2° C schmilzt. Hg₂Br₂ bildet sich bei 454,2° C durch eine syntektische Reaktion aus einer Hg-reichen Schmelze mit 7 Mol% HgBr₂ und aus einer HgBr₂-reichen Schmelze mit 58 Mol% HgBr₂. Die Löslichkeit der Salzphase in Hg steigt mit zunehmender Temp. und beträgt 2,4 Mol% HgBr₂ bei 413,2° C. Die Schmelzen zeigen temperaturabhängige reversible Farbänderungen. Aus der Schmelzpunkterniedrigung von HgBr₂ wurde der Schluß gezogen, daß sich Hg entweder in atomarer Form oder als Hg₂Br₂ löst.

Mercury—Halogen Systems, I: The Mercury—Bromine System

The Hg—Br₂ system was investigated by thermal analysis and by visual observation. HgBr₂ does not dissolve in liquid bromine under normal pressure. The HgBr₂—Hg system is characterized by two compounds and a miscibility gap in the liquid state. HgBr₂ melts congruently at 238,5° C. An eutectic between HgBr₂ and Hg₂Br₂ occurs at 95,7 mole% HgBr₂ and 234,2° C. Hg₂Br₂ is formed by a syntectic reaction at 454,2° C between an Hg-rich melt with 7 mole% HgBr₂ and an HgBr₂-rich melt with 58 mole% HgBr₂. The solubility of the salt phase in Hg increases with increasing temperature and reaches 2,4 mole% HgBr₂ at 413,2° C. The melts show temperature dependent reversible color changes. From freezing point depressions of HgBr₂ it was concluded that Hg dissolves either as atoms or as Hg₂Br₂.

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die wechselseitige Löslichkeit von Metallen und deren Halogeniden erweckte seit langem das Interesse der Chemiker, doch erlaubten erst die nach dem Zweiten Weltkrieg entwickelten experimentellen Methoden systematische Untersuchungen. In einer Reihe von Fällen konnte gezeigt werden, daß bei höheren Temperaturen im flüssigen Zustand vollständige Mischbarkeit zwischen Metall und Halogenid, bzw. bei Jod zwischen Metall und Halogen, herrscht. Es ergibt sich somit die Möglichkeit, den graduellen Übergang zwischen einer metallischen und ionischen, bzw. metallischen, ionischen und kovalenten Bindung im flüssigen Zustand zu untersuchen.

Von den Quecksilber—Halogensystemen ist das System Hg—F₂ völlig unbekannt. Die Löslichkeit von Hg in HgCl₂ und Hg₂Cl₂, bzw. von Hg₂Cl₂ und HgCl₂ ineinander wurde zuerst von *Beckmann*¹ bestimmt. Untersuchungen von Hg-reichen Proben führten *Smith* und *Menzies*² durch, und *Klemm* und *Biltz*³ sowie *Ruff* und *Schneider*⁴ studierten das Schmelzverhalten von Hg₂Cl₂. Mit Hilfe thermischer und optischer Messungen stellten schließlich *Yosim* und *Mayer*⁵ das Phasendiagramm Hg—Hg₂Cl₂—HgCl₂ auf. Im System Hg—Br₂ liegen nur kryoskopische Messungen von *Beckmann*¹, *Jander* und *Brodersen*⁶ und *Janz* und *Goodkin*⁷ vor. Über frühere und eigene Arbeiten im System Hg—J₂ wird in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das System Hg—Br₂ mittels thermischer Analyse und visueller Beobachtung aufgeklärt.

Experimenteller Teil

Wenn nicht ausdrücklich angegeben, waren die verwendeten Präparate von E. Merck AG, Darmstadt. Die Substanzen hatten folgende Zusammensetzung:

Hg (mehrfach destilliert): < 0,00005% Pb, < 0,00005% Cu, < 0,00002% Ni, < 0,0001% Fe, < 0,00002% Mn, < 0,00001% Cd, < 0,00005% Zn, < 0,00001% Tl, < 0,0001% nichtflüchtige Anteile.

