

Viskosimetrische Untersuchungen zur Frage nach dem Aufbau flüssiger Quecksilber-Thallium-Legierungen

Bruno Predel und Ingo Arpshofen

Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung,
Stuttgart, Institut für Werkstoffwissenschaften

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1206–1212 [1974]; eingegangen am 6. April 1974)

Viscometric Investigations on the Structure of Liquid Mercury Thallium Alloys

By means of a capillary tube viscometer we have investigated liquid Hg-Tl alloys in the temperature range from 20° to 90 °C.

On the basis of the experimental results it can be concluded that associations with the stoichiometric composition Hg_5Tl_2 are existing in the liquid Hg-Tl alloys. The percentage of these associations is dependent on the concentration, and furthermore, on temperature. The maximum percentage at 25 °C and 25 at % Tl is about 20 at %.

Einführung

Das System Quecksilber-Thallium weist nach Hansen und Anderko¹ eine kubisch-flächenzentrierte intermetallische Verbindung auf, die bei 14,5 °C kongruent schmilzt (vgl. Abbildung 1). Entsprechend der Lage des Schmelzpunktmaximums wird

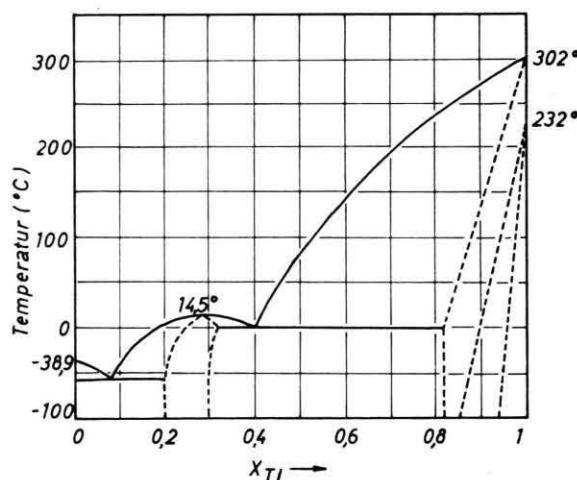


Abb. 1. Das Zustandsdiagramm Hg-Tl (nach 1).

der Phase, trotz des beträchtlichen Homogenitätsgebietes, in der Regel die Zusammensetzung Hg_5Tl_2 zugeschrieben. Eingehende thermodynamische Untersuchungen von Claire² sowie Predel und Oehme³ weisen darauf hin, daß – analog der Verbindungsbildung im festen Zustand – in der Schmelze eine Tendenz zur Bildung entsprechender Assoziate vorhanden ist.

Die Existenz solcher Assoziate sollte sich auch in strukturempfindlichen Eigenschaften bemerkbar ma-

chen, insbesondere in der Viskosität. In einer Reihe von Untersuchungen haben u. a. Gebhardt und Mitarbeiter^{12–15} zeigen können, daß in engen Konzentrationsbereichen von flüssigen Legierungen, die der Zusammensetzung von im festen Zustand existierenden intermetallischen Verbindungen entsprechen, anomale Viskositätsüberhöhungen auftreten, die offenbar mit den im Vergleich zu benachbarten Konzentrationsbereichen unterschiedlichen Bindungs- und Strukturverhältnissen zusammenhängen. Im Falle des Systems Quecksilber-Thallium liegen indessen in der Literatur Viskositätsdaten vor⁴, die die Existenz anomaler überhöhter Viskositäten bei etwa 28 At.-% Tl nicht anzeigen. Die von Foley und Mitarbeitern⁴ für 25 °C mitgeteilte Viskositätsisotherme für 0 bis 41 At.-% Tl steigt, vom Wert des reinen Quecksilbers ausgehend, nahezu linear mit wachsendem Thalliumgehalt an. Aufgrund der an anderen Legierungssystemen mit Verbindungstendenz gewöhnlichen Erfahrungen ist dieser Verlauf nicht zu erwarten. Er steht indessen zumindest qualitativ nicht im Widerspruch zu den thermodynamischen Eigenschaften flüssiger Hg-Tl-Legierungen³. Zur Klärung der Gegebenheiten lag es nahe, die Viskositäten in dem interessierenden Konzentrationsbereich von 0 bis 40 At.-% Tl als Funktion der Temperatur eingehend zu untersuchen. Die erzielten Resultate sind im folgenden dargestellt.

