

Dampfdruckuntersuchungen im System Ca—Hg*

Von

Gerhard Jangg und Gerald Weihs

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. April 1975)

Vapour Pressure Measurements in the System Ca—Hg

Vapour pressure measurements in the system Ca—Hg (0–50 at% Ca) at temperatures between 250 and 500° C confirmed the existence of the phases CaHg₅, CaHg₃, CaHg₂, and CaHg. Further phases do not exist in the examined range. CaHg₃ crystallizes with stoichiometric composition without any homogeneity range, but CaHg₅ and CaHg₂ have small (0.2 and 0.8 at% resp.) homogeneity ranges. The examinations confirm the peritectic decomposition of CaHg₅ (263 °C) and the stability of CaHg₃, CaHg₂ and CaHg up to temperatures above 500 °C. The “heats of reaction” of the Hg-rich Ca—Hg-compounds formed from CaHg and Hg, as calculated from vapour pressure measurements are relatively small. Further experiments proved that Hg is not soluble in Ca at least at a temperature of 450 °C.

Die erstmals von *W. Biltz* und *F. Meyer*¹ zur Untersuchung von Amalgamsystemen eingesetzte und später vervollkommnete² Methode der Messung des Hg-Dampfdruckes über verschieden zusammengesetzten Amalgamen mit Hilfe des „Isoteniskopes“ hat sich als wertvoll zur Ermittlung von thermodynamischen Daten von Hg-Verbindungen sowie deren Existenzbereichen, Umwandlungstemperaturen und Homogenitätsbereichen erwiesen^{2–7}. Durch den im Isoteniskop sehr exakt zu kontrollierenden isothermen Abbau von Amalgamen werden die Hg-Verbindungen mit genau stöchiometrischer Zusammensetzung gut kristallin und sehr geeignet für röntgenographische Strukturuntersuchungen erhalten⁸. An aus dem Isoteniskop entnommenen Proben wurden mehrfach die Strukturen verschiedener Hg-Verbin-

* Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka* zum 70. Geburtstag gewidmet.

dungen⁸⁻¹¹, u. a. einer sehr schwierig erfaßbaren Phase, des Ti_3HgO^{11} , zugehörig zum Typ $T_3BX^{12, 13}$ (T = Übergangsmetall; B = Metalle; X = Nichtmetall, O, C oder N), mit Perowskitstruktur aufgeklärt.

Die schon früher eingehend beschriebene Methode² bewährte sich auch für die Untersuchung von Ca-Amalgamen. Die Ergebnisse der Messungen beim isothermen Abbau sind in Abb. 1 zusammengefaßt. Solange noch freies Quecksilber vorhanden war, wurde beim isothermen

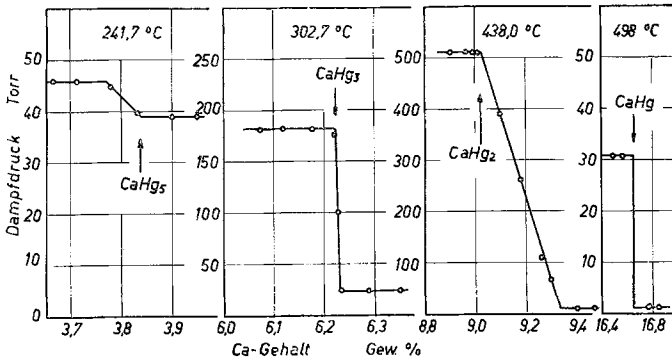


Abb. 1. Abbauisothermen von Ca-Amalgamen verschiedener Zusammensetzung

Abbau bei 241,7 °C ein Dampfdruck von 46 Torr gemessen, der, wegen der hohen Löslichkeit des Calciums in Quecksilber¹⁴, bei dieser Temperatur um 13,3 Torr niedriger ist als der von reinem Quecksilber. Bis zu einem Ca-Gehalt im Amalgam von 3,77 Gew% bleibt der Dampfdruck konstant und fällt dann innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 3,77—3,84 Gew% auf 39 Torr. Der Dampfdruckabfall zeigt die Existenz der Verbindung $CaHg_5$ (3,842 Gew% Ca) an und weist auf einen sehr schmalen Homogenitätsbereich hin. Weitere Dampfdrucksprünge beim isothermen Abbau zeigten die Verbindungen $CaHg_3$ (bei genau der theoretischen Zusammensetzung und ohne meßbaren Homogenitätsbereich), $CaHg_2$ (geringer Homogenitätsbereich) und von $CaHg$ an. Ein weiterer isothermer Abbau war wegen des niedrigen Dampfdruckes der Verbindung $CaHg$ nicht mehr möglich.

Aus den Abhängigkeiten des Dampfdruckes über den verschiedenen Ca—Hg-Verbindungen von der Temperatur konnten die thermodynamischen Daten der Bildung der Ca-Verbindungen (Tab. 1) errechnet werden. Da die Daten der Verbindung $CaHg$ nicht aus den Dampfdruckmessungen bestimmt werden konnten und noch nicht be-

kannt sind, beziehen sich die Daten auf die Bildung der Verbindungen aus CaHg und Hg(l).