Brom: > 99,5% Br, < 0,01% nichtflüchtige Anteile, < 0,05% Cl, < 0,002% J, < 0,005% SO₄²⁻, < 0,0002% Schwermetalle (als Pb), organische Bromverbindungen den Pharmakopöen entsprechend.

HgBr₂: > 99,5% HgBr₂, < 0,005% Fe, < 0,005% As, 0,02% Glührückstand (als SO₄²⁻).

HgBr₂ (Fisher Sci. Co, New York): 0,008% Glührückstand, 0,01% unlöslich in Methanol, 0,25% Cl⁻.

¹ *E. Beckmann*, Z. anorg. Chem. **55**, 175 (1907).

² *A. Smith* und *A. Menzies*, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1541 (1910).

³ *W. Klemm* und *W. Biltz*, Z. anorg. allgem. Chem. **152**, 225 (1926).

⁴ *O. Ruff* und *R. Schneider*, Z. anorg. allgem. Chem. **170**, 42 (1928).

⁵ *S. J. Yosim* und *S. W. Mayer*, J. Physic. Chem. **64**, 909 (1960).

⁶ *G. Jander* und *K. Brodersen*, Z. anorg. allgem. Chem. **264**, 58 (1951); Z. analyt. Chem. **133**, 146 (1951).

⁷ *G. J. Janz* und *J. Goodkin*, J. Physic. Chem. **63**, 1975 (1959).

Die thermischen Analysen wurden in Gefäßen aus Pyrexglas durchgeführt, die einen äußeren Durchmesser von 30 mm, eine Wandstärke von 2 mm und eine Länge von 110 mm aufwiesen. In das Gefäß war ein dünnwandigeres Thermolementführungsrohr, dessen unten geschlossenes Ende vom Boden und von den Wänden der Kapsel gleichen Abstand hatte, zentrisch eingeschmolzen. Die Einwaage wurde durch einen oben angesetzten Einfüllstutzen eingebracht, der nach Evakuieren des Gefäßes auf 0,5 Torr abgeschmolzen wurde.

Die Temperatur wurde mit Eisen—Konstantan-Thermolementen gemessen, die gegen die Schmelzpunkte von H_2O , Sn, Bi, Pb und Zn geeicht waren. Zur Eichung im Temperaturintervall zwischen 100° und 150° C diente ein Einschluß-Thermometer mit einer auf 0,1° C genauen Skala und mit einem Eichzertifikat des Eichamts Wertheim. Nach ungefähr je zehn Messungen wurde das Thermolement nachgeeicht. Die beiden Kaltlötstellen befanden sich in einem Bad aus Eis und destill. H_2O und waren mit Kupferdrähten verlötet, die zu den Eingangsstellen des Meßgerätes (Portable D. C. Potentiometer Type P 3, Croydon Precision Instruments Co., England) führten. Zur Nullpunktseinstellung und zum Abgleichen diente an Stelle des eingebauten Spiegelgalvanometers ein Voltmeter (Hewlett-Packard, USA) höherer Meßgenauigkeit.

Die Proben wurden entweder in einem Thermostaten (Meßgeräte-Werk Lauda, Deutschland) oder einem Röhrenofen (RoK 50, Heraeus, Hanau/Main), der durch einen Regeltransformator kontrolliert war, erhitzt. Im Teilsystem Br_2 — $HgBr_2$ wurden die Proben entweder in einem Trockeneis—Aceton-Gemisch abgekühlt oder in einem Glycerinbad erwärmt.

Die Abkühlungskurven wurden anfänglich durch visuelle Ablesung alle dreißig Sekunden aufgenommen, später mittels eines Schreibers (Goerz Electro GmbH, Wien), dessen Aufnahmebereich zwischen 1, 3, 15 und 30 mV variiert werden konnte, aufgezeichnet.

