

Quecksilber—Halogensysteme, 3. Mitt.:

Das System Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2

Von

Helga Mikler, E. Hayer und K. L. Komarek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien,
Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1973)

Mercury—Halogen Systems, III: The System Hg_2I_2 — Hg_2Cl_2

The Hg_2I_2 — Hg_2Cl_2 phase diagram was constructed by using X-ray and thermal analyses. At room temperature a miscibility gap in the solid state extends from 14 to 89 mole% Hg_2Cl_2 which closes at 212 °C. Above 212 °C there is a range of complete solid solubility followed at higher temperatures by a three phase region with a minimum in the solidus and liquidus curves at 10 mole% Hg_2Cl_2 and 216 °C. A miscibility gap in the liquid state has a critical temperature of 287 °C for pure Hg_2I_2 which increases strongly on addition of Hg_2Cl_2 .

Bisher wurde in der Literatur noch wenig über Phasendiagramme von Quecksilber(I)-halogeniden untereinander berichtet. Das System Hg_2Br_2 — Hg_2Cl_2 wurde von *Vegard* und *Hauge*¹ röntgenographisch untersucht. Die Proben wurden durch Fällen von KBr/KCl -Lösungen bestimmter Konzentration mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ hergestellt. Die Autoren konnten zeigen, daß Hg_2Br_2 und Hg_2Cl_2 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Im System Hg_2J_2 — Hg_2Br_2 ² konnte röntgenographisch ebenfalls eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen den Randkomponenten festgestellt werden. Die entsprechenden Proben wurden in evakuierten Glasgefäßen aus berechneten Mengen Hg_2J_2 und Hg_2Br_2 bei höherer Temperatur hergestellt. An beiden Systemen wurden keine thermischen Untersuchungen durchgeführt.

Für das System Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2 fehlen sowohl röntgenographische als auch thermische Daten. Bekannt sind die Randsysteme Hg — J_2 und Hg — HgCl_2 . Das System Hg — J_2 wurde von *Dworsky* und *Komarek*³, das System Hg — HgCl_2 von *Yosim* und *Mayer*⁴ untersucht. Beide Phasendiagramme sind einander ähnlich, neben der kongruent schmelzenden Verbindung HgJ_2 bzw. HgCl_2 existiert inkongruent schmelzendes Hg_2J_2

bzw. Hg_2Cl_2 , welche syntektisch aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gebildet werden. Im flüssigen Aggregatzustand haben beide Systeme eine Mischungslücke sowie ein Eutektikum zwischen HgJ_2 und Hg_2J_2 bzw. HgCl_2 und Hg_2Cl_2 . Die syntektische Temperatur von Hg_2J_2 beträgt $241,5^\circ\text{C}$, der kongruente metastabile Schmelzpunkt 296°C ; die entsprechenden Werte von Hg_2Cl_2 liegen bei 525°C bzw. 529°C . Die Mischungslücke zwischen der salzreichen und der quecksilberreichen Schmelze schließt sich im System $\text{HgJ}_2\text{—Hg}$ bei ungefähr 288°C ; im System $\text{HgCl}_2\text{—Hg}$ kann mit zunehmender Temperatur ebenfalls ein Schließen der Mischungslücke angenommen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das System $\text{Hg}_2\text{J}_2\text{—Hg}_2\text{Cl}_2$ röntgenographisch und thermisch untersucht. Aus den erhaltenen Ergebnissen konnte das vollständige System $\text{Hg}_2\text{J}_2\text{—Hg}_2\text{Cl}_2$ erstellt werden.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterialien dienten gelbes Quecksilber(I)jodid mit einem Gehalt von $> 99,0\%$ Hg_2J_2 (Erg B6) und Quecksilber(I)chlorid mit einem Gehalt von $> 99,0\%$ Hg_2Cl_2 (DAB 6 sublimiert), beide von der Fa. E. Merck AG, Darmstadt.

Die über P_2O_5 getrockneten Salze wurden, in der gewünschten Zusammensetzung gut durchgemischt, in Quarzampullen gefüllt, welche mehrfach evakuiert, mit reinem Argon gespült und unter 10^{-3} Torr abgeschmolzen wurden. Die Ampullen mit etwa 4 g Gesamteinwaage wurden in einem Kupferblock, der mit entsprechenden Bohrungen für die Quarzampullen versehen war, in einem elektrischen Rohrofen 24 Std. getempert. Aus Vorversuchen wurden die für die verschiedenen Probenzusammensetzungen optimalen Herstellungstemperaturen ermittelt. Für Proben mit 10 bis 40 Mol% Hg_2Cl_2 betragen sie 190°C bzw. 210°C , mit 50 und 60 Mol% Hg_2Cl_2 260°C und mit 80 und 90 Mol% Hg_2Cl_2 300°C . Anschließend wurde der ganze Kupferblock mit den Ampullen in Eis/Wasser abgeschreckt. Zur Ermittlung des Gleichgewichts wurden kleine Probenmengen in Quarzröhrchen gefüllt, welche evakuiert, mit Argon gefüllt und unter Vak. abgeschmolzen wurden. Diese Proben wurden ebenfalls im Kupferblock im elektrischen Rohrofen mehrere Tage bei der gewünschten Temperatur belassen und anschließend abgeschreckt.

Die röntgenographischen Arbeiten wurden auf einem Kristalloflex IV (Fa. Siemens) mit gefilterter CuK_α -Strahlung durchgeführt. Für Pulveraufnahmen wurde die Substanz in *Mark*röhrchen gefüllt und in *Debye—Scherrer*-Kameras von 57,29 mm Durchmesser gebracht. Hochtemperaturaufnahmen erfolgten in einer *Guinier—Lenne*-Kamera (Fa. Enraf Nonius). Da Quecksilberverbindungen bei höherer Temperatur mit Platin reagieren, konnte das für die Probenaufbringung vorgesehene Platinnetz nicht verwendet werden. Das Pulver wurde daher in mehrere *Mark*kapillaren gefüllt, welche so abgeschmolzen wurden, daß sie an Stelle des Platinnetzes übereinander im Präparateträger befestigt werden konnten, und dieser wurde dann in den Ofen geschoben. Wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung mußte jede Probe mindestens zwei Tage bei der gewünschten

Temperatur getempert werden, bevor eine Aufnahme gemacht werden konnte. Infolge der durch die Glaskapillaren verursachten Absorption betrug die Belichtungszeit ca. 12 Stdn.

Die thermischen Analysen erfolgten in einer bereits beschriebenen vollautomatisch arbeitenden Anlage zur Durchführung von differentiellen Thermoanalysen^{5, 6}. Die Proben (ca. 2 g) wurden in dünnwandige Pyrexglaskörper eingeschmolzen und zusammen mit einem Neutralkörper (leerer Glaskörper) in die Apparatur gebracht. Bei diesen Proben erwiesen sich Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten von 1 bis 3°/Min. als optimal. Die Thermolemente (Platin/Platin—10% Rhodium) wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen bei den Schmelzpunkten von Sn, Zn, Cd und Sb geeicht.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Differentialthermoanalyse*

Mol% Hg ₂ Cl ₂	Liquidus- Temperatur, °C	Solidus- Temperatur, °C	Haltepunkte, °C
0 (reines Hg ₂ J ₂)	241	241	231 — 288 (296)
5	224	216	— 295
10	216	—	— 300
15	280	217	— 326
20	300	220	— 360
30	330	248	214 —
50	385	292	212 —
60	420	312	212 —
80	465	—	212 —
90	490	450	— —
100 (reines Hg ₂ Cl ₂)	525	525	273 — — (529)

Ergebnisse und Diskussion

Für die *DTA*-Untersuchungen wurden sowohl Hg₂J₂ und Hg₂Cl₂ im gewünschten Mengenverhältnis (Gesamtmenge 2 g), als auch die im experimentellen Teil beschriebenen Proben etwa der gleichen Menge verwendet. In beiden Fällen ergaben sich identische Ergebnisse. Die Zusammensetzung der Proben, berechnet aus den Einwaagen, sowie die beobachteten thermischen Effekte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Hg₂J₂ und Hg₂Cl₂ kristallisieren tetragonal, beide Salze haben die gleiche Raumgruppe D_{4h}^{17} — I_4/mmm mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Debyeogramme der von den Herstellungstemperaturen abgeschreckten homogenen Proben ließen sich tetragonal indizieren. Die Reflexe entsprachen ebenfalls der Raumgruppe D_{4h}^{17} — I_4/mmm . Die aus den rückwärtigen Reflexen berechneten Gitterparameter hängen linear von der Zusammensetzung ab und sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Gitterkonstanten von Hg₂J₂⁷ und Hg₂Cl₂⁸ lassen sich als Randpunkte in diese Gerade einzeichnen.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtslage wurden die Proben bei tieferer Temperatur getempert. Proben mit 10, 30, 50, 60, 80 und 90 Mol% Hg_2Cl_2 wurden 50 Tage bei 70 °C und 20 Tage bei 150 °C gehalten. Die Röntgenogramme von Proben mit 10 und 90 Mol% Hg_2Cl_2 blieben unverändert, hingegen zeigten jene der dazwischen liegenden Mischungen alle das gleiche Linienmuster von zwei tetragonalen Systemen, deren Gitterkonstanten zwischen 10 und 20 bzw. nahe bei 90 Mol% Hg_2Cl_2 lagen. Die Reflexe der bei 70 °C getemperten Proben zeigten gegenüber jenen der bei 150 °C getemperten eine geringfügige Linienverschiebung