Wie in der mehrfach zitierten früheren Arbeit² angegeben, sind aus Schnittpunkten von Dampfdrucktemperaturkurven, die verschiedenen Phasen entsprechen, Umwandlungen bzw. Zersetzungstemperaturen abzuleiten. Wie die Abb. 2a, in die auch die gemessenen Hg-Dampfdrucke über Ca-gesätt. Quecksilber bei verschiedenen Tem-

Tabelle 1. *Reaktionsenthalpie und Entropie der Bildung von Ca—Hg-Verbindungen aus CaHg und Hg*

Reaktion	ΔH kcal/Formelgewicht	ΔS cal/Grad
$\text{CaHg} + \text{Hg}_{(g)} = \text{CaHg}_2$	$-5,7 \pm 0,5$	$+3,1 \pm 0,3$
$\text{CaHg} + 2 \text{Hg}_{(g)} = \text{CaHg}_3$	$-9,7$	$+0,9$
$\text{CaHg} + 4 \text{Hg}_{(s)} = \text{CaHg}_5$	$-11,0$	$-0,05$

peraturen mit aufgenommen sind, zeigt, schneiden im Falle der Ca—Hg-Verbindungen die dem CaHg₅ und dem CaHg₃ entsprechenden Dampfdrucktemperaturkurven die Dampfdruckkurve des mit Calcium gesätt. Quecksilbers. Diese beiden Phasen zerfallen also peritektisch entsprechend $\text{CaHg}_5 \rightarrow \text{CaHg}_3 + 2 \text{Hg}_{(ca)}$ bzw. $\text{CaHg}_3 \rightarrow \text{CaHg}_2 + \text{Hg}_{(ca)}$. Die Zersetzungstemp. von CaHg₅ kann aus dem Schnittpunkt mit 263 °C angegeben werden.

Interessant ist, daß die Dampfdruck—Temperaturkurve von mit Calcium gesätt. Quecksilber nicht stetig verläuft, sondern daß bei der peritektischen Zersetzungstemperatur der Hg-reichsten Verbindung, CaHg₅, ein Knick auftritt (Abb. 2a). Ähnliche Knicke wurden auch in der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit verschiedener Metalle in Quecksilber beobachtet¹⁵. Die unstetige Änderung der Lösungswärme bei Temperaturen von peritektischen Umsetzungen wurde in der zitierten Arbeit auf das Vorliegen von Ordnungszuständen in der flüssigen Phase zurückgeführt, die auch noch etwas über den Temperaturen des Zerfalles der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Verbindungen erhalten bleiben und erst bei weiterer Temperaturzunahme verschwinden. Auch die Unstetigkeiten in der Dampfdruck—Temperaturbeziehung über Ca-gesätt., Bodenkörper enthaltenden Quecksilber lassen sich auf diese Weise, nämlich durch die Aktivitätsänderung des Quecksilbers infolge des in einem kleinen Temperaturbereich über der peritektischen Zerfallstemperatur des CaHg₅ vorhandenen Ordnungszustandes, erklären.

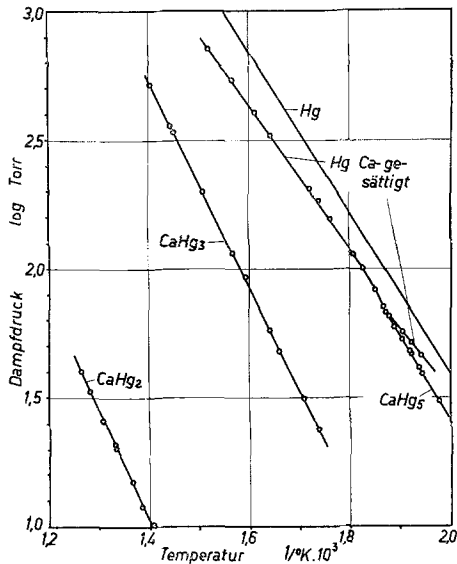


Abb. 2a. Hg-Dampfdruck über verschiedenen Ca—Hg-Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur (rezipr. absol.)

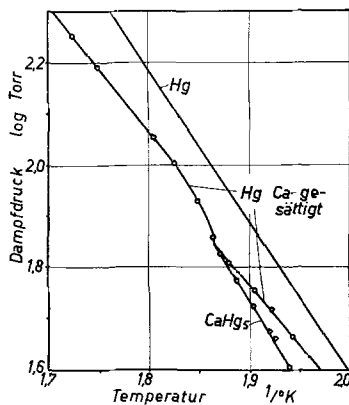


Abb. 2b. Ausschnitt aus Abb. 2a. Unstetigkeit in der Dampfdruck—Temperaturkurve bei der Temperatur des peritektischen Zerfalls von CaHg₅