Die über P_2O_5 gut getrockneten Salze wurden in der der gewünschten Zusammensetzung entsprechenden Gesamtmenge von ~ 100 g in die Kapseln genau eingewogen. Die Proben wurden entweder aus Br_2 und $HgBr_2$ oder aus $HgBr_2$ und Hg hergestellt. Alle Proben wurden zuerst im Trockenschrank langsam erhitzt und dann längere Zeit im geschmolzenen Zustand durch wiederholtes Schütteln homogenisiert. Die als lockere Pulver eingesetzten Substanzen füllten nach dem Schmelzen die Kapseln nur zu ungefähr einem Drittel, doch blieb beim Schütteln nichts an den Wänden haften.

Die Proben wurden dann im Röhrenofen bis ungefähr 50° C über dem Schmelzpunkt erhitzt und bei dieser Temperatur ungefähr 2—3 Stdn. unter wiederholtem Schütteln zur Einstellung des Gleichgewichtes gehalten. Dann wurden die Abkühlungskurven mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1—3°/Min. aufgenommen. Da keine Konzentrationsveränderungen auftraten, wurden die Zusammensetzungen der Proben aus den Einwaagen berechnet. Innerhalb der Fehlergrenzen ergaben Proben, die aus verschiedenen Ausgangssubstanzen hergestellt wurden, gleiche Werte.

Resultate und Diskussion

Bei Zugabe von $HgBr_2$ zu Brom konnte weder eine Depression des Schmelzpunktes noch eine Löslichkeit von $HgBr_2$ in flüssigem Brom nachgewiesen werden. Obwohl Proben der Zusammensetzung 1,2 und

4,7 Mol% HgBr_2 (in Brom) bis 80°C erhitzt und bis -30°C abgekühlt wurden, blieb der Schmelzpunkt von Brom mit $-7,8^\circ\text{C}$ unverändert.

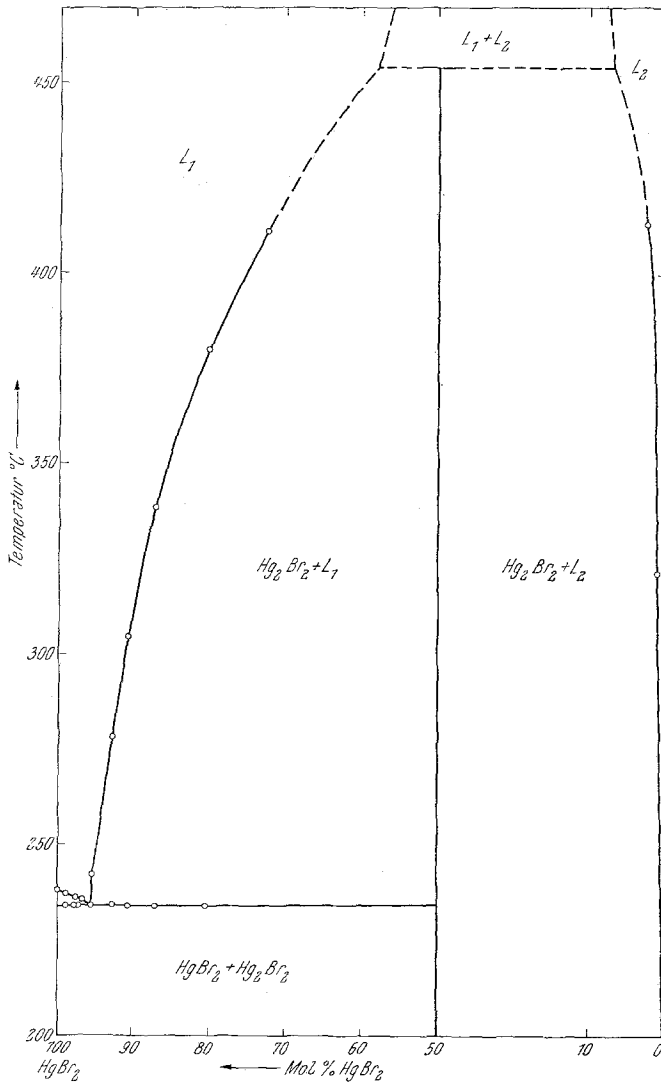


Abb. 1. System HgBr_2 — Hg

Das System Quecksilber—Brom beschränkt sich also bei normalen Drücken auf das Teildiagramm HgBr_2 — Hg , das in Abb. 1 gezeigt ist. Die genauen Haltepunkte und die Zusammensetzungen der Proben kön-

