

Die Aktivitätskoeffizienten des Hg im Indiumamalgam beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase

GÜNTER FRANCK

OSRAM-Studiengesellschaft

(Z. Naturforsch. 26 a, 150–153 [1971]; eingegangen am 24. Oktober 1970)

The Activity Coefficients of Hg in In-amalgams at the Solid-liquid Phase Transition

By 2537 Å resonance absorption the temperature dependency of mercury partial pressure of different In-amalgams is measured. — The Hg-concentrations of the investigated amalgams are 1.9–20 atomic per cent. The temperature interval is 30–160 °C. In the solid+liquid two-phase region the activity coefficient of mercury is strongly diminished with growing temperature. For temperatures higher than 130 °C the Hg-vapour pressure in the two-phase region falls with growing temperature.

With the help of a generalized Clausius-Clapeyron formula for a three phase system with two components the mercury vapour pressure in the liquid+solid two-phase region is calculated. There is a good agreement with our experimental results.

Im folgenden soll über die mit Hilfe von Resonanzabsorptionsmessungen der 2537 Å-Linie gewonnenen Hg-Gleichgewichtsdampfdrucke über verschiedenen Hg–In-Legierungen und die hiermit mögliche Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten des Hg im Indiumamalgam berichtet werden. Wir betrachten solche Temperatur- und Konzentrationsbereiche, in denen die Legierung mit wachsendem T die feste, fest-flüssige und flüssige Phase (vgl. Phasendiagramm Abb. 3 a) durchläuft.

10 Legierungen verschiedener Zusammensetzung werden untersucht. Die Hg-Konzentrationen der Proben liegen zwischen 20 Mol-% und 1,9 Mol-% Hg. Das betrachtete Temperaturintervall ist 30–160 °C.

Über das Phasen- und Dampfdruckverhalten von Indiumamalgamen liegen bereits mehrere Arbeiten vor: In ^{1–6} wird das Phasendiagramm fester und flüssiger Hg–In-Legierungen eingehend untersucht. Röntgen-Strukturanalysen werden außer in ^{1, 2} in ^{7–9} durchgeführt. PREDEL und ROTHACKER ¹⁰ stellen p_{Hg} -Messungen an flüssigen In-Amalgamen im T -Bereich 284–423 °C an. In einer neueren Arbeit ¹¹

werden Hg-Partialdrucke an flüssigen und festen Amalgamen zwischen 40 °C und 120 °C bestimmt. Auf Grund einer sehr indirekten Meßmethode sind die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch wenig genau. — BUTLER ¹² bestimmt bei 25 °C an flüssigen In-Amalgamen die Aktivitätskoeffizienten f_{In} des In mit Hilfe von EMK-Messungen an elektrischen Ketten. Mit der aus der Gibbs-Duhemschen Beziehung folgenden Relation

$$\log f_{\text{Hg}} = - \int_0^{x_{\text{In}}} \frac{x_{\text{In}}}{1-x_{\text{In}}} d \log f_{\text{In}} \quad (1)$$

läßt sich dann auch f_{Hg} im flüssigen Amalgam (für $T=25$ °C) berechnen. — In ¹³ werden nach der Knudsen-Methode Hg-Dampfdrucke von flüssigen Amalgamen für die Hg-Molkonzentration 0,2–0,95 im Temperaturbereich 40–100 °C gemessen.

Aussagen über die Aktivitätskoeffizienten des Hg beim Übergang von festen zu flüssigen In-Amalgamen lagen bis jetzt nicht vor.

Sonderdruckanforderungen an Dr. GÜNTER FRANCK, OSRAM-Studiengesellschaft, D-8000 München 90, Hellabrunner Str. 1.

¹ B. R. COLES, M. F. MERRIAM u. Z. FISK, J. Less-Common Metals **5**, 41 [1963].

² W. MORAWIETZ, Chemie-Ing. Techn. **36**, 638 [1964].

³ L. F. KOZIN u. N. N. TANANAEVA, Russ. J. Inorg. Chem. **6**, 463 [1961].

⁴ G. JANGG, Z. Metallk. **53**, 612 [1962].

⁵ R. V. CHIARENZELLI u. O. L. J. BROWN, J. Chem. Eng. Data **7**, 477 [1962].

⁶ G. L. EGGERT, Trans. ASM **55**, 891 [1962].

⁷ YOUNG SOO KIM, C. L. STANDLEY, R. F. KRUEH u. G. L. T. CLAYTON, J. Chem. Phys. **34**, 1464 [1961].

⁸ C. TYZACK u. G. V. RAYNOR, Trans. Faraday Soc. **50**, 675 [1954].

⁹ M. W. HELLER u. L. E. MUSGRAVE, J. Less-Common Metals **20**, 77 [1970].

¹⁰ B. PREDEL u. D. ROTHACKER, Acta Metallurgica **15**, 135 [1967].

¹¹ H. WASHIMI, Jap. J. Appl. Phys. **8**, 1268 [1969].

¹² J. N. BUTLER, J. Phys. Chem. **68**, 1828 [1964].

¹³ J. J. DAMELINCOURT, J. DESBARATS, J. VILLAIN u. PH. WAGUET, C. R. Acad. Sci. Paris **270** B, 1661 [1970].



Meßmethode und Ergebnisse

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Als Lichtquelle für die 2537 Å-Linie dient die positive Säule einer thermostatisierten Hg-Niederdruckentladung sehr konstanter Intensität. Die jeweils zu untersuchende Legierung wird in Form von Würfeln (ca. 1 mm³) in eine 250 mm lange, mit optisch planen Fenstern versehene Küvette gegeben. Diese ist auf 10⁻⁴ Torr evakuiert und befindet sich in einem mit Suprasilfenstern versehenen Ofen regelbarer Temperatur. Die Meßgeschwindigkeit beträgt 18°/60 min. Eine mit Rein-Hg gefüllte Küvette gleicher Größe dient zur Eichung.

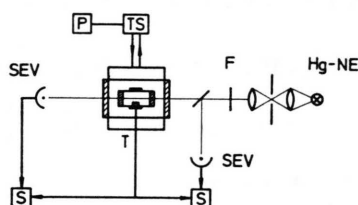


Abb. 1. Versuchsschema. — P: Programmgeber, TS: Thermo-
stat, F: 2537 Å-Filter, S: Schreiber, T: Thermoelement.

Die Frage, ob das Absorptionsverhalten des Hg-Dampfes bei gleicher Teilchendichte noch explizit von der Dampftemperatur (sie liegt beim Amalgam naturgemäß höher als beim Rein-Hg) infolge der Linienverbreiterung durch Doppler-Effekt abhängt, wird so untersucht, daß bei bestimmten Temperaturen in je eine evakuierte Küvette Hg derart eingedampft wird, daß nur die den jeweiligen Sättigungsdampfdrücken entsprechende Menge Hg vorhanden ist. Aus der T -Abhängigkeit der Transmission des Hg-Dampfes oberhalb der Einfülltemperatur kann daher der Doppler-Effekt-Einfluß berücksichtigt werden. Er ist für große Temperaturdifferenzen nicht mehr vernachlässigbar.

In Abb. 2 sind die Dampfdruckkurven und die hiermit erhaltenen Aktivitätskoeffizienten einiger Legierungen wiedergegeben. Im Temperaturintervall des Zweiphasengebietes Liquidus + Solidus tritt eine plötzliche Veränderung in der Dampfdruckgeraden auf. Sie äußert sich in einem sprunghaften Abnehmen des Aktivitätskoeffizienten beim Übergang von der festen zur flüssigen Phase. Physikalisch interessant ist der Befund, daß bei den Legierungen $x_{\text{Hg}} = 0,038$ und $x_{\text{Hg}} = 0,019$ der Hg-Dampfdruck im Mischphasengebiet mit wachsendem T abnimmt.