Die Ergebnisse der Arbeiten stimmen ausgezeichnet mit den Angaben von *Bruzzone* und *Merlo*¹⁶ überein, denen durch thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen die Aufklärung des vollständigen Zustandsschaubildes Ca—Hg gelang. In Übereinstimmung mit diesen Autoren kann auf Grund der eigenen Arbeiten

angegeben werden, daß im System Ca—Hg im Bereich bis zu 50 At% Ca bei 200—500 °C die Phasen CaHg_5 , CaHg_3 , CaHg_2 und CaHg existieren und weitere Phasen ausgeschlossen sind. Die Dampfdruckmessungen erlaubten über die thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen hinaus die Aussage, daß CaHg_3 genau stöchiometrisch ohne meßbaren Homogenitätsbereich kristallisiert und daß CaHg_5 und CaHg_2 schmale Homogenitätsbereiche ($\text{CaHg}_{5,00-5,09}$ bzw. $\text{CaHg}_{1,93-2,00}$) aufweisen. Über den Homogenitätsbereich von CaHg kann aus den Dampfdruckmessungen nichts mehr ausgesagt werden. Auch die gemessene Zersetzungstemperatur von 263 °C (CaHg_5) stimmt gut mit früheren Angaben^{14, 16} überein.

Löslichkeit von Hg in Ca

Die Bestimmung der Löslichkeit von Hg in festem Ca wurde auf die übliche röntgenographische Methode versucht. Für die Untersuchungen wurde Ca-Metall zusammen mit verschiedenen großen Mengen Quecksilber sechs Wochen bei 450 °C in verschweißten Stahlgefäßen getempert. Nach Abschrecken wurden in einer glove box flache Scheiben herausgeschnitten, deren Oberfläche sorgfältig durch Feinabdrehen auf einer in der glove box befindlichen Drehbank geglättet wurde. Diese Proben wurden, um höchste Präzision der Gitterparametermessungen zu gewährleisten, sorgfältig im Goniometer justiert. Um ein Anlaufen der Proben beim Einsetzen in das Goniometer und während der Messung zu verhindern, wurden die Oberflächen durch Anstreichen mit Zaponlack geschützt (Abdecken mit Mylar-Folie bewährte sich nicht). Die Goniometermessungen machten Schwierigkeiten, da bei den üblichen hohen Winkeln keine einwandfrei auswertbaren Reflexe gewonnen werden konnten. Es mußte daher bei niedrigen Winkeln (Reflexe der Fläche 311 bei etwa 28°) gemessen werden. Um den schon ins Gewicht fallenden Einfluß der Probengeometrie berücksichtigen zu können, wurde auf die Probenoberfläche als Standard sehr feines Si-Pulver in die Zaponlackschicht miteingebunden. Die Gitterparameter des Calciums konnten so auf $\pm 0,0005$ Å genau vermessen werden.

Bei diesen Untersuchungen konnte in keinem Falle (15 Proben mit bis zu 10 Gew% Hg, getempert einheitlich bei 450 °C) eine meßbare Gitterparameteränderung beobachtet werden, so daß in Übereinstimmung mit^{16, 17} eine meßbare Löslichkeit von Hg in Ca auszuschließen ist.

Literatur

- ¹ W. Biltz und F. Meyer, Z. anorg. Chem. **176**, 23 (1928).
- ² G. Jangg und F. Steppan, Z. Metallkde. **56**, 172 (1965).
- ³ G. Jangg und W. Gröll, Z. Metallkde. **56**, 232 (1965).

- ⁴ *H. R. Kirchmayr* und *G. Jangg*, Mh. Chem. **96**, 1147 (1965).
- ⁵ *G. Jangg*, *H. R. Kirchmayr* und *H. B. Mathis*, Z. Metallkde. **58**, 724 (1967).
- ⁶ *E. Lugscheider* und *G. Jangg*, Z. Metallkde. **64**, 711 (1973).
- ⁷ *G. Jangg* und *T. Dörbuda*, Z. Metallkde. **64**, 715 (1973).
- ⁸ *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **96**, 443 (1965).
- ⁹ *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **96**, 884 (1965).
- ¹⁰ *F. Kurka* und *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **98**, 2414 (1967).
- ¹¹ *F. Kurka* und *P. Ettmayer*, Mh. Chem. **99**, 1836 (1968).
- ¹² *H. H. Stadelmaier* und *A. C. Fraker*, Z. Metallkde. **53**, 48 (1962).
- ¹³ *H. Nowotny*, Berg- und Hüttenm. Mh. **110**, 171 (1965).
- ¹⁴ *A. Eilert*, Z. anorg. Chem. **151**, 96 (1926).
- ¹⁵ *G. Jangg* und *H. Palman*, Z. Metallkde. **54**, 364 (1963).
- ¹⁶ *G. Bruzzone* und *F. Merlo*, J. Less Common Met. **32**, 237 (1973).
- ¹⁷ *B. N. Aleksandrov* und *O. I. Lomonov*, J. Fiz. Khim. [russ.] **55**, 3003 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. G. Jangg
Institut für chemische Technologie
anorganischer Stoffe
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich