

## 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—J<sub>2</sub> wurde thermoanalytisch und visuell untersucht. Im System J<sub>2</sub>—HgJ<sub>2</sub> bildet J<sub>2</sub> mit HgJ<sub>2</sub> ein Eutektikum bei 14,5 Mol% HgJ<sub>2</sub> und 101,3° C. Rotes HgJ<sub>2</sub> wandelt sich bei 131,2° C in gelbes HgJ<sub>2</sub> um, welches bei 256,7° C schmilzt. Im System HgJ<sub>2</sub>—Hg liegt zwischen HgJ<sub>2</sub> und Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> ein Eutektikum bei 82,7 Mol% HgJ<sub>2</sub> und 231,4° C. Bei erstmaligem Aufheizen schmilzt Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> bei 296° C. Unter Gleichgewichtsbedingungen bildet sich Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> syntektisch bei 241,5° C aus einer HgJ<sub>2</sub>-reichen Schmelze mit 79 Mol% HgJ<sub>2</sub> und einer Hg-reichen Schmelze mit < 0,5 Mol% HgJ<sub>2</sub>. 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% HgJ<sub>2</sub> praktisch horizontal. Oberhalb dieser Temperatur herrscht im System J<sub>2</sub>—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 J<sub>2</sub>—HgJ<sub>2</sub> nahezu ideale Lösungen der Molekülararten J<sub>2</sub> und HgJ<sub>2</sub> darstellen. Bei Zusatz von Hg zu HgJ<sub>2</sub>-Schmelzen bilden sich entweder Hg-Atome oder Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>-Moleküle. Abschließend werden die Systeme HgX<sub>2</sub>—Hg thermodynamisch diskutiert und mit anderen Metallhalogenid—Metallsystemen verglichen.

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

The Hg—J<sub>2</sub> system was investigated by thermal analysis and visual observation. In the J<sub>2</sub>—HgJ<sub>2</sub> system J<sub>2</sub> forms a eutectic with HgJ<sub>2</sub> at 14.5 mole% HgJ<sub>2</sub> and 101.3° C. Red HgJ<sub>2</sub> transforms at 131.2° C into yellow HgJ<sub>2</sub> which melts at 256.7° C. In the HgJ<sub>2</sub>—Hg system a eutectic between HgJ<sub>2</sub> and Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> is observed at 82.7 mole% HgJ<sub>2</sub> and 231.4° C. When heated for the first time Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub> melts at 296° C. Under equilib-

rium conditions  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  is formed by a syntectic reaction at  $241.5^\circ\text{C}$  from an  $\text{HgJ}_2$ -rich melt with 79 mole%  $\text{HgJ}_2$  and an  $\text{Hg}$ -rich melt with  $< 0.5$  mole%  $\text{HgJ}_2$ . A miscibility gap in the liquid state exists between both compositions. The critical temperature is  $288^\circ\text{C}$  but the critical immiscibility curve between 20 and 60 mole%  $\text{HgJ}_2$  is practically horizontal. Above this temperature the  $\text{J}_2$ — $\text{Hg}$  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  $\text{J}_2$ — $\text{HgJ}_2$  system are nearly ideal solutions of the molecular species  $\text{J}_2$  and  $\text{HgJ}_2$ .  $\text{Hg}$  dissolves in liquid  $\text{HgJ}_2$  either as  $\text{Hg}$  atoms or as  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  molecules. The  $\text{HgX}_2$ — $\text{Hg}$  systems are discussed thermodynamically and compared with other metal halogenide—metal systems.

In einer vorausgegangenen Arbeit<sup>1</sup> wurde über die Ergebnisse von Untersuchungen im bisher unbekanntem System  $\text{Hg}$ — $\text{Br}_2$  berichtet. Bisher vorliegende Resultate über das System  $\text{Hg}$ — $\text{J}_2$  sind ebenfalls sehr lückenhaft, so daß eine Untersuchung dieses Systems für notwendig erachtet wurde.

Das Lösungsverhalten von  $\text{HgJ}_2$  in  $\text{J}_2$  wurde von *Beckmann*<sup>2</sup> und von *Jander* und *Bandlow*<sup>3</sup>, das Lösungsverhalten von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  in  $\text{HgJ}_2$  von *Beckmann*<sup>4</sup> untersucht. Über das Teilsystem  $\text{HgJ}_2$ — $\text{Hg}_2\text{J}_2$  liegt eine Arbeit von *Pelabon* und *Laude*<sup>5</sup> vor. Bei der Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen erhielt *Grantham*<sup>6</sup> vier Punkte, aus denen er eine Liquiduskurve im Bereich  $\text{HgJ}_2$ — $\text{Hg}_2\text{J}_2$  konstruierte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das System  $\text{Hg}$ — $\text{J}_2$  mittels thermischer Analyse und visueller Beobachtung aufgeklärt. Röntgenographische Untersuchungen in diesem System und in den quasibinären Systemen  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ — $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ — $\text{Hg}_2\text{J}_2$  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.