In Abb. 3 b sind die gemessenen Dampfdruckisothermen gegen die Molkonzentration x_{Hg} aufgetragen. Im Mischphasengebiet ist p_{Hg} unabhängig von der gewählten Zusammensetzung. Es liegt ein „in-differentes Gleichgewicht“ vor. Das heißt, bei Steigerung der gewählten Molkonzentration x_{In} bleiben die Konzentrationen x_{Hg} der flüssigen sowie der

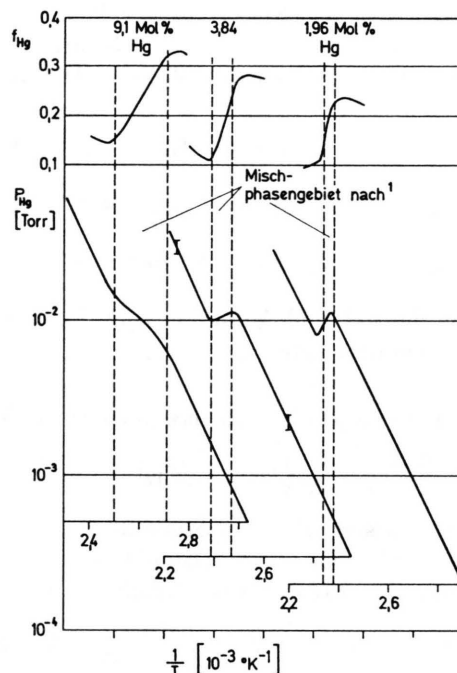


Abb. 2. Gemessene Hg-Dampfdrucke und Hg-Aktivitätskoeffizienten einiger Hg-In-Legierungen. — Korrelation zum Phasendiagramm.

festen Phase konstant und entsprechen den durch die Liquidus- bzw. Soliduskurven bei $T = \text{const}$ bestimmten Werten. Es ändern sich nur die Massenverhältnisse der festen und flüssigen Phase.

Diskussion

Ein physikalisches Verständnis des in Abb. 2 gezeigten charakteristischen Dampfdruckverhaltens im Liquidus + Solidus-Gebiet und eine quantitative Berechnung der Aktivitätskoeffizienten f_{Hg} ist durch die folgenden Überlegungen möglich.

Für jede Phase eines heterogenen Systems mit den Komponenten k gilt die Beziehung von Gibbs-Duhem

$$\sum_{k=1}^N x_k^\alpha d\mu_k^\alpha - V^\alpha dp^\alpha + S^\alpha dT^\alpha = 0 \quad (2)$$

(μ_k^α chemisches Potential der Komponente k in der Phase α , x_k^α Molenbruch der Komponente k , V^α Molvolumen der Phase α , S^α molare Entropie der Phase α).

Im Gleichgewicht müssen die Beziehungen

$$d\mu_k^\alpha = d\mu_k, \quad dp^\alpha = dp, \quad dT^\alpha = dT \quad (3)$$

erfüllt sein.

Für den Fall der Koexistenz der Phasen Liquidus (l), Solidus (s), Dampf (d) im binären System Hg–In haben wir dann die folgenden Differentialgleichungen:

$$x_{\text{Hg}}^{\text{d}} d\mu_{\text{Hg}} + (1 - x_{\text{Hg}}^{\text{d}}) d\mu_{\text{In}} - V^{\text{d}} dp + S^{\text{d}} dT = 0, \quad (4)$$

$$x_{\text{Hg}}^{\text{s}} d\mu_{\text{Hg}} + (1 - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}) d\mu_{\text{In}} - V^{\text{s}} dp + S^{\text{s}} dT = 0, \quad (5)$$

$$x_{\text{Hg}}^{\text{l}} d\mu_{\text{Hg}} + (1 - x_{\text{Hg}}^{\text{l}}) d\mu_{\text{In}} - V^{\text{l}} dp + S^{\text{l}} dT = 0. \quad (6)$$

Division durch T und Auflösung nach dp/dT ergibt nach einigen Umformungen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{\text{d}} - S^{\text{l}} + \frac{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{d}}}{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}} (S^{\text{l}} - S^{\text{s}})}{V^{\text{d}} - V^{\text{l}} + \frac{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{d}}}{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}} (V^{\text{l}} - V^{\text{s}})}. \quad (7)$$

Wir vernachlässigen nun V^{l} gegen V^{d} und den zweiten Term im Nenner gegen V^{d} . Bei Verwendung der Beziehung $\Delta S = \Delta H/T$ ersetzen wir die molaren Enthalpien H durch die partiellen molaren Enthalpien H_{Hg} , H_{In} der Komponenten und nehmen an, daß sich in der Dampfphase praktisch nur Hg-Dampf befindet ($p = p_{\text{Hg}}$, $H^{\text{d}} = H_{\text{Hg}}^{\text{d}}$). Wir erhalten dann aus (7) mit $V^{\text{d}} = RT/p_{\text{Hg}}$ die folgende Dampfdruck-

formel für den Hg-Partialdruck über dem in der Liquidus + Solidus-Phase befindlichen Amalgam:

$$\frac{1}{p_{\text{Hg}}^{1+s}} \cdot \frac{dp_{\text{Hg}}^{1+s}}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left\{ (H_{\text{Hg}}^{\text{d}} - H_{\text{Hg}}^{\text{l}}) - \frac{1 - x_{\text{Hg}}^{\text{l}}}{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}} [x_{\text{Hg}}^{\text{s}} (H_{\text{Hg}}^{\text{l}} - H_{\text{Hg}}^{\text{s}}) + (1 - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}) (H_{\text{In}}^{\text{l}} - H_{\text{In}}^{\text{s}})] \right\}. \quad (8)$$

x_{Hg}^{l} und x_{Hg}^{s} sind die (temperaturabhängigen) Hg-Molkonzentrationen auf der Liquidus- bzw. Soliduskurve. – Gegenüber der Dampfdruckformel, die für den Hg-Partialdruck über der flüssigen Phase allein gilt, tritt in (8) eine Zusatzenthalpie

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Zus.}} &= \frac{1 - x_{\text{Hg}}^{\text{l}}}{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}} [x_{\text{Hg}}^{\text{s}} (H_{\text{Hg}}^{\text{l}} - H_{\text{Hg}}^{\text{s}}) + (1 - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}) (H_{\text{In}}^{\text{l}} - H_{\text{In}}^{\text{s}})] \\ &= \frac{1 - x_{\text{Hg}}^{\text{l}}}{x_{\text{Hg}}^{\text{l}} - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}} [x_{\text{Hg}}^{\text{s}} \Delta H_{\text{Schm., Hg}} + (1 - x_{\text{Hg}}^{\text{s}}) \Delta H_{\text{Schm., In}} + \Delta H_{\text{Misch.}}] \end{aligned} \quad (9)$$

auf. $\Delta H_{\text{Schm.}}$ sind die Schmelzenthalpien von Hg bzw. In. $\Delta H_{\text{Misch.}}$ ist die Differenz aus den konzentrationsabhängigen partiellen molaren Mischungsenthalpien der flüssigen und der festen Phase. Die Zusatzenthalpie läßt sich in Korrelation zum Aktivitätskoeffizienten setzen:

$$\frac{d \ln p_{\text{Hg}}^{1+s}}{d(1/T)} = \frac{d \ln (p_{\text{Hg}}^{\text{l}} \cdot f_{\text{Hg}})}{d(1/T)} = \frac{d \ln p_{\text{Hg}}^{\text{l}}}{d(1/T)} + \frac{d \ln f_{\text{Hg}}}{d(1/T)} = (-1/R) [(H_{\text{Hg}}^{\text{d}} - H_{\text{Hg}}^{\text{l}}) - \Delta H_{\text{Zus.}}] = (-1/R) \Delta H_{\text{eff}} \quad (10)$$

(p_{Hg}^{1+s} : Dampfdruck über der Mischphase, p_{Hg}^{l} : Dampfdruck über der flüssigen Phase).

