

Quecksilber—Halogensysteme, 2. Mitt.:

Das System Quecksilber—Jod

Von

Rosemarie Dworsky und Kurt L. Komarek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. April 1970)

Das System Hg—J₂ wurde thermoanalytisch und visuell untersucht. Im System J₂—HgJ₂ bildet J₂ mit HgJ₂ ein Eutektikum bei 14,5 Mol% HgJ₂ und 101,3° C. Rotes HgJ₂ wandelt sich bei 131,2° C in gelbes HgJ₂ um, welches bei 256,7° C schmilzt. Im System HgJ₂—Hg liegt zwischen HgJ₂ und Hg₂J₂ ein Eutektikum bei 82,7 Mol% HgJ₂ und 231,4° C. Bei erstmaligem Aufheizen schmilzt Hg₂J₂ bei 296° C. Unter Gleichgewichtsbedingungen bildet sich Hg₂J₂ syntektisch bei 241,5° C aus einer HgJ₂-reichen Schmelze mit 79 Mol% HgJ₂ und einer Hg-reichen Schmelze mit < 0,5 Mol% HgJ₂. Zwischen diesen beiden Zusammensetzungen erstreckt sich eine Mischungslücke im flüssigen Zustand. Die kritische Temperatur liegt bei 288° C, doch ist die kritische Entmischungskurve zwischen 20 und 60 Mol% HgJ₂ praktisch horizontal. Oberhalb dieser Temperatur herrscht im System J₂—Hg vollkommene Mischbarkeit.

Diese Resultate konnten visuell bestätigt werden. Gleichzeitig wurden bei Temperaturänderung charakteristische reversible Farbänderungen beobachtet. Berechnungen der Liquiduskurve ergaben, daß Schmelzen im System J₂—HgJ₂ nahezu ideale Lösungen der Molekülararten J₂ und HgJ₂ darstellen. Bei Zusatz von Hg zu HgJ₂-Schmelzen bilden sich entweder Hg-Atome oder Hg₂J₂-Moleküle. Abschließend werden die Systeme HgX₂—Hg thermodynamisch diskutiert und mit anderen Metallhalogenid—Metallsystemen verglichen.

Mercury—Halogen Systems. II. The Mercury—Iodine System

The Hg—J₂ system was investigated by thermal analysis and visual observation. In the J₂—HgJ₂ system J₂ forms a eutectic with HgJ₂ at 14.5 mole% HgJ₂ and 101.3° C. Red HgJ₂ transforms at 131.2° C into yellow HgJ₂ which melts at 256.7° C. In the HgJ₂—Hg system a eutectic between HgJ₂ and Hg₂J₂ is observed at 82.7 mole% HgJ₂ and 231.4° C. When heated for the first time Hg₂J₂ melts at 296° C. Under equilib-

rium conditions Hg_2J_2 is formed by a syntectic reaction at 241.5°C from an HgJ_2 -rich melt with 79 mole% HgJ_2 and an Hg -rich melt with < 0.5 mole% HgJ_2 . A miscibility gap in the liquid state exists between both compositions. The critical temperature is 288°C but the critical immiscibility curve between 20 and 60 mole% HgJ_2 is practically horizontal. Above this temperature the J_2 — Hg system is completely miscible. These results could be visually confirmed. Also characteristic reversible color changes with temperature could be observed. From calculations of the liquidus curves it was concluded that the melts in the J_2 — HgJ_2 system are nearly ideal solutions of the molecular species J_2 and HgJ_2 . Hg dissolves in liquid HgJ_2 either as Hg atoms or as Hg_2J_2 molecules. The HgX_2 — Hg systems are discussed thermodynamically and compared with other metal halogenide—metal systems.

In einer vorausgegangenen Arbeit¹ wurde über die Ergebnisse von Untersuchungen im bisher unbekanntem System Hg — Br_2 berichtet. Bisher vorliegende Resultate über das System Hg — J_2 sind ebenfalls sehr lückenhaft, so daß eine Untersuchung dieses Systems für notwendig erachtet wurde.

Das Lösungsverhalten von HgJ_2 in J_2 wurde von *Beckmann*² und von *Jander* und *Bandlow*³, das Lösungsverhalten von Hg_2J_2 in HgJ_2 von *Beckmann*⁴ untersucht. Über das Teilsystem HgJ_2 — Hg_2J_2 liegt eine Arbeit von *Pelabon* und *Laude*⁵ vor. Bei der Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen erhielt *Grantham*⁶ vier Punkte, aus denen er eine Liquiduskurve im Bereich HgJ_2 — Hg_2J_2 konstruierte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das System Hg — J_2 mittels thermischer Analyse und visueller Beobachtung aufgeklärt. Röntgenographische Untersuchungen in diesem System und in den quasibinären Systemen Hg_2Br_2 — Hg_2J_2 und Hg_2Cl_2 — Hg_2J_2 sind zum Teil noch im Gange. Darüber wird in einer späteren Veröffentlichung noch berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Substanzen waren von E. Merck AG, Darmstadt, und hatten folgende Zusammensetzung.

Hg (mehrfach destilliert):

$< 0,00005\%$ Pb, $< 0,00005\%$ Cu,
 $< 0,00002\%$ Ni, $< 0,0001\%$ Fe,

¹ R. Dworsky und K. L. Komarek, *Mh. Chem.* **101**, 976 (1970).

² E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* **77**, 200 (1912).

³ G. Jander und K. H. Bandlow, *Z. physik. Chem.* **191**, 321 (1924).

⁴ E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* **89**, 167 (1914).

⁵ H. Pelabon und R. Laude, *Bull. Soc. Chim. France* **45**, 488 (1929).

⁶ L. F. Grantham, *J. Chem. Physics* **49**, 3835 (1968).

< 0,00002% Mn, < 0,00001% Cd,
 < 0,00005% Zn, < 0,00001% Tl,
 < 0,0001% nichtflüchtige Anteile.

Jod (doppelt sublimiert): < 0,01% nichtflüchtige Anteile, < 0,005% Cl und Br (als Cl).

Hg₂J₂: > 99,0% Hg₂J₂, < 2,0% Trocknungsverlust, < 0,15% lösliche Hg-Salze und fremde Schwermetalle (als Hg), < 0,1% Glührückstand.

HgJ₂: 99,5% HgJ₂, < 0,2% in KJ unlösliche Anteile, < 0,02% Cl⁻, < 0,02% lösliche Hg-Salze und fremde Schwermetalle (als Pb), < 0,5% Trocknungsverlust, < 0,1% Glührückstand, Löslichkeit in Äthanol und NO₃⁻ d. Pharmakopöen entsprechend.

Die Proben wurden entweder direkt aus den Elementen oder aus den Elementen und den entsprechenden Salzen hergestellt. Die aus den Elementen eingewogenen Proben mußten wegen der knapp über dem Schmelzpunkt des J₂ eintretenden heftigen exothermen Reaktion sehr sorgfältig erhitzt werden. Im übrigen erfolgte die Zubereitung der Proben und die Durchführung der Messungen gemäß den früher mitgeteilten Angaben¹.

Resultate

Im System Hg—J₂ erstreckt sich die Mischbarkeit im flüssigen Zustand von J₂ bis Hg. Um die Resultate in einer mit den Systemen Hg—Cl₂⁷ und Hg—Br₂¹ vergleichbaren Weise darzustellen, wird zuerst das System J₂—HgJ₂ und dann das System HgJ₂—Hg besprochen.

J₂—HgJ₂

Wie Abb. 1 zeigt, handelt es sich hier um ein einfaches eutektisches System zwischen J₂ und HgJ₂. Die arithmetischen Mittelwerte der Haltepunkte mit den Standardabweichungen sind in Tab. 1 gegeben. Schmelzen zwischen dem Eutektikum und HgJ₂ neigten besonders stark zu Unterkühlungen der Liquidus-haltepunkte, die sich meist zwischen 2 und 5° C bewegten, jedoch bis zu 15° C erreichen konnten. In vielen Fällen konnten extreme Unterkühlungen durch gutes Schütteln der Probe vor der Messung beseitigt werden. Traten Unterkühlungen auf, so wurden nur die Maximalwerte berücksichtigt. Werte, die sehr stark von den Mittelwerten abwichen, wurden verworfen. Trotzdem waren bis zu sechzehn Messungen erforderlich, um für eine Zusammensetzung einen verlässlichen Mittelwert zu erhalten.

Das Eutektikum liegt bei 14,5 Mol% HgJ₂ und 101,3 ± 0,1° C (Mittelwert aus 27 Messungen). Reines HgJ₂ schmilzt bei 256,7 ± 0,1° C. In der Literatur finden sich eine große Zahl von Schmelzpunkttemperaturen⁸, doch wird in einschlägigen thermodynamischen Kompilationen

⁷ S. J. Yosim und S. W. Mayer, J. Physic. Chem. **64**, 909 (1960).

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

dem von *Bergmann*⁹ bestimmten Wert von 257° C der Vorzug gegeben. Vor kurzem untersuchte *Gäumann*¹⁰ den Schmelzpunkt von HgJ_2 in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton und mehrmaliges Sublimieren erhielt er ein Produkt mit dem

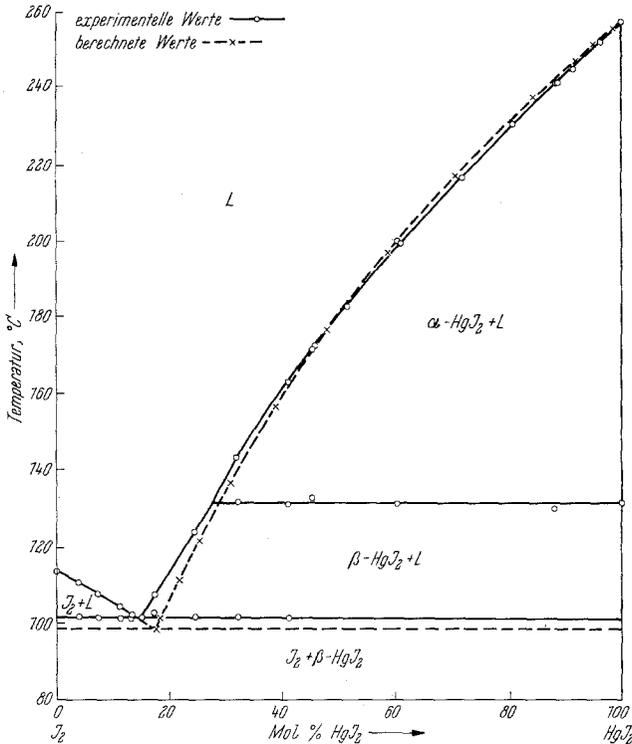


Abb. 1. System Jod— HgJ_2

Schmelzpunkt 253,0° C, doch dürfte dieser Wert zu niedrig liegen. Die Phasenumwandlung des HgJ_2 von der roten tetraedrischen in die gelbe rhombische Modifikation wurde bei $131,2 \pm 0,2^\circ \text{C}$ (Mittelwert aus 15 Messungen) gefunden, in sehr guter Übereinstimmung mit neueren Resultaten¹⁰, die mit steigendem Reinheitsgrad sich obigem Wert nähern. *Debye—Scherrer*-Aufnahmen von Proben der Zusammensetzung zwischen J_2 und HgJ_2 zeigten weder Linien einer anderen Verbindung noch eine Änderung der Gitterkonstanten gegenüber den Reinsubstanzen.

Genauso wie in den Systemen $\text{HgCl}_2\text{—Hg}$ ⁷ und $\text{HgBr}_2\text{—Hg}$ ¹ treten im System $\text{J}_2\text{—Hg}$ mit steigender Temperatur starke, reversible Farb-

⁹ A. G. Bergmann, Z. anorg. allgem. Chem. **157**, 87 (1926).

¹⁰ A. Gäumann, Chimia [Aarau] **20**, 82 (1966).

Tabelle 1. System J_2 - HgJ_2

Zusammensetzung (Mol% HgJ_2)	Haltepunkte (°C)		
	Liquidus	Umwandlungspunkt	Eutektikum
0,0 (Jod)	113,6	—	—
4,0	110,4 ± 0,1	—	101,1 ± 0,1
7,4	107,2 ± 0,1	—	101,0 ± 0,1
11,2	104,2 ± 0,2	—	101,1 ± 0,2
13,2	102,2 ± 0,1	—	101,0 ± 0,0
15,0	—	—	101,2 ± 0,1
17,8	107,1 ± 0,0	—	102,3 ± 0,2
24,2	123,8 ± 0,5	—	101,7 ± 0,1
32,0	143,1 ± 0,4	131,5 ± 0,6	101,2 ± 0,2
41,0	162,5 ± 0,7	130,6 ± 0,6	101,2 ± 0,1
45,4	171,5 ± 0,0	132,0 ± 0,1	—
45,8	172,4 ± 0,8	—	—
51,6	182,4 ± 0,5	—	—
60,6	199,9 ± 0,5	130,8 ± 0,5	—
61,0	199,4 ± 0,3	—	—
72,0	216,3 ± 1,0	—	—
80,8	230,1 ± 0,3	—	—
88,0	240,4 ± 0,4	—	—
88,6	240,7 ± 0,4	130,0	—
91,6	244,5 ± 0,3	—	—
96,4	251,3 ± 0,1	—	—
100,0 (HgJ_2)	256,7 ± 0,1	131,4 ± 0,2	—

Tabelle 2. System HgJ_2 - Hg

Zusammensetzung (Mol% HgJ_2)	Haltepunkte (°C)		
	Liquidus	Syntehtikum	Eutektikum
97,0	253,1 ± 0,2	—	231,0
89,4	242,8 ± 0,2	—	231,7 ± 0,0
85,7	236,5 ± 0,4	—	230,9 ± 0,1
85,2	237,3 ± 0,4	—	231,2 ± 0,1
80,5	239,1 ± 0,9	—	231,4 ± 0,1
78,0	247,3 ± 1,8	—	231,9 ± 0,5
77,7	247,9 ± 0,7	—	231,8 ± 0,2
75,2	261,4 ± 0,3	240,8 ± 0,7	231,6 ± 0,2
72,3	269,5 ± 0,8	240,7 ± 0,3	231,3 ± 0,2
68,6	274,4 ± 1,2	241,0 ± 0,4	231,2 ± 0,6
62,6	281,2 ± 0,9	240,2 ± 1,8	—
59,1	284,0 ± 0,6	242,5 ± 1,1	231,5 ± 0,7
56,7	284,8 ± 0,3	242,4 ± 0,4	231,3
53,8	283,3 ± 1,9	241,4 ± 1,5	231,3 ± 0,3
53,2	285,7 ± 1,1	242,6 ± 0,8	—
50,0 (Hg_2J_2)	286,3 ± 0,3	242,0 ± 0,4	231,8 ± 0,2
37,1	287,6 ± 0,5	242,1 ± 0,7	—
20,8	283,4 ± 0,3	241,5 ± 0,5	—
1,1	277,8 ± 0,7	—	—
0,5	264,5 ± 0,9	—	—

änderungen auf. Um diese Vorgänge genauer zu verfolgen, wurden kleine Probenmengen in evakuierten Kapseln im Trockenschrank durchgeschmolzen, fein gepulvert und zwischen zwei Objektträger luftdicht verklebt im *Kofler*-Schmelzpunktsapparat untersucht. Versuche, die Liquiduspunkte zwischen dem Schmelzpunkt des J_2 und dem Eutektikum festzustellen, scheiterten an der dunkelvioletten Farbe der Schmelze, die eine Bestimmung des Kristallisationsbeginns nicht zuließ. Für die eutektische Temperatur wurden die Werte $101,0^\circ$, $101,2^\circ$ und $101,1^\circ$ C erhalten, die gut mit den thermoanalytischen Ergebnissen übereinstimmen. Bei schnellem Erhitzen von rotem tetraedrischen HgJ_2 treten die ersten gelben Kristalle bei 140° C auf und erst bei $\sim 170^\circ$ C ist die Phasenumwandlung abgeschlossen. Synchron mit der Farbänderung ist die Umwandlung der Kristallstruktur von tetragonal in rhombisch erkennbar. Mit steigender Temperatur vertieft sich der gelbe Farbton, es bilden sich große, intensiv orangerote Platten von langgestreckter, rechteckiger Form, die bei 256° C zu einer dunkelroten, fast schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit schmelzen. Bei Mischungen mit mehr als 40 Mol% HgJ_2 treten die gleichen Farbänderungen wie bei HgJ_2 auf. Beim Schmelzen bilden sich dunkle Kugeln, deren Zentren hellere Blautöne zeigen als die Außenschalen. Proben zwischen J_2 und HgJ_2 bilden dunkle, undurchsichtige Schmelzen, aus denen sich beim Abkühlen dunkle, metallisch glänzende Kristalle ausscheiden. Im festen Zustand ändert sich die Farbe von dunkelviolet-metallisch (J_2) bis rot (HgJ_2). Nach längerem Stehen entmischt sich das Eutektikum wegen der leichten Sublimierbarkeit von J_2 in feines, rotes Pulver (HgJ_2) und große J_2 -Kristalle.

HgJ_2 —Hg

Das System HgJ_2 —Hg ist im Aufbau dem System $HgBr_2$ —Hg¹ sehr ähnlich, wie Abb. 2 zeigt. Mittelwerte der Haltepunkte mit den Standardabweichungen sind in Tab. 2 angeführt. Das zwischen HgJ_2 und Hg_2J_2 auftretende Eutektikum liegt bei 82,7 Mol% HgJ_2 und schmilzt bei $231,4 \pm 0,1^\circ$ C (Mittelwert aus 48 Messungen), in Übereinstimmung mit den Resultaten von *Grantham*⁶ (81,3 bis 82,6 Mol% HgJ_2 und 230 bis 235° C). Obwohl *Pelabon* und *Laude*⁵ den Schmp. von HgJ_2 in guter Übereinstimmung mit uns bei 256° C fanden, weichen ihre Werte für das Eutektikum von 76,3 Mol% HgJ_2 und 227° C merklich von unseren ab. Die Resultate von *Grantham*⁶ (Δ) und *Pelabon* und *Laude*⁵ (— — —) sind ebenfalls in Abb. 2 eingezeichnet. Aus der Neigung der Liquiduskurve ergibt sich für die Löslichkeit von Hg_2J_2 in HgJ_2 eine kryoskopische Konstante $K_f = 49,5$, die sich von den in der Literatur angegebenen Werten $K_f = 54,2$ bzw. $55,0$ ¹¹ und $K_f = 54,0$ ⁴ für eine

¹¹ *M. Guinchant*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **145**, 68 (1907).

Lösung von 3,2 Mol% Hg_2J_2 in HgJ_2 nur durch eine Temperaturdifferenz von $0,3^\circ\text{C}$ unterscheidet.

Hg_2J_2 schmilzt inkongruent bei $241,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (Mittelwert aus 39 Messungen) und disproportioniert sich dabei in eine HgJ_2 -reiche Schmelze mit ungefähr 79,0 Mol% HgJ_2 und in eine Hg -reiche Schmelze