$\text{Hg}$  (mehrfach destilliert):

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

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

<sup>2</sup> E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* **77**, 200 (1912).

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

<sup>4</sup> E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* **89**, 167 (1914).

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

<sup>6</sup> 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).

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

HgJ<sub>2</sub>: 99,5% HgJ<sub>2</sub>, < 0,2% in KJ unlösliche Anteile, < 0,02% Cl<sup>-</sup>, < 0,02% lösliche Hg-Salze und fremde Schwermetalle (als Pb), < 0,5% Trocknungsverlust, < 0,1% Glührückstand, Löslichkeit in Äthanol und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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 J<sub>2</sub> eintretenden heftigen exothermen Reaktion sehr sorgfältig erhitzt werden. Im übrigen erfolgte die Zubereitung der Proben und die Durchführung der Messungen gemäß den früher mitgeteilten Angaben<sup>1</sup>.

## Resultate

Im System Hg—J<sub>2</sub> erstreckt sich die Mischbarkeit im flüssigen Zustand von J<sub>2</sub> bis Hg. Um die Resultate in einer mit den Systemen Hg—Cl<sub>2</sub><sup>7</sup> und Hg—Br<sub>2</sub><sup>1</sup> vergleichbaren Weise darzustellen, wird zuerst das System J<sub>2</sub>—HgJ<sub>2</sub> und dann das System HgJ<sub>2</sub>—Hg besprochen.

### J<sub>2</sub>—HgJ<sub>2</sub>

Wie Abb. 1 zeigt, handelt es sich hier um ein einfaches eutektisches System zwischen J<sub>2</sub> und HgJ<sub>2</sub>. Die arithmetischen Mittelwerte der Haltepunkte mit den Standardabweichungen sind in Tab. 1 gegeben. Schmelzen zwischen dem Eutektikum und HgJ<sub>2</sub> 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% HgJ<sub>2</sub> und 101,3 ± 0,1° C (Mittelwert aus 27 Messungen). Reines HgJ<sub>2</sub> schmilzt bei 256,7 ± 0,1° C. In der Literatur finden sich eine große Zahl von Schmelzpunkttemperaturen<sup>8</sup>, doch wird in einschlägigen thermodynamischen Kompilationen

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

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

dem von *Bergmann*<sup>9</sup> bestimmten Wert von 257° C der Vorzug gegeben. Vor kurzem untersuchte *Gäumann*<sup>10</sup> den Schmelzpunkt von  $\text{HgJ}_2$  in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton und mehrmaliges Sublimieren erhielt er ein Produkt mit dem

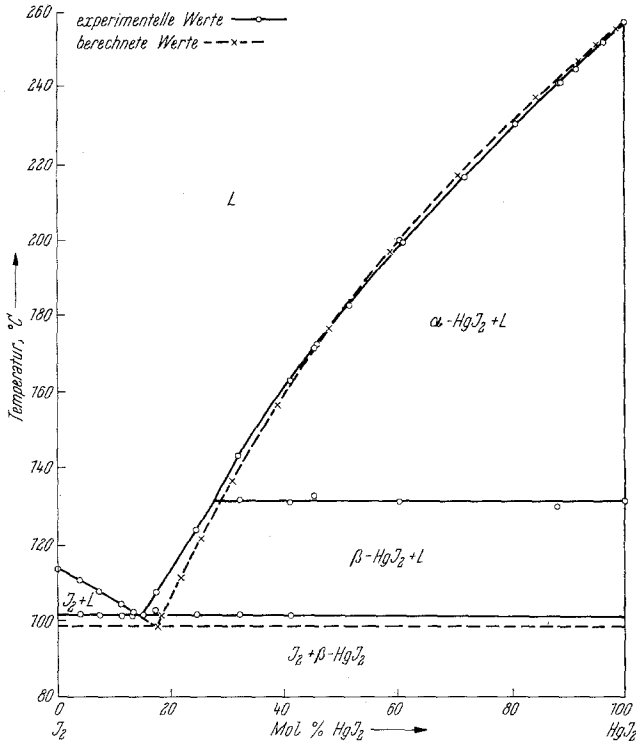


Abb. 1. System Jod— $\text{HgJ}_2$

Schmelzpunkt 253,0° C, doch dürfte dieser Wert zu niedrig liegen. Die Phasenumwandlung des  $\text{HgJ}_2$  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 Resultaten<sup>10</sup>, die mit steigendem Reinheitsgrad sich obigem Wert nähern. *Debye—Scherrer*-Aufnahmen von Proben der Zusammensetzung zwischen  $\text{J}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  zeigten weder Linien einer anderen Verbindung noch eine Änderung der Gitterkonstanten gegenüber den Reinsubstanzen.