Ist $\Delta H_{\text{Zus.}}$ positiv, so wird beim Verdampfen von 1 Mol Hg aus dem Amalgam durch das gleichzeitige Erstarren von flüssigem Hg–In gerade die Schmelzwärme $\Delta H_{\text{Zus.}}$ frei. f_{Hg} sinkt mit T und p_{Hg}^{1+s} nimmt im Mischphasengebiet weniger stark mit T zu als im Liquidus-Gebiet. Im Falle

$$\Delta H_{\text{Zus.}} > H_{\text{Hg}}^{\text{d}} - H_{\text{Hg}}^{\text{l}} \quad (11)$$

$$\text{wird} \quad d \ln p_{\text{Hg}}^{1+s} / d(1/T) > 0. \quad (12)$$

Das Vorzeichen der effektiven Verdampfungsenthalpie kehrt sich um, und der Hg-Dampfdruck sinkt mit steigendem T .

Mit Hilfe der aus dem Phasendiagramm abzulesenden $x_{\text{Hg}}^{\text{l}}(T)$ - und $x_{\text{Hg}}^{\text{s}}(T)$ -Werte auf der Liquidus- bzw. Soliduskurve und bei Kenntnis der molaren Enthalpien in (9) kann $\Delta H_{\text{Zus.}}$ allein als Funktion von T angegeben werden. Integration von (8)

liefert dann die absoluten Hg-Partialdrucke im Mischphasengebiet, sofern hier (wegen der frei bleibenden Integrationskonstante) der Dampfdruck (bzw. der Aktivitätskoeffizient f_{Hg}) bei einem einzigen T -Wert bekannt ist. Aus den in ¹⁰ angegebenen Aktivitäten für das flüssige In-Amalgam läßt sich zunächst die Verdampfungsenthalpie $H_{\text{Hg}}^{\text{d}} - H_{\text{Hg}}^{\text{l}}$ als Funktion der Hg-Molkonzentration bestimmen. Die Berechnung der Zusatzenthalpie $\Delta H_{\text{Zus.}}$ erfolgt nach Gl. (10) mit $\Delta H_{\text{Schm., Hg}} = 549$ cal/mol und $\Delta H_{\text{Schm., In}} = 806$ cal/mol¹⁴ und mit den konzentrationsabhängigen, partiellen molaren Mischungsenthalpien flüssiger und fester Hg–In-Legierungen, die ebenfalls der Arbeit ¹⁰ entnommen sind. Die Werte der so unter Zuhilfenahme des Zusammenhangs $x_{\text{Hg}}^{\text{l}}(T)$ bzw. $x_{\text{Hg}}^{\text{s}}(T)$ gewonnenen „effektiven Verdampfungsenthalpie“ sind in Tab. 1 angegeben.

¹⁴ B. PREDEL, Z. Metallk. 55, 97 [1964].

Tab. 1. Die effektive Verdampfungsenthalpie ΔH_{eff} und der Hg-Dampfdruck in der Liquidus+Solidus-Phase des Indium-amalgams.

$\frac{1}{T}$ [$10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$]	ΔH_{eff} [kcal/mol]	p_{Hg}^{1+s} [10^{-3} Torr]
3,0	13,2	1,05
2,9	12,6	1,95
2,8	11,6	3,4
2,7	10,0	5,9
2,6	8,8	9,4
2,5	3,4	12,5
2,465	0	13,2
2,45	− 1,9	12,8
2,41	− 10,9	11,2
2,40	− 16,0	10,6
2,39	− 24,2	9,8