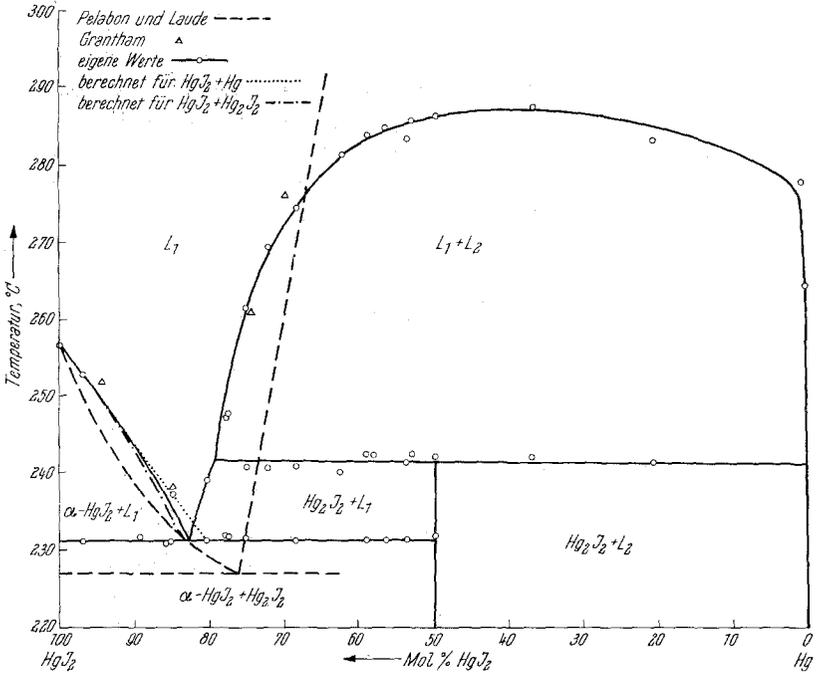


Abb. 2. System Hg_2J_2 - Hg

mit $< 0,5$ Mol% Hg_2J_2 . Die Mischungslücke schließt sich bei ungefähr 288°C , doch ist zwischen 60 und 20 Mol% Hg_2J_2 die kritische Entmischungskurve praktisch horizontal. Oberhalb dieser kritischen Temperatur herrscht über den gesamten Konzentrationsbereich von J_2 bis Hg vollkommene Mischbarkeit. *Yvon*¹² berichtete, daß Hg_2J_2 bei 290°C schmilzt, jedoch schon bei 220°C erweicht. *François*¹³ konnte wegen der bei 292°C eintretenden Zersetzung den Schmp. von Hg_2J_2 nicht exakt bestimmen.

*Stroman*¹⁴ fand für den Schmp. (unter Zers.) einen Wert von 290°C . Diese Angaben decken sich mit der eigenen Beobachtung, daß beim

¹² P. Yvon, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **76**, 1607 (1873).

¹³ M. François, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **122**, 190 (1896).

¹⁴ A. Stroman, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2820 (1887).

erstmaligen Aufheizen einer Probe von Hg_2J_2 ein deutlicher Haltepunkt bei $296,0^\circ\text{C}$ festgestellt werden konnte, der dem metastabilen kongruenten Schmp. von Hg_2J_2 entsprechen dürfte. Beim Abkühlen und nochmaligen Aufheizen erhält man die in Tab. 2 angegebenen Haltepunkte, die sich bei weiterer thermischer Behandlung nicht mehr ändern. Da die syntektische Reaktion wegen der Entmischung der Flüssigkeiten bei den vorgegebenen Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht vollständig abläuft, wurde auch bei einer Probe der Zusammensetzung Hg_2J_2 ein eutektischer Haltepunkt erhalten, außerdem konnte nach dem Abkühlen in der Probe feinverteiltes Hg beobachtet werden.

Pelabon und *Laude*⁵ untersuchten das System HgJ_2 —Hg wegen der bei 292°C auftretenden Zersetzung¹³ nur bis 64,9 Mol% HgJ_2 . In Übereinstimmung damit steht die eigene Beobachtung, daß in abgekühlten Proben mit weniger als 68,5 Mol% HgJ_2 bereits freies Hg auftritt.

Die Zusammensetzung des dem nicht varianten Gleichgewicht zwischen Hg_2J_2 und Hg entsprechenden Punktes liegt praktisch bei reinem Hg. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit von Hg_2J_2 in Hg nur geringfügig an und erreicht bei 265°C erst 0,5 Mol% HgJ_2 .

Beim erstmaligen Erhitzen von Hg_2J_2 im *Kofler*-Schmelzpunktsapparat ändert sich bei 250°C der gelbliche Farbton über Gelborange nach Rot. Bei 295°C schmilzt Hg_2J_2 unter Schwarzfärbung und unter Bildung von Hg-Tröpfchen. Die von *Bachmann* und *Maginnis*¹⁵ beschriebene reversible Farbänderung von Gelb nach Rot zwischen 54° und 82°C konnte nicht festgestellt werden. Proben zwischen HgJ_2 und Hg bilden dunkle, undurchsichtige Schmelzen. Im Bereich der HgJ_2 -Liquiduskurve scheiden sich primär leuchtend rote, daneben auch gelbe und orangerote Kristalle ab. Beim Erhitzen von Proben mit weniger als 70 Mol% HgJ_2 ändert sich die Farbe von Rot nach Metallisch-schwarz, wobei sich Hg tropfenförmig aus der nun bimssteinartigen Festsubstanz ausscheidet. Nach längerem Konstanthalten der Temperatur bilden sich zwei nichtmischbare Flüssigkeiten, und zwar flüssiges Hg und eine darüberstehende dunkle Schmelze. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf $\sim 300^\circ\text{C}$ verschwindet die Hg-Phase und es tritt eine vollständig homogene Schmelze auf. Bis 430°C verändert sich die Schmelze optisch nicht weiter, der Gasraum ist jedoch von einem gelblich-grünen Dampf erfüllt. Beim Abkühlen bilden sich aus der homogenen Phase zwei Flüssigkeiten, der metallische Hg-Spiegel überzieht sich mit einer schwarzen Schicht, es setzt eine heftige Reaktion mit anfänglicher Blasenbildung und späteren eruptionsartigen Erscheinungen ein, aus der in den oberen Teil der Kapsel geschleuderten Substanz bilden sich rote Kristalle, die sich dann auch an der Gefäßwand abscheiden, und schließlich erstarrt die restliche Schmelze.