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

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

<sup>10</sup> 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	Synteaktikum	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  $140^\circ$  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  $256^\circ$  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  $HgBr_2$ — $Hg$ <sup>1</sup> 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*<sup>6</sup> (81,3 bis 82,6 Mol%  $HgJ_2$  und 230 bis  $235^\circ$  C). Obwohl *Pelabon* und *Laude*<sup>5</sup> den Schmp. von  $HgJ_2$  in guter Übereinstimmung mit uns bei  $256^\circ$  C fanden, weichen ihre Werte für das Eutektikum von 76,3 Mol%  $HgJ_2$  und  $227^\circ$  C merklich von unseren ab. Die Resultate von *Grantham*<sup>6</sup> ( $\Delta$ ) und *Pelabon* und *Laude*<sup>5</sup> (— — —) 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.  $55,0$ <sup>11</sup> und  $K_f = 54,0$ <sup>4</sup> für eine

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

Lösung von 3,2 Mol%  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  in  $\text{HgJ}_2$  nur durch eine Temperaturdifferenz von  $0,3^\circ\text{C}$  unterscheidet.

$\text{Hg}_2\text{J}_2$  schmilzt inkongruent bei  $241,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  (Mittelwert aus 39 Messungen) und disproportioniert sich dabei in eine  $\text{HgJ}_2$ -reiche Schmelze mit ungefähr 79,0 Mol%  $\text{HgJ}_2$  und in eine  $\text{Hg}$ -reiche Schmelze

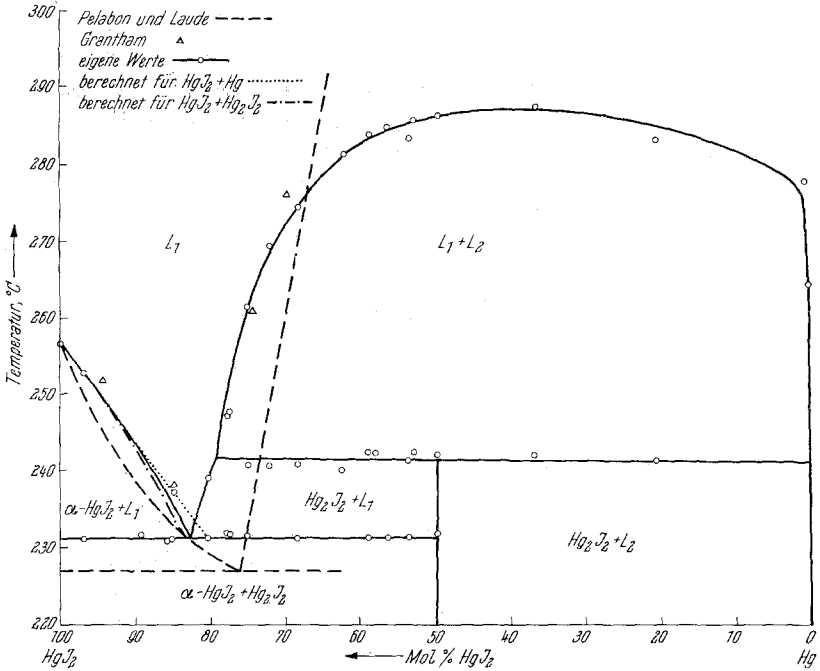


Abb. 2. System  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ - $\text{Hg}$

mit  $< 0,5$  Mol%  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ . Die Mischungslücke schließt sich bei ungefähr  $288^\circ\text{C}$ , doch ist zwischen 60 und 20 Mol%  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  die kritische Entmischungskurve praktisch horizontal. Oberhalb dieser kritischen Temperatur herrscht über den gesamten Konzentrationsbereich von  $\text{J}_2$  bis  $\text{Hg}$  vollkommene Mischbarkeit. Yvon<sup>12</sup> berichtete, daß  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  bei  $290^\circ\text{C}$  schmilzt, jedoch schon bei  $220^\circ\text{C}$  erweicht. François<sup>13</sup> konnte wegen der bei  $292^\circ\text{C}$  eintretenden Zersetzung den Schmp. von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  nicht exakt bestimmen.

Stroman<sup>14</sup> fand für den Schmp. (unter Zers.) einen Wert von  $290^\circ\text{C}$ . Diese Angaben decken sich mit der eigenen Beobachtung, daß beim

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

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

<sup>14</sup> A. Stroman, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2820 (1887).

erstmaligen Aufheizen einer Probe von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ein deutlicher Haltepunkt bei  $296,0^\circ\text{C}$  festgestellt werden konnte, der dem metastabilen kongruenten Schmp. von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  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  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ein eutektischer Haltepunkt erhalten, außerdem konnte nach dem Abkühlen in der Probe feinverteiltes Hg beobachtet werden.

*Pelabon* und *Laude*<sup>5</sup> untersuchten das System  $\text{HgJ}_2$ —Hg wegen der bei  $292^\circ\text{C}$  auftretenden Zersetzung<sup>13</sup> nur bis 64,9 Mol%  $\text{HgJ}_2$ . In Übereinstimmung damit steht die eigene Beobachtung, daß in abgekühlten Proben mit weniger als 68,5 Mol%  $\text{HgJ}_2$  bereits freies Hg auftritt.

Die Zusammensetzung des dem nicht varianten Gleichgewicht zwischen  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und Hg entsprechenden Punktes liegt praktisch bei reinem Hg. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  in Hg nur geringfügig an und erreicht bei  $265^\circ\text{C}$  erst 0,5 Mol%  $\text{HgJ}_2$ .

Beim erstmaligen Erhitzen von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  im *Kofler*-Schmelzpunktsapparat ändert sich bei  $250^\circ\text{C}$  der gelbliche Farbton über Gelborange nach Rot. Bei  $295^\circ\text{C}$  schmilzt  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  unter Schwarzfärbung und unter Bildung von Hg-Tröpfchen. Die von *Bachmann* und *Maginnis*<sup>15</sup> beschriebene reversible Farbänderung von Gelb nach Rot zwischen  $54^\circ$  und  $82^\circ\text{C}$  konnte nicht festgestellt werden. Proben zwischen  $\text{HgJ}_2$  und Hg bilden dunkle, undurchsichtige Schmelzen. Im Bereich der  $\text{HgJ}_2$ -Liquiduskurve scheiden sich primär leuchtend rote, daneben auch gelbe und orangerote Kristalle ab. Beim Erhitzen von Proben mit weniger als 70 Mol%  $\text{HgJ}_2$  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  $430^\circ\text{C}$  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.

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



Feste Proben zwischen  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  sind rot bis gelb und orange und ab 67 Mol%  $\text{HgJ}_2$  konnten Tropfen (freies Hg) festgestellt werden. In Proben zwischen  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  und Hg tritt das flüssige Hg klar in Erscheinung. Hg-reiche Proben mit nur wenig  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  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*<sup>2</sup> wies durch kryoskopische Messungen nach, daß  $\text{HgJ}_2$  in flüssigem  $\text{J}_2$  nicht assoziiert vorliegt und daß die Lösungen den Strom sehr schlecht leiten, daß sich also  $\text{HgJ}_2$  in molekularer Form löst. Die Liquiduskurven im System  $\text{J}_2$ — $\text{HgJ}_2$  (Abb. 1) wurden deshalb unter der Annahme berechnet, daß in Lösung nur  $\text{J}_2$ - und  $\text{HgJ}_2$ -Moleküle vorliegen und daß sie eine ideale Lösung bilden. Zur Berechnung der  $\text{J}_2$ -Liquiduskurve wurde die *Raoult—van't Hoff*sche Gleichung herangezogen und für die Schmelzenthalpie von  $\text{J}_2$  ein konstanter Wert von  $\Delta H_f^\circ = 3,71 \text{ kcal/Mol}$ <sup>16</sup> 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  $\text{HgJ}_2$ -Moleküle ist, sondern die Lösung sich in bezug auf das Lösungsmittel  $\text{J}_2$  zwischen 100 Mol% und 85 Mol%  $\text{J}_2$  ideal verhält. Die  $\text{HgJ}_2$ -Liquiduskurve im System  $\text{J}_2$ — $\text{HgJ}_2$  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  $\Delta H_{(T_f)}^\circ = 4530 \text{ kcal/Mol}$ <sup>16</sup> und für  $\Delta c_p = 4,80 \text{ cal/Mol} \cdot$