nen der Tab. 1 entnommen werden. Es handelt sich um die arithmetischen Mittelwerte von durchschnittlich drei bis vier Abkühlkurven, wobei die Standardabweichungen von den Mittelwerten ebenfalls angegeben sind. Es treten eine kongruent schmelzende (HgBr_2) und eine inkongruent schmelzende (Hg_2Br_2) Verbindung auf. Der Schmelzpunkt von HgBr_2 wurde bei $238,5^\circ\text{C}$ gefunden, in guter Übereinstimmung mit den früheren Werten von $238,1^\circ\text{C}$ ⁸ und $238,5^\circ\text{C}$ ⁶ und dem neueren Literaturwert von $238,1^\circ\text{C}$ ⁷. Das zwischen HgBr_2 und Hg_2Br_2 auftretende Eutektikum hat eine Zusammensetzung von $95,7\text{ Mol}\%$ HgBr_2 und schmilzt bei $234,2 \pm \pm 0,1^\circ\text{C}$ (Mittelwert von 26 Messungen). Aus der Anfangsneigung der Liquiduskurve von HgBr_2 konnte eine kryoskopische Konstante für HgBr_2 $K_f = 36,9$ berechnet werden. In der Literatur finden sich Werte von $K_f = 36,7^1$, $K_f = 37,45^6$, $K_f = 37,45^9$ und $K_f = 32,8^7$. Die mit Hilfe des letzteren Wertes auf die eigene Probe berechnete Temperaturdifferenz beträgt nur $0,3^\circ\text{C}$.

Tabelle 1. System HgBr_2 —Hg

Zusammensetzung (Mol% HgBr_2)	Haltepunkte ($^\circ\text{C}$)	
	Liquidus	Eutektikum
100,0 (HgBr_2)	$238,5 \pm 0,1$	—
99,0	$237,4 \pm 0,1$	$234,0 \pm 0,2$
97,6	$236,1 \pm 0,3$	$234,1 \pm 0,0$
97,2	$235,8 \pm 0,2$	$234,0 \pm 0,1$
95,3	$242,1 \pm 0,8$	$234,1 \pm 0,1$
92,7	$278,6 \pm 0,1$	$234,2 \pm 0,1$
90,6	$304,6 \pm 0,6$	$234,0 \pm 0,1$
89,2	$320,5 \pm 0,3$	—
87,2	$338,7 \pm 0,1$	$234,3 \pm 0,1$
80,2	$380,0 \pm 0,5$	$234,0 \pm 0,1$
72,6	$410,9 \pm 0,4$	—
50,0 (Hg_2Br_2)	$454,2 \pm 1,3$	—
2,4	$413,2 \pm 0,3$	—
1,0	$322,1 \pm 0,9$	—

Hg_2Br_2 wird durch eine syntektische Reaktion gebildet. Der inkongruente Schmelzpunkt von Hg_2Br_2 wurde durch *DTA*-Messungen (zwei Abkühl- und zwei Aufheizkurven) an 15 g-Proben in abgeschmolzenen starkwandigen Pyrexgefäßen mit Aufheiz- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeiten von 2 bis $3^\circ\text{C}/\text{Min.}$ bei $454,2 \pm 1,3^\circ\text{C}$ gefunden. Bei dieser Temperatur disproportioniert sich festes Hg_2Br_2 in eine HgBr_2 -reiche Schmelze mit ungefähr $58\text{ Mol}\%$ HgBr_2 und in eine Hg-reiche

⁸ A. G. Bergmann, Z. anorg. allgem. Chem. **157**, 87 (1926).