Oberhalb der Temperatur 133°C wird die effektive Verdampfungsenthalpie negativ. Das heißt, befindet sich die Hg–In-Legierung oberhalb dieser Temperatur noch im Mischphasengebiet, so nimmt hier der Hg-Dampfdruck mit steigendem T ab. — Wie aus Abb. 3 a zu ersehen, ist dies für die Legierungen $x_{\text{Hg}}=0,038$ und $x_{\text{Hg}}=0,019$ der Fall, wo-

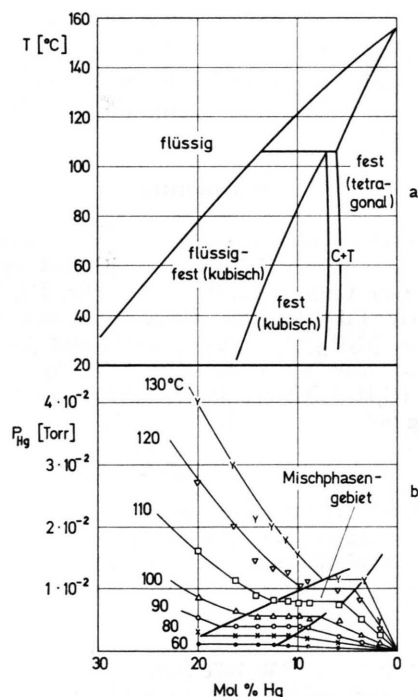


Abb. 3. a) Phasendiagramm des Systems Hg–In nach 1. — b) Gemessene Dampfdruckisothermen.

mit das bei diesen Amalgamen auch experimentell gefundene anomale Verhalten (Abb. 2) thermodynamisch gedeutet ist. Gleichzeitig in Tab. 1 mit aufgeführt sind die durch Integration von Gl. (8) gewonnenen Hg-Dampfdrucke im Mischphasengebiet. Die Integrationskonstante wurde durch Extrapolation der für $x_{\text{Hg}}=0,1$ gefundenen f_{Hg} -Werte¹⁰ im Liquidus-Gebiet bis zur Temperatur auf der Liquiduskurve ($f_{\text{Hg}}=0,142$) und unter Zuhilfenahme des für diese Temperatur gültigen Dampfdruckes über reinem Hg gewonnen. — Oberhalb von $T=133^\circ\text{C}$ nimmt p_{Hg}^{1+s} mit wachsendem T ab.

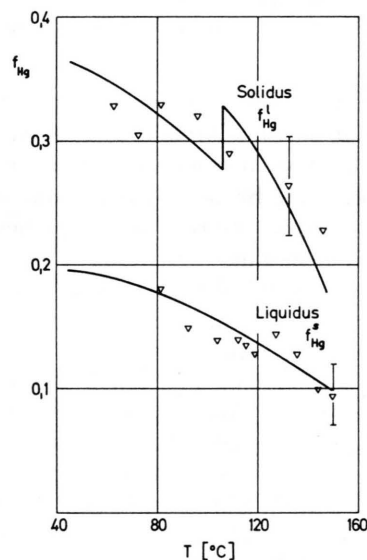


Abb. 4. Gemessene und berechnete Hg-Aktivitätskoeffizienten auf der Liquidus- bzw. Soliduskurve.

Die gemessenen Hg-Dampfdrucke (vgl. Abb. 2) stimmen im Mischphasengebiet innerhalb der Meßgenauigkeit mit den in Tab. 1 angegebenen Werten überein. — Mit den berechneten p_{Hg}^{1+s} -Werten lassen sich die Aktivitätskoeffizienten f_{Hg}^l , f_{Hg}^s auf der Liquidus- und auf der Solidus-Kurve bestimmen. Der Vergleich unserer Messungen mit diesen Werten ist in Abb. 4 dargestellt. Innerhalb der Meßgenauigkeit (10–15%) ist Übereinstimmung vorhanden.

Die f_{Hg}^l -Werte, die man durch Extrapolation der in¹⁰ gemessenen Aktivitäten, $\ln a_{\text{Hg}} = f(1/T)$, bis zur Liquiduskurve erhält, decken sich gut mit unseren berechneten.