Tabelle 2. Werte der Gitterparameter im System Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2

Zusammensetzung	a , (Å)	c , (Å)
Hg_2J_2	4,933	11,633
10 Mol% Hg_2Cl_2	4,91	11,60
14 Mol% Hg_2Cl_2^*	4,87	11,53
20 Mol% Hg_2Cl_2	4,85	11,49
30 Mol% Hg_2Cl_2	4,83	11,43
40 Mol% Hg_2Cl_2	4,78	11,32
50 Mol% Hg_2Cl_2	4,73	11,27
60 Mol% Hg_2Cl_2	4,67	11,22
80 Mol% Hg_2Cl_2	4,57	11,04
89 Mol% Hg_2Cl_2^*	4,52	11,00
90 Mol% Hg_2Cl_2	4,51	10,99
Hg_2Cl_2	4,478	10,914

* Zusammensetzung des Hg_2J_2 - bzw. Hg_2Cl_2 -reichen Mischkristalls, der sich durch Tempern bei 150 °C aus einer homogenen Probe ergibt.

in Richtung zu den Reinkomponenten. Proben mit 30, 50 und 60 Mol% Hg_2Cl_2 wurden nun im Trockenschrank in senkrecht gestellten Pyrexampullen 20 Tage bei 150 °C getempert. Während dieser Zeit trennte sich der ursprüngliche Mischkristall in einen roten kristallinen Anteil, der sich am oberen Ampullenende absetzte, und in einen gelben, der am Boden blieb. Röntgenaufnahmen dieser Proben bestätigten das Vorhandensein eines Hg_2J_2 -reichen roten und eines Hg_2Cl_2 -reichen gelben Mischkristalls, deren Gitterparameter mit den bereits beschriebenen übereinstimmten. Der Hg_2J_2 -reiche Mischkristall lag bei 14 Mol% Hg_2Cl_2 , der Hg_2Cl_2 -reiche bei 89 Mol%. Diese Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen sind in Abb. 1 bzw. Tab. 2 wiedergegeben.

Für die Bestimmung der Subsoliduskurve wurden Proben mit 30, 50, 60 und 80 Mol% Hg_2Cl_2 jeweils 5 Tage bei 184, 203, 208 und 210 °C getempert. Die Berechnung der Gitterkonstanten der jeweiligen Mischkristalle erfolgte aus den Rückwärtsreflexen von Pulveraufnahmen von

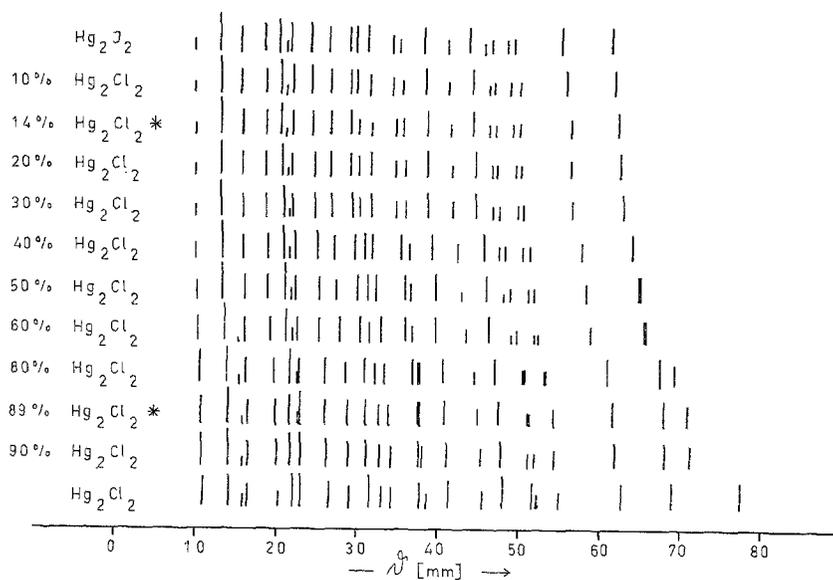


Abb. 1. Strichdiagramm im System Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2

* Zusammensetzung des Hg_2J_2 - bzw. Hg_2Cl_2 -reichen Mischkristalls, der sich durch Tempern bei 150°C aus einer homogenen Probe ergibt.