⁹ K. Siddiqui, Current Sci. [India] **12**, 147 (1943).

Schmelze mit ungefähr 7 Mol% HgBr_2 . In Analogie zum HgCl_2 — Hg -System⁵ kann angenommen werden, daß sich die dabei entstehende Mischungslücke mit zunehmender Temperatur schließt. Der hier gefundene Zersetzungspunkt von Hg_2Br_2 unterscheidet sich stark von dem einzigen bisher in der Literatur berichteten Wert von 407° C, der als Schmelzpunkt¹⁰ bzw. Sublimationspunkt unter Zersetzung¹¹ angesprochen wurde. Bei dieser Temperatur konnte keinerlei Änderung der Neigung der Kurven, weder bei der gewöhnlichen Thermoanalyse noch bei der *DTA*, gefunden werden. Auch visuell konnte unterhalb 454° C kein Schmelzen bzw. keine Zersetzung festgestellt werden.

Auf der Hg -reichen Seite fällt die Temperatur des nichtvarianten Gleichgewichts zwischen Hg_2Br_2 und Hg praktisch mit dem Schmelzpunkt des Hg zusammen. Wie aus Abb. 1 und Tab. 1 ersichtlich ist, steigt die Löslichkeitskurve von Hg_2Br_2 in flüssigem Hg mit zunehmender Temperatur stark an.

Ähnlich wie im System HgCl_2 — Hg ⁵ sind auch im System HgBr_2 — Hg verschiedene Farbtonungen zu beobachten, die mit zunehmender Temperatur charakteristische reversible Änderungen und Farbintensivierungen zeigen. Reines HgBr_2 ist bei Zimmertemperatur weiß, geht beim Erhitzen über alle Gelbnuancen in ein intensives Dunkelgelb über, um schließlich im geschmolzenen Zustand eine hellbraune, durchscheinende Flüssigkeit zu bilden. Das bei Raumtemperatur schwach gelbe Hg_2Br_2 geht beim Erhitzen über intensive Gelb- und Orangetöne in eine dunkelrote, durchscheinende, glasartige Masse über, die eine dunkelbraune Schmelze bildet. Von einer mit steigender Temperatur auftretenden Farbvertiefung von Gelb nach Braun und über eine reversible Umwandlung von Weiß nach Gelb schreiben auch *Boynton* und *Taylor*¹². Ähnliche Farbänderungen mit steigender Temperatur konnten an Mischungen von HgBr_2 und Hg_2Br_2 beobachtet werden. Die bei Zimmertemperatur meist hellgrauen oder leicht grünlichgelben Mischungen färbten sich beim Erhitzen dunkelgelb bis orange, bildeten anfänglich klar durchscheinende, gelbe Schmelzen, die sich immer intensiver färbten, um dann über rote transparente in dunkelbraune undurchsichtige Flüssigkeiten überzugehen. Die in den Schmelzen auftretenden flockigen Niederschläge vertieften ihre Farbe synchron mit der Flüssigkeit, wobei die Farbvertiefung im allgemeinen von Grünlich über Gelb, Dunkelgelb bis Orange bzw. Olivgrün verlief.

¹⁰ *L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles und N. L. Lofgren*, „The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials“, L. L. Quill, McGraw-Hill Book Co., New York, 204 (1950).

¹¹ *Gmelins Handbuch d. Anorg. Chem.*, 8. Aufl., Nr. 34, Teil B, Lief. 2 (1967).

¹² *C. F. Boynton und H. A. Taylor*, *J. Chem. Physics* **22**, 1929 (1954).