Grd<sup>17</sup> eingesetzt wurden. Für geringe Zugaben von  $\text{J}_2$  zu  $\text{HgJ}_2$  liegen die gemessenen Werte etwas unterhalb der theoret. Kurve (in Abb. 1 strichliert gezeichnet), so daß sich für die Probe mit 96,4 Mol%  $\text{HgJ}_2$  eine kryoskopische Zahl von 1,20 und für 91,6 Mol%  $\text{HgJ}_2$  1,14 berechnet. Daraus kann geschlossen werden, daß jedes zugesetzte Molekül  $\text{J}_2$  ein kryoskopisch wirksames Teilchen erzeugt, daß aber das Lösungsmittel  $\text{HgJ}_2$  geringe Abweichungen vom idealen Verhalten zeigt. Daß diese Abweichungen im gesamten System  $\text{J}_2$ — $\text{HgJ}_2$  nur gering sind, zeigt der weitere Verlauf der berechneten Liquiduskurve; die Temperaturunterschiede zwischen theoretischen und experimentellen Werten

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

<sup>17</sup> 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*<sup>6</sup> 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  $HgCl_2$ — $Hg$ <sup>7</sup>,  $HgBr_2$ — $Hg$ <sup>1</sup> 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  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  hin. Dadurch nähert sich die syntektische Temperatur dem extrapolierten metastabilen kongruenten Schmelzpunkt von  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  (Tab. 3) und  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  schmilzt bereits stabil kongruent<sup>18</sup>. Zwischen den Bildungsenthalpien der  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -Verbindungen

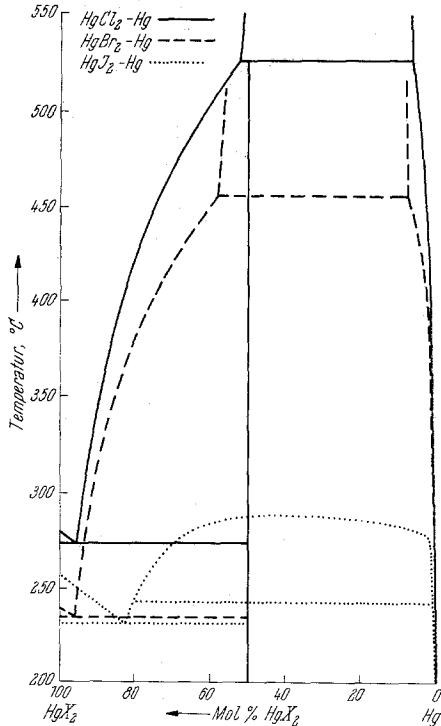


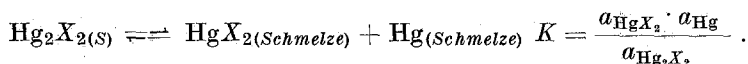
Abb. 3. System  $\text{HgX}_2$ - $\text{Hg}$

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  $\text{HgJ}_2$ - $\text{Hg}$  und die niedrige kritische Temperatur.

Alle  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -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

<sup>18</sup> 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  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  in eine  $\text{HgX}_2$ -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  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  gilt für festes  $\text{HgF}_2$  beim Schmp. von  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ .  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  ist also als einzige  $\text{HgX}_2$ -Verbindung bei dieser Temp. gegen Disproportionierung stabil.

Tabelle 3. Einige thermodynamische Eigenschaften der  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ -Verbindungen

	$\text{Hg}_2\text{F}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$\text{Hg}_2\text{J}_2$
Bildungsenthalpie ( $\Delta H_{298}^\circ$ , kcal/Mol)	— 117,6 <sup>8</sup>	— 63 <sup>17</sup>	— 49,4 <sup>17</sup>	— 28,8 <sup>17</sup>
Syntektische Temperatur (°C)	—	525 <sup>7</sup>	454,2 <sup>1</sup>	241,5
Kongruenter Schmelzpunkt (°C)	570 <sup>18</sup>	529	470	296
Syntektische Salzschnmelze (Mol% $\text{HgX}_2$ )	—	52 <sup>7</sup>	58 <sup>1</sup>	79
Syntektische Metallschnmelze (Mol% $\text{HgX}_2$ )	—	6 <sup>7</sup>	7 <sup>1</sup>	< 0,5
Freie Disproportionierungsenthalpie ( $\Delta G_{298}^\circ$ , kcal/Mol) <sup>16</sup>	12,74	6,33	6,34	2,12
Freie Disproportionierungsenthalpie ( $\Delta G_{\text{synt. Temp.}}^\circ$ , kcal/Mol) <sup>16</sup>	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 untersucht<sup>19</sup>. 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—J<sub>2</sub><sup>20</sup>, K—J<sub>2</sub><sup>21</sup>, Rb—J<sub>2</sub><sup>21</sup> und Cs—J<sub>2</sub><sup>21</sup> 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.

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

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

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