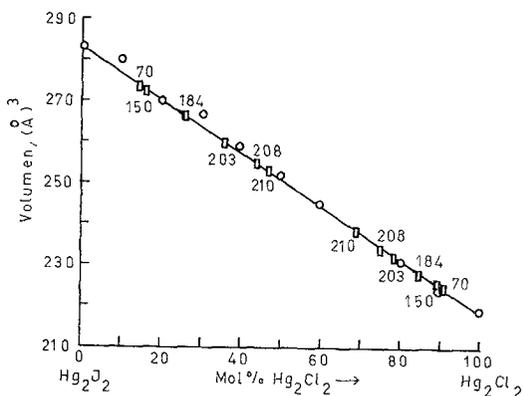


Abb. 2. Volumina der Elementarzellen im System Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2 . ○ Volumina der Elementarzellen der homogenen Mischkristalle. □ Volumina der Elementarzellen der Hg_2J_2 - und Hg_2Cl_2 -reichen Mischkristalle, die sich durch Tempern bei den jeweils angegebenen Temperaturen aus homogenen Proben ergeben

Proben mit 50 und 60 Mol% Hg_2Cl_2 , da diese etwa gleich starke relative Intensitäten des Hg_2J_2 -reichen und des Hg_2Cl_2 -reichen Mischkristalls aufwiesen. Für eine bessere Bestimmung des Kurvenzuges wurden die

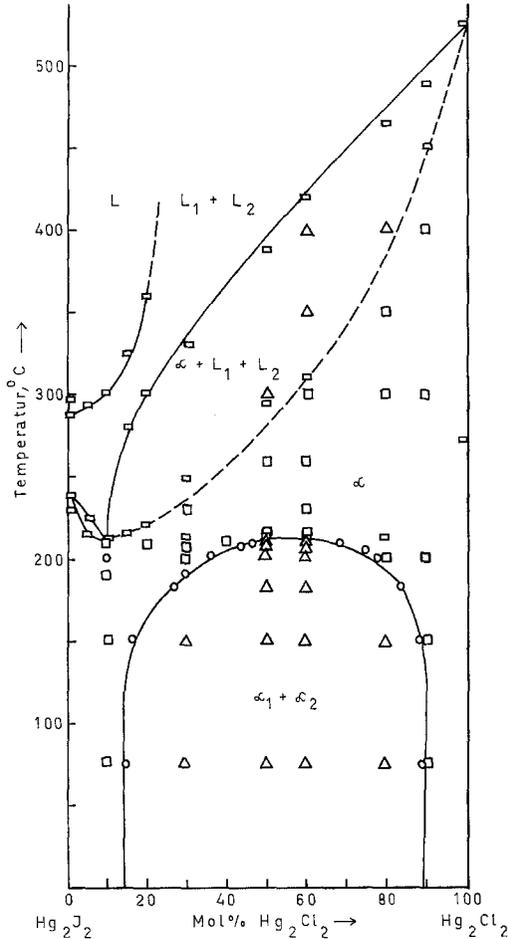


Abb. 3. Zustandsdiagramm des Systems Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2 . \square Thermische Effekte; \square röntgenographisch einphasig; \triangle röntgenographisch zweiphasig; \circ aus Röntgenmessungen berechnete Punkte der Substitutionskurve

Volumina der Elementarzellen der Mischkristalle der Proben aus dem Homogenitätsbereich gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, liegen die Werte auf einer Geraden. In diese Kurve wurden auch die Volumina der Hg_2J_2 -reichen und der Hg_2Cl_2 -reichen

Mischkristalle, die sich bei den verschiedenen Tempertemperaturen ergaben, eingetragen. Ab 214 °C blieben die Pulveraufnahmen der getemperten Proben unverändert, womit der Haltepunkt von 212 °C als obere kritische Mischungstemperatur bestätigt werden konnte.

Zusätzlich wurden von Proben mit 60 Mol% Hg_2Cl_2 Hochtemperaturröntgenaufnahmen hergestellt. Der von 260 °C abgeschreckte Mischkristall zerfiel bei 185 °C in eine heterogene Mischung von zwei Mischkristallen, deren Gitterparameter mit jenen, die sich aus Proben ergaben, welche 5 Tage bei 184 °C getempert wurden, weitgehend übereinstimmten.