Beim Abkühlen hellten sich die Farben auf, aus dem Niederschlag stiegen Blasen auf, deren Bildung mit abnehmender Temperatur heftiger wurde, bis schließlich die restliche Schmelze erstarrte. Bei den Hg-reichen Proben (2,4 und 1,0 Mol% HgBr₂) traten beim Abkühlen heftige Reaktionen auf, wobei durch die aus dem Hg aufsteigenden Blasen kleine Tröpfchen in den Gasraum geschleudert wurden. Gleichzeitig schlugen sich an der Gefäßwand feine, gelbe Kristalle nieder und an der Grenzfläche Flüssigkeit—Gas bildete sich ebenfalls ein gelber Film.

Die Lösung von Hg in HgBr₂ kann entweder auf der Bildung von Hg-Atomen, von Dimeren (Hg₂) oder von höheren Polymeren (Hg_n) beruhen, oder es können sich durch Reaktion zwischen Hg und HgBr₂ die Verbindungen HgBr, Hg₂Br₂ oder Hg_nBr_n bilden. Eine gewisse Auswahl kann beim Vergleich der HgBr₂-Liquiduskurve mit der Kurve erhalten werden, die mittels der für ideale Lösungen gültigen Gleichung berechnet werden kann:

$$\ln X_{\text{HgBr}_2} = - \frac{\Delta H_f^\circ}{R} \frac{T_f - T}{T_f T}$$

Für ΔH_f° wurde der Wert 4280 kcal/Mol⁷ verwendet. Die berechnete Kurve hat eine steilere Neigung und liegt unterhalb der experimentellen Liquiduskurve. Die scheinbare Anzahl der Teilchen, die sich im geschmolzenen HgBr₂ bei Zusatz eines Moleküls gelösten Stoffes bilden, ist also kleiner als Eins und ist bei 99,0 Mol% HgBr₂ 0,92, bei 97,6 Mol% 0,83 und bei 97,2 Mol% 0,79. Die Abweichungen der Werte von Eins sind höchstwahrscheinlich auf eine (positive) Abweichung des Lösungsmittels vom idealen Verhalten zurückzuführen. Die Abweichungen halten sich aber in solchen Grenzen, daß die Auflösung von Hg als HgBr- bzw. Hg_nBr_n-Molekül oder als Metallpolymeres eliminiert werden kann. Es bleiben also zur Erklärung des Lösungsprozesses von Hg in HgBr₂ nur die zwei Möglichkeiten der Lösung als Hg-Atome oder der Bildung von Hg₂Br₂. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Rechnung für die Lösung von Hg₂Br₂ in HgBr₂ anstellt. Der Lösungsvorgang kann entweder durch Auflösung von nichtionisiertem Hg₂Br₂ oder durch Disproportionierung in Hg und HgBr₂ erklärt werden, da in beiden Fällen die Anzahl der gebildeten Teilchen gleich der Anzahl der zugesetzten Moleküle gelösten Stoffes ist. Zwischen diesen beiden Mechanismen kann kryoskopisch nicht unterschieden werden.

Auf Grund elektrischer Leitfähigkeitsmessungen an Schmelzen in den Systemen HgCl₂—Hg₂Cl₂ und HgJ₂—Hg₂J₂ kam *Grantham*¹³ zu dem Ergebnis, daß HgX₂ kovalente und Hg₂X₂ ionische Leitfähigkeit zeigen. Der beim Zusatz von Hg₂X₂ zu HgX₂ beobachtete Leitfähigkeits-

¹³ L. F. *Grantham*, J. Chem. Physics **49**, 3835 (1968).

anstieg wird durch das Auflösen eines leitenden Salzes (Hg_2X_2) in einem nichtleitenden Lösungsmittel verursacht, wobei die Kationen wahrscheinlich als Hg^{2+} vorliegen¹⁴. In Analogie zu diesen beiden Systemen kann also angenommen werden, daß auch im System $\text{HgBr}_2\text{—Hg}$ das Auflösen von Hg in HgBr_2 unter Bildung von Hg_2Br_2 vor sich geht und sich keine Hg-Atome lösen.

¹⁴ L. E. Topol, J. Physic. Chem. **67**, 2222 (1963).