

Die Löslichkeit von Quecksilber in verschiedenen Metallen

Von

G. Jangg und E. Lugscheider

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1973)

Solubility of Mercury in Various Metals

Investigations by X-ray analysis proved that V, Nb, Ta, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co, Re, Ru, Rh, Os, Ir, Al, Th, and U dissolve only negligible amounts of mercury. The solubility of mercury in platinum up to 250 °C is small; at 250 °C the solubility increases abruptly to ca. 15.5% and alters little with further temperature increases. The jump at 250 °C corresponds to a peritectic reaction in the system Pt—Hg. The data obtained are in good agreement with data in the literature. Manganese dissolves at 500 °C ca. 0.3–0.5% Hg; the temperature dependence of the solubility was not examined. Rhenium forms no compounds with Hg, at least at 100–500 °C. The metals of the Va and VIa-group of the periodic table do not dissolve any measurable amounts of Zn.

Die Systeme des Quecksilbers mit anderen Metallen (*Me*) waren, vor allem in den letzten Jahrzehnten, Gegenstand intensiver Untersuchungen. Neben der Zusammensetzung und der Struktur der *Me*—Hg-Verbindungen wurde vor allem die Löslichkeit der Metalle in Quecksilber, auch der extrem wenig in Quecksilber löslichen, mit großer Genauigkeit bestimmt. Über die Löslichkeit des Quecksilbers in den Metallen ist aber bisher wenig bekannt geworden. Wir haben daher versucht, weitere Daten für die Quecksilberlöslichkeit zu erarbeiten.

Die Untersuchungen der Löslichkeit des Quecksilbers in verschiedenen Metallen wurde nach der üblichen röntgenographischen Methode, bei der die Gitteraufweitung durch das gelöste Zweitmetall bestimmt wird, durchgeführt. Dazu wurden möglichst feine Metallpulver höchster Reinheit (Uran, Thorium: Fa. Nukem, Platinmetalle: Fa. Degussa, Rhenium: Wah Chang Corp; übrige Metalle: Metallwerk Plansee) in Mengen von etwa 0,2–0,3 g in Quarzröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser eingesetzt, die

entsprechende Menge Quecksilber mittels einer Kolbenmikropipette zugesetzt und die Gefäße nach Evakuieren zugeschmolzen. Nach einer einheitlichen Temperzeit von 350 Stdn. bei den gewählten Temperaturen wurden die Proben rasch an Luft abgeschreckt. Vorversuche ergaben, daß 350 Stdn. in allen Fällen ausreichten; auch bei 1000 Stdn. Wärmebehandlung wurden stets die gleichen Ergebnisse erhalten.

Die mit Quecksilber wärmebehandelten Pulver wurden schließlich in einer argongefüllten glove-box aus den Quarzgefäßen entnommen, sehr sorgfältig auf ebene Präparateträger aufgebracht und mit Abdeckfolie gasdicht abgedeckt. Die Präparate wurden im Zählrohrgoniometer untersucht, wobei in jedem Falle, um möglichst genaue Vergleichsmessungen zu erhalten, ohne Quecksilberzusatz wärmebehandelte Metallpulver mitgeprüft wurden. Auf diese Weise ließ sich eine Relativgenauigkeit der Parameterbestimmung von $\pm 0,001 \text{ \AA}$ erreichen; die Absolutgenauigkeit ist naturgemäß geringer.

Die Metallpulver reagierten während der Wärmebehandlung mit dem Behälterwerkstoff nicht. Die Gitterparameter der ohne Quecksilber eingesetzten Metalle blieben in allen Fällen durch die Wärmebehandlung innerhalb der Genauigkeit der Methodik unbeeinflusst. Lediglich bei Thorium und Uran wurden die Innenwände des Quarzröhrchens durch eine Reaktion mit dem Metall dunkel gefärbt. Aber auch in diesen Fällen waren die Gitterparameter der Metalle nicht verändert.

Für die Untersuchung der Löslichkeit des Quecksilbers in Metallen, die bei der Temperatur der Wärmebehandlung Quecksilberverbindungen bilden (Titan, Zirkonium), konnte nicht von Pulvern ausgegangen werden. In diesen Fällen wurden dünne Blechabschnitte (Feinbleche der Fa. Wah Chang Corp.) zusammen mit Quecksilber in etwas größere Quarzgefäße eingesetzt. An der Oberfläche der Bleche bildete sich dabei eine dünne Schichte der Quecksilberverbindung, die in der Glove-Box mit einer Rasierklinge abgeschabt wurde. Die so vorbehandelten Blechabschnitte wurden dann in das Goniometer eingesetzt. Die Relativgenauigkeit der Parametermessungen war bei Verwendung von Blechen mit $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ noch größer, weil sich die Bleche genauer justieren ließen als die Pulverproben.

Ergebnisse

Bei den meisten untersuchten Metallen war innerhalb der Meßgenauigkeit keine meßbare Änderung der Gitterkonstante festzustellen (Tab. 1). Diese Metalle vermögen also nur äußerst geringe Mengen an Quecksilber in feste Lösung aufzunehmen.

Die Untersuchung der Löslichkeit des Quecksilbers in Rhenium machte Schwierigkeiten, weil das eingesetzte Rheniumpulver, selbst bei sehr langer Wärmebehandlung, nicht von Quecksilber benetzt wurde. Es gelang jedoch, eine rasche Benetzung schon bei niedriger Temperatur zu erhalten, wenn das Rheniumpulver vor dem Einsetzen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mit gut gereinigtem Wasserstoff vorreduziert wurde. Rhenium löst aber auch dann nur geringe Mengen an Quecksilber; die Gitterparameter blieben innerhalb der Fehlergrenzen konstant (untersucht bei 400 und $500 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Untersuchungen ergaben weiters, daß Rhenium, zu-

mindestens im untersuchten Temperaturbereich (150—500 °C), auch keine Quecksilberverbindungen bildet. Im Goniometer wurden — bei Blechproben, bei denen eventuelle Oberflächenschichten nicht von den Blechen abgekratzt wurden — in jedem Falle die Röntgeninterferenzen des reinen Rheniums beobachtet.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von mit Quecksilberzusatz getempertem Metall

Metall	Temperatur der Wärme- behandlung, °C	Hg-Zugabe At%	gemessene Gitterparameter reines Metall Å	Gitterparameter mit Hg-Zusatz Å
Vanadin	800	5	3,038	3,038
Niob	800	5	3,303	3,304
Tantal	800	5	3,308	3,306
Chrom	400	10	2,882	2,883
Molybdän	800	5	3,147	3,146
Wolfram	800	5	3,165	3,165
Eisen	800	10	2,863	2,864
Kobalt	800	10	3,541	3,542
Nickel	260	5	3,522	3,521
Ruthenium	800	10	$a = 2,69_9$ $c = 4,28_7$	$a = 2,69_3$ $c = 4,28_5$
Rhodium	800	10	3,799	3,798
Osmium	800	10	$a = 2,7_2$ $c = 4,3_0$	$a = 2,7_3$ $c = 4,2_9$
Iridium	800	10	3,837	3,836
Aluminium	260	5	4,048	4,049
Thorium	800	5	5,085	5,085
Uran	800	5	$a = 2,76_8$ $b = 5,85_9$ $c = 4,95_0$	$a = 2,76_7$ $b = 5,85_6$ $c = 4,96_4$
Titan	280, 400 u. 500	10	$a = 2,95_0$ $c = 4,68_3$	$a = 2,95_0$ $c = 4,68_3$
Zirkonium	280, 400 u. 500	10	$a = 3,23_1$ $b = 5,14_3$	$a = 3,23_1$ $b = 5,14_3$

Von den in die Untersuchungen miteinbezogenen Metallen zeigten lediglich Platin und Palladium starke Gitteraufweitung. Bei diesen Metallen ist ein Lösevermögen für Quecksilber schon aus der Literatur bekannt¹⁻³. Daneben wurde auch bei Mangan eine meßbare, wenn auch geringe Gitterparameteränderung gefunden. Die Löslichkeit in Mangan, die bisher noch nicht bekannt war, und die in Platin, für die in den eigenen Untersuchungen eine deutliche Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde, wurden näher untersucht.

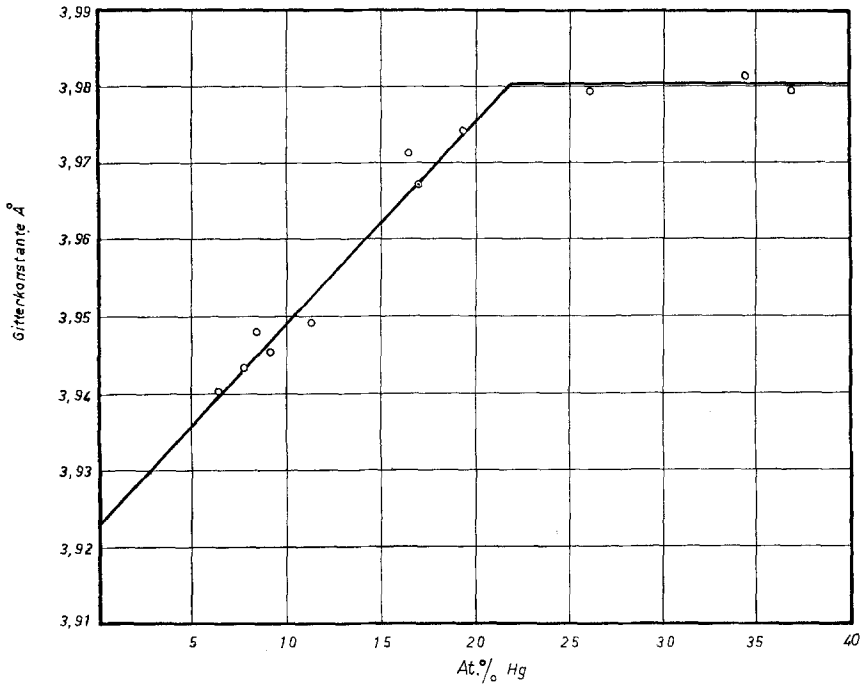


Abb. 1. Gitterparameter der Pt—Hg-Mischkristalle in Abhängigkeit vom Hg-Gehalt

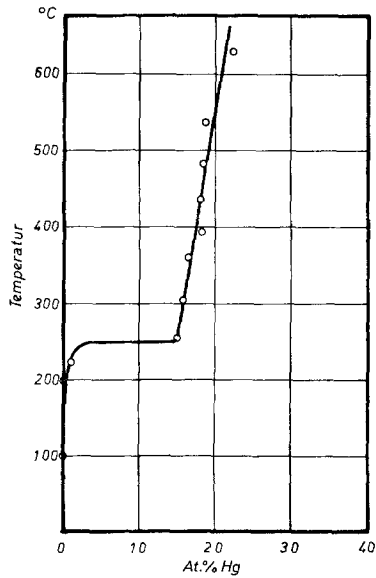


Abb. 2. Grenzlöslichkeit von Hg in Pt in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Löslichkeit des Quecksilbers in Platin in Abhängigkeit von der Temperatur

Die für die Ermittlung der Löslichkeit des Quecksilbers in Platin bei verschiedenen Temperaturen notwendige Eichkurve (Abb. 1) wurde durch 300stdg. Tempern von Platinpulver zusammen mit verschiedenen Quecksilbermengen bis 37 At% bei einheitlich 630 °C und Bestimmung der Gitterparameter der quecksilberhaltigen Pulver aufgenommen. Bei den Messungen der Löslichkeit wurden jeweils 30 At% Quecksilber zugesetzt, einheitlich 400 Stdn. auf der Temperatur (100—630 °C) gehalten, die Proben abgeschreckt und, wie beschrieben, röntgenographisch untersucht.

Tabelle 2. Löslichkeit von Quecksilber in Platin bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur, °C	Gitterparameter, Å	Löslichkeit, At%
reines Platin	3,923 ₀	—
100	3,923 ₀	0
200	3,923 ₅	0,2
220	3,926 ₀	1,0
255	3,962 ₀	15,3
307	3,964 ₄	16,1
367	3,965 ₀	16,5
395	3,970 ₂	18,5
440	3,969 ₃	18,1
482	3,971 ₃	18,7
540	3,972 ₂	18,9
630	3,979 ₅	22,6

Durch besonders sorgfältiges Justieren der Proben im Goniometer konnten Relativgenauigkeiten von $\pm 0,0005$ Å im Gitterparameter erreicht werden. Die gefundenen Löslichkeiten des Quecksilbers in Platin in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tab. 2 und Abb. 2 zusammengefaßt.

Die Löslichkeit des Quecksilbers in Platin ist nach diesen Untersuchungen bei Temperaturen unter etwa 250 °C gering und steigt bei dieser Temperatur sprunghaft auf höhere Werte. Der Knick in der Löslichkeitstemperaturkurve weist darauf hin, daß im System Pt—Hg auf der platinreichen Seite eine peritektische Reaktion auftritt. Dieser Befund stimmt gut mit Ergebnissen von Dampfdruck- und Röntgenuntersuchungen⁴ im System Pt—Hg überein, bei denen ein peritektischer Zerfall der platinreichsten Quecksilberverbindung PtHg in Platin und PtHg₂ bei 240—250 °C festgestellt wurde. Oberhalb 250 °C nimmt die Löslichkeit des Quecksilbers in Platin nur noch wenig zu. Die gefundenen Werte sind etwas niedriger als die von *Plakssin* und *Suworowskaja* angegebenen² (ohne Temperaturangabe), stimmen aber sehr gut mit denen von *Bauer*, *Nowotny* und *Stempfl*¹, die für eine Temperatur von 450 °C eine Löslichkeit von 18,5 At% angeben, überein.

Die Löslichkeit des Quecksilbers in Mangan

Für die Untersuchungen der Löslichkeit von Quecksilber in Mangan wurde Elektrolytmanganpulver eingesetzt, das zuerst im Hochvakuum bei 600 °C möglichst vollständig entgast wurde. Um bei der Entgasung möglichst sauber zu arbeiten, war das Manganpulver in einem „Getter-

Tabelle 3. *Gitterparameter von mit Quecksilber wärmebehandeltem Mangan, Temperatur einheitlich 500 °C*

Quecksilberzusatz, At%	Gitterparameter, Å
0	8,8958 ± 0,0005
0,1	8,8962
0,5	8,8984
1,0	8,8990
1,5	8,8984
40	8,8989

Tabelle 4. *Gitterparameter von mit Zink getemperten Metallen*

Metall	Wärme- behandlungs- temperatur, °C	Zn-Zusatz, At%	Gitterparameter	
			reines Metall, Å	Zn-Zusatz, Å
Vanadin	800	5	3,038	3,038 ± 0,001
Niob	800	5	3,304	3,304
Tantal	800	5	3,307	3,307
Chrom	800	5	2,882	2,881
Molybdän	800	5	3,147	3,147
Wolfram	800	5	3,165	3,164

kasten“ allseitig von Titanschwamm umgeben, der eventuell noch vorhandene Gasreste aufnahm. An den 400 Stdn. bei einheitlich 500 °C mit verschiedenen Mengen Quecksilber getemperten Manganpulverproben wurden geringfügige, aber außerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 0,0005$ Å) liegende Gitteraufweitungen bei Quecksilbergehalten bis etwa 0,5 At% gemessen (Tab. 3).

Quecksilber scheint demnach bei 500 °C geringfügig (0,3—0,5 At%) in Mangan löslich zu sein. In Anbetracht der geringen Löslichkeit wurde auf die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verzichtet.

Die Löslichkeit von Zink in den Metallen der Gruppen Va und VI a des Periodensystems

Zusätzlich wurde auch die Löslichkeit des Zinks, das in derselben Gruppe des Periodensystems wie Quecksilber steht, in verschiedenen Metallen untersucht. Die Untersuchungen konnten auf die gleiche Weise wie mit Quecksilber durchgeführt werden. Nach den Ergebnissen der Gitterparametermessungen (Tab. 4) ist Zink in diesen Metallen nicht meßbar löslich.

Der Befund steht im Einklang mit Angaben von *Chasanov* und Mitarb.⁵, wonach die Löslichkeit von Zink in Vanadin vernachlässigbar gering ist. Er steht jedoch im deutlichen Widerspruch zu Angaben von *Lihl* und *Jenitschek*⁶, die bei Untersuchungen an Chrom—Zink-Legierungen, die sie durch Abdestillieren des Quecksilbers von elektrolytisch hergestellten Chrom—Zink-Amalgamen erhalten hatten, eine Löslichkeit des Zinks in Chrom von 57 At% bei 250 °C fanden.

Die Autoren danken der Firma Monte Amiata, Rom, für die Unterstützung der Arbeiten.

Literatur

- ¹ *E. Bauer, H. Nowotny und A. Stempf, Mh. Chem.* **84**, 692 (1953).
- ² *I. N. Plaksin und N. A. Souworowskaja, Acta Physicochim. USSR* **13**, 83 (1940).
- ³ *K. Terada und F. W. Cagle, Acta Cryst.* **14**, 1299 (1961).
- ⁴ *G. Jangg und T. Dörtbudak, Z. Metallkde., im Druck.*
- ⁵ *M. G. Chasanov, R. Schablaske, P. D. Hunt und B. Tani, Trans. AIME* **227**, 485 (1963).
- ⁶ *F. Lihl und P. Jenitschek, Z. Metallkde.* **45**, 686 (1954).