Zur Untersuchung des homogenen Bereiches wurden noch Proben mit 30 und 60 Mol% Hg_2Cl_2 bei 230 °C, 50 und 60 Mol% bei 260 °C, 60, 80 und 90 Mol% bei 300 °C, 80 Mol% bei 350 °C und 90 Mol% bei 400 °C getempert. Die Debyeogramme dieser getemperten Proben erwiesen sich als weitgehend identisch mit jenen der ungetemperten.

Einen weiteren Beweis für die Mischungslücke im festen Zustand lieferte die mikroskopische Betrachtung von Proben mit 40, 50 und 60 Mol% Hg_2Cl_2 . Kleine Probenmengen wurden zwischen zwei Objektträger verklebt und im Heizmikroskop untersucht. Beim Aufheizen konnte zwischen 90 und 200 °C eine Trennung in zwei Kristallarten beobachtet werden, wobei die roten Kristalle auf das obere Deckglas sublimierten. Bei etwa 220 °C begannen die roten Kristalle zu zerfließen, und die gesamte Masse verwandelte sich in eine dunkelviolette Schmelze, die sich unter heftiger Blasenentwicklung bei 250 bis 300 °C zersetzte. Wegen der dunklen, undurchsichtigen Schmelze konnten Solidus- und Liquiduskurve kaum erkannt werden.

Die Ergebnisse der *DTA*-Messungen und der röntgenographischen Untersuchungen wurden für die Konstruktion des Zustandsdiagrammes des Systems Hg_2J_2 — Hg_2Cl_2 verwendet. Wie Abb. 3 zeigt, handelt es sich um ein System mit einer breiten, nahezu symmetrischen Mischungslücke im festen Aggregatzustand, die sich bei Zimmertemperatur von etwa 14 bis 89 Mol% Hg_2Cl_2 erstreckt und deren obere kritische Mischungstemperatur 212 °C beträgt. Darüber existiert lückenlose Mischkristallbildung. Die Solidus- und Liquidus-Kurven, die ein Dreiphasengebiet einschließen, haben bei 216 °C und 10 Mol% Hg_2Cl_2 ein Schmelzpunktminimum. Die Soliduskurve kann auch als syntektischer Kurvenzug aufgefaßt werden, der Mischkristall schmilzt inkongruent und disproportioniert sich dabei in eine salzreiche und eine quecksilberreiche Schmelze, deren Zusammensetzungen außerhalb des in Abb. 3 gezeigten Systems liegen. Es kann deshalb aus diesem Schnitt nichts über die Mengenverhältnisse der beiden Schmelzen ausgesagt werden. Längs der Liquiduskurve verschwindet der letzte Rest des Mischkristalls und es bleiben zwei nicht mischbare Flüssigkeiten. Die Mischungslücke im flüssigen Zustand schließt sich an der Hg_2J_2 -reichen Seite, die kritische Ent-

mischungskurve beginnt bei reinem Hg_2J_2 bei 288 °C und steigt bis zu 20 Mol% Hg_2Cl_2 auf 360 °C steil an. Bei höheren Hg_2Cl_2 -Konzentrationen bleibt die Mischungslücke bis zu reinem Hg_2Cl_2 hin nach oben offen, es kann jedoch in Analogie zu den Systemen HgJ_2 — Hg^3 und HgCl_2 — Hg^4 angenommen werden, daß sie sich mit zunehmender Temperatur schließt.

Literatur

- ¹ *L. Vegard* und *Th. Hauge*, *Z. Physik* **42**, 1/14 (1927).
- ² *R. Dworsky*, Dissertation, Univ. Wien 1970.
- ³ *R. Dworsky* und *K. L. Komarek*, *Mh. Chem.* **101**, 984 (1970).
- ⁴ *S. J. Yosim* und *S. W. Mayer*, *J. Physic. Chem.* **64**, 909 (1960).
- ⁵ *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, *Mh. Chem.* **103**, 896 (1972).
- ⁶ *E. Hayer*, Dissertation, Univ. Wien 1970.
- ⁷ *H. E. Swanson*, *R. K. Fuyat* und *G. M. Ugrinic*, *NBS Circular* 539, Vol. IV, 49 (1955).
- ⁸ *H. E. Swanson* und *E. Tatge*, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **46**, 318 (1951).