¹⁵ C. H. Bachmann und J. B. Maginnis, Amer. J. Physics **19**, 424 (1951).

Feste Proben zwischen HgJ_2 und Hg_2J_2 sind rot bis gelb und orange und ab 67 Mol% HgJ_2 konnten Tropfen (freies Hg) festgestellt werden. In Proben zwischen Hg_2J_2 und Hg tritt das flüssige Hg klar in Erscheinung. Hg-reiche Proben mit nur wenig Hg_2J_2 erscheinen fest, da Glaswände und Oberfläche mit transparenten orangen, roten und vereinzelt auch gelben Kristallen überzogen sind, durch die das Hg metallisch durchschimmert.

Diskussion

*Beckmann*² wies durch kryoskopische Messungen nach, daß HgJ_2 in flüssigem J_2 nicht assoziiert vorliegt und daß die Lösungen den Strom sehr schlecht leiten, daß sich also HgJ_2 in molekularer Form löst. Die Liquiduskurven im System J_2 — HgJ_2 (Abb. 1) wurden deshalb unter der Annahme berechnet, daß in Lösung nur J_2 - und HgJ_2 -Moleküle vorliegen und daß sie eine ideale Lösung bilden. Zur Berechnung der J_2 -Liquiduskurve wurde die *Raoult—van't Hoff*sche Gleichung herangezogen und für die Schmelzenthalpie von J_2 ein konstanter Wert von $\Delta H_f^\circ = 3,71 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁶ eingesetzt. Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich vollkommene Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten, so daß nicht nur die Zahl der Teilchen gleich der Zahl der gelösten HgJ_2 -Moleküle ist, sondern die Lösung sich in bezug auf das Lösungsmittel J_2 zwischen 100 Mol% und 85 Mol% J_2 ideal verhält. Die HgJ_2 -Liquiduskurve im System J_2 — HgJ_2 wurde für eine temperaturabhängige Schmelzenthalpie und eine ideale Lösung nach folgender Gleichung berechnet,

$$\log X_{\text{HgJ}_2} = - \frac{(\Delta H_{(T_f)}^\circ - \Delta c_p T_f)}{4,575} \frac{T_f - T}{T_f \cdot T} + \frac{\Delta c_p}{R} \log \frac{(T)}{(T_f)},$$

wobei für $\Delta H_{(T_f)}^\circ = 4530 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁶ und für $\Delta c_p = 4,80 \text{ cal/Mol} \cdot$

Grd¹⁷ eingesetzt wurden. Für geringe Zugaben von J_2 zu HgJ_2 liegen die gemessenen Werte etwas unterhalb der theoret. Kurve (in Abb. 1 strichliert gezeichnet), so daß sich für die Probe mit 96,4 Mol% HgJ_2 eine kryoskopische Zahl von 1,20 und für 91,6 Mol% HgJ_2 1,14 berechnet. Daraus kann geschlossen werden, daß jedes zugesetzte Molekül J_2 ein kryoskopisch wirksames Teilchen erzeugt, daß aber das Lösungsmittel HgJ_2 geringe Abweichungen vom idealen Verhalten zeigt. Daß diese Abweichungen im gesamten System J_2 — HgJ_2 nur gering sind, zeigt der weitere Verlauf der berechneten Liquiduskurve; die Temperaturunterschiede zwischen theoretischen und experimentellen Werten

¹⁶ D. R. Stull, JANAF Thermochemical Tables, The Dow Chemical Company, Midland, Mich., Sept. 1961.

¹⁷ O. Kubaschewski und E. L. Evans, „Metallurg. Thermochem.“ 3rd ed., Pergamon Press, London, 1958.

betragen praktisch im ganzen System nicht mehr als 2° C. Das System J_2 — HgJ_2 besteht im flüssigen Zustand also aus den beiden Molekülarten J_2 und HgJ_2 , die eine Lösung mit nur geringen Abweichungen vom idealen Verhalten bilden.

Im System HgJ_2 — Hg wurde die HgJ_2 -Liquiduskurve für zwei Modelle berechnet. Im ersten Fall wurde angenommen, daß sich Hg in atomarer Form löst. Die Liquiduskurve wurde mit dem Molenbruch $x_{HgJ_2} = [HgJ_2]_0 / ([HgJ_2]_0 + [Hg]_0)$ berechnet, wobei mit $[HgJ_2]_0$ und $[Hg]_0$ die Zahl der ursprünglich sich in der Probe befindlichen Mole bezeichnet werden. Die theoret. Kurve (punktiert in Abb. 2) stimmt mit den exper. Werten (—○—) bis zu einer Konzentration von 10 Mol% Hg überein; dann weichen die exper. Werte im zunehmenden Maße nach niedrigeren Temperaturen ab und die kryoskopische Zahl wird größer als Eins bzw. die Lösung weicht vom idealen Verhalten ab. Im zweiten Fall wurde angenommen, daß sich zugesetztes Hg mit HgJ_2 zu Hg_2J_2 -Molekülen umsetzt. Die Liquiduskurve wurde daher mit dem Molenbruch $x_{HgJ_2} = ([HgJ_2]_0 - [Hg]_0) / [HgJ_2]_0$ berechnet. Bis ungefähr 5 Mol% Hg herrscht wieder vollkommene Übereinstimmung zwischen der theoret. Kurve (strichpunktiert in Abb. 2) und den exper. Werten, dann weicht die theoret. Kurve nach niedrigeren Temperaturen ab, doch bleiben die Abweichungen von ungefähr 10 Mol% Hg an konstant. In beiden Fällen weist die kryoskopische Zahl auf einen Lösungsmechanismus hin, bei dem eine Partikel für jedes Molekül gelösten Stoffes gebildet wird, das heißt, daß bei Zusatz von Hg zu HgJ_2 entweder Hg -Atome in Lösung gehen oder sich ein Hg_2J_2 -Molekül bildet bzw. daß bei Zusatz von Hg_2J_2 zu HgJ_2 durch Disproportionierung Hg -Atome gebildet werden oder Hg_2J_2 in Lösung geht. Kryoskopisch kann aber zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden, doch interpretierte *Grantham*⁶ den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bei Zusatz von Hg_2J_2 zu HgJ_2 -Schmelzen dahingehend, daß sich ein leitendes Salz (Hg_2J_2) in einem nichtleitenden Lösungsmittel (HgJ_2) löst, daß es sich also bei der in HgJ_2 gelösten Species um Hg_2J_2 und nicht um Hg handelt.

In Abb. 3 sind die drei Systeme $HgCl_2$ — Hg ⁷, $HgBr_2$ — Hg ¹ und HgJ_2 — Hg zusammengefaßt, um einen Überblick über die Ähnlichkeiten und die Unterschiede zu gewinnen. In allen drei Systemen finden wir kongruent schmelzende Verbindungen HgX_2 , inkongruent schmelzende Verbindungen Hg_2X_2 , die syntektisch aus zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten gebildet werden, Mischungslücken im flüssigen Aggregatzustand und Eutektika zwischen HgX_2 und Hg_2X_2 . Mit steigender Ordnungszahl nähern sich die flüssigen Schmelzen dem idealen Verhalten und die syntektischen und die kritischen Temperaturen nehmen ab. Die syntektische Linie verkürzt sich vom Jodid- zum Chlorid-System und die

Zusammensetzung der salzreichen syntektischen Schmelze verschiebt sich nach der Zusammensetzung Hg_2X_2 hin. Dadurch nähert sich die syntektische Temperatur dem extrapolierten metastabilen kongruenten Schmelzpunkt von Hg_2X_2 (Tab. 3) und Hg_2F_2 schmilzt bereits stabil kongruent¹⁸. Zwischen den Bildungsenthalpien der Hg_2X_2 -Verbindungen

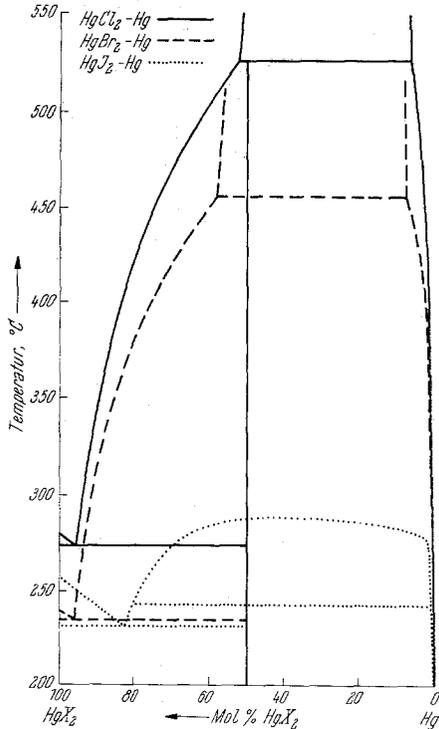


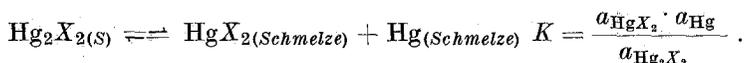
Abb. 3. System HgX_2 -Hg

und ihren Schmelzpunkten besteht eine Beziehung; beide Werte nehmen mit abnehmender Ordnungszahl zu (Tab. 3). Die Mischungslücken sind asymmetrisch und gegen die Metallseite verschoben; die Löslichkeit des Salzes in der Metallschmelze ist wesentlich geringer als die Löslichkeit des Metalls in der Salzschnmelze. Vom Chlorid- zum Jodid-System nimmt die Löslichkeit in der Salzschnmelze zu, die Löslichkeit in der Metallschnmelze ab. Auffällig ist die sehr breite Mischungslücke im System HgJ_2 -Hg und die niedrige kritische Temperatur.

Alle Hg_2X_2 -Verbindungen sind bei Zimmertemp. gegen Disproportionierung gemäß $\text{Hg}_2\text{X}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{HgX}_{2(s)} + \text{Hg}_{(l)}$ stabil, wie aus den

¹⁸ O. Ruff und G. Bahlau, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1752 (1918).

freien Reaktionsenthalpien (Tab. 3) ersichtlich ist, doch werden die Werte mit zunehmender Temp. kleiner und somit die Stabilität geringer. Bei der syntektischen Temp. disproportionieren sich Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 in eine HgX_2 -reiche und eine Hg-reiche Schmelze gemäß



Wenn wir als Annäherung die Aktivitäten durch die Molenbrüche ersetzen und die entsprechenden Werte der Tab. 3 entnehmen, erhalten wir bei den syntektischen Temperaturen gemäß $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ für die Freie Enthalpie folgende Werte (in kcal/Mol):

$$+ 1,13 \text{ für } \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \quad + 0,89 \text{ für } \text{Hg}_2\text{Br}_2, \quad + 0,24 \text{ für } \text{Hg}_2\text{J}_2.$$

Da in diesen Systemen, wegen der zu erwartenden positiven Abweichung vom idealen Verhalten, die Aktivitäten größer sein werden als die Molenbrüche, werden die wahren Enthalpiewerte zwischen obigen Zahlen und Null liegen. Die so berechneten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den teilweise durch thermodynamische Messungen, teilweise durch Abschätzungen erhaltenen Literaturwerten für die Reaktion $\text{Hg}_2\text{X}_{2(s)} = \text{HgX}_{2(L)} + \text{Hg}_{(L)}$ bei der syntektischen Temp. überein (Tab. 3). Der Wert für Hg_2F_2 gilt für festes HgF_2 beim Schmp. von Hg_2F_2 . Hg_2F_2 ist also als einzige HgX_2 -Verbindung bei dieser Temp. gegen Disproportionierung stabil.

Tabelle 3. Einige thermodynamische Eigenschaften der Hg_2X_2 -Verbindungen

	Hg_2F_2	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2J_2
Bildungsenthalpie (ΔH_{298}° , kcal/Mol)	— 117,6 ⁸	— 63 ¹⁷	— 49,4 ¹⁷	— 28,8 ¹⁷
Syntektische Temperatur (°C)	—	525 ⁷	454,2 ¹	241,5
Kongruenter Schmelzpunkt (°C)	570 ¹⁸	529	470	296
Syntektische Salzschnmelze (Mol% HgX_2)	—	52 ⁷	58 ¹	79
Syntektische Metallschnmelze (Mol% HgX_2)	—	6 ⁷	7 ¹	< 0,5
Freie Disproportionierungsenthalpie (ΔG_{298}° , kcal/Mol) ¹⁶	12,74	6,33	6,34	2,12
Freie Disproportionierungsenthalpie ($\Delta G_{\text{synt. Temp.}}^\circ$, kcal/Mol) ¹⁶	8,33	0,70	1,75	1,21

In den letzten zehn Jahren wurden besonders die Alkalimetall—Alkalihalogenid-, die Wismut—Wismuthalogenid- und die Seltenerdmetall—Seltenerdmetallhalogenid-Systeme untersucht¹⁹. Ganz allgemein kann festgestellt werden, daß mit Ausnahme der Cs—CsX-Systeme und des Rb—RbBr-Systems eine Mischungslücke im flüssigen Zustand an der metallreichen Seite auftritt und daß eine Verschiebung der Symmetrie der Mischungslücke feststellbar ist, und zwar von den Jodidsystemen (mit bevorzugter Mischbarkeit in der Salzphase) zu den Fluoridsystemen (mit bevorzugter Mischbarkeit in der Metallphase). In den Bi—X-Systemen tritt außerdem ein syntektisch sich bildendes (BiCl, BiBr) bzw. inkongruent schmelzendes (BiJ) Subhalogenid auf. In den Metall—Jodsyste men Bi—J₂²⁰, K—J₂²¹, Rb—J₂²¹ und Cs—J₂²¹ bewirkt Zusatz von Metall zu Jod eine Gefrierpunktserniedrigung, die Bildung eines jodreichen Eutektikums und weiters einen Anstieg der Liquiduskurve zu den stabilen kongruent schmelzenden jodreichen Salzen (von den inkongruent schmelzenden Polyjodiden des Rb und Cs soll hier abgesehen werden). In allen diesen Systemen herrscht vollkommene Mischbarkeit im flüssigen Zustand. Ein Vergleich zeigt, daß die Hg—X-Systeme dieselben allgemeinen Züge besitzen und daß sie den Bi—X-Systemen im Aufbau am ähnlichsten sind.

¹⁹ M. A. Bredig, „Molten Salt Chemistry“ (Herausgeber M. Blander), Interscience, New York, S. 367 (1964).

²⁰ F. E. Rosztochy und D. Cubicciotti, J. Physic. Chem. **69**, 124 (1965).

²¹ F. E. Rosztochy und D. Cubicciotti, J. Physic. Chem. **69**, 1687 (1965).