Experimentelle Hinweise

Es wurde das Meßprinzip der Kapillarviskometrie angewendet. Hierbei wird die Zeit t betrachtet, die eine bestimmte Menge V der zu messenden



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Flüssigkeit benötigt, um unter der Einwirkung einer herrschenden Druckdifferenz Δp eine Kapillare mit dem Halbmesser R und der Länge L zu durchströmen. Die Abhängigkeit der Viskosität η von der Zeit wird beschrieben durch das Hagen-Poiseuillesche Gesetz:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8V} \frac{\Delta p}{L} t . \quad (1)$$

Es zeigt sich, daß dieses Gesetz die Realität nicht vollständig beschreibt und ein zweiter Term, die sog. Hagenbach-Korrektur, eingeführt werden muß:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8V} \frac{\Delta p}{L} t - \frac{m \varrho V}{8\pi L t} \quad (2)$$

m ist ein dimensionsloser Zahlenfaktor der Größenordnung 1, der die Strömungsverhältnisse am Kapillareinlauf und -auslauf berücksichtigt.

Die von uns benutzte Meßanordnung zeigt Abbildung 2. Sie lehnt sich an eine von Sauerwald und Mitarb.^{5, 6} entwickelte Konzeption an. Es sei lediglich auf die wesentlichsten Funktionselemente hin-

mit Hilfe einer elektrischen Stoppuhr die Zeit gemessen, die notwendig ist, um das durch die beiden elektrischen Kontakte K_1 und K_2 begrenzte Meßvolumen durch Hochsaugen der Schmelze durch die Kapillare K_3 zu füllen. Geeignete Steuer- und Kontrollgeräte gestatten es, einen Druckunterschied auf 0,5% genau zwischen Innenvolumen IV und Außenvolumen AV reproduzierbar einzustellen. IV und AV sind im Betriebszustand naturgemäß durch die Schmelze voneinander getrennt. Mit Hilfe eines Ultrathermostaten wurde die Temperatur des Viskosimeters auf 0,5 °C genau eingestellt. Das untersuchte Temperaturintervall betrug 20 bis 90 °C. Die Versuchsanordnung ist für Untersuchungen bis zu 800 °C geeignet.

Eine Schwierigkeit, auf die bereits Sauerwald und Mitarb.^{5, 6} hingewiesen haben, liegt in der Bestimmung der zur Auswertung der Gl. (2) benötigten Größe des wirkenden Drucks. Bei der in Bild 2 dargestellten Anordnung ist während der Meßzeit der Druck nicht konstant. Wird die Durchflußzeit gemessen, während im äußeren Gefäß (AV) der Druck p_1 herrscht und im Steigrohr p_0 ($p_0 \ll p_1$), so wirkt der Gasdruckdifferenz $p_1 - p_0 = 4p_0$ in jedem Augenblick die variable Druckdifferenz aufgrund des hydrostatischen Drucks der Flüssigkeit entgegen. Es gilt

$$\Delta p = \Delta p_0 - \varrho \Delta h g. \quad (3)$$

Δp ist die wirkende Druckdifferenz, ρ die Dichte der Flüssigkeit und Δh die Höhendifferenz der Flüssigkeitsmenisken im Steigrohr und im Probentiegel. Infolge des geringen Unterschiedes zwischen Ausgangs- und Endhöhendifferenz (Δh_0 , Δh_1) kann der arithmetische Mittelwert von Δh_0 und Δh_1 anstelle des zeitlichen Mittelwertes verwendet werden.

Hierzu und in der gesamten Folge von Eichung und Messung ist es allerdings erforderlich, daß jede Messung bei einer genau definierten, möglichst stets gleichbleibenden Ausgangshöhe des Meniskus im Probentiegel stattzufinden hat. Dies muß durch Herstellen jeweils gleicher Probenvolumina gewährleistet sein. Hierzu müssen die Dichten der flüssigen Legierungen genau bekannt sein. Diese weichen für flüssige Hg-Tl-Legierungen nur wenig von der Mischungsregel ab⁴. Bei höheren Temperaturen ändert sich die Höhe der Flüssigkeit im Probentiegel geringfügig. Die dadurch notwendige kleine Korrektur wird bei der Auswertung berücksichtigt.

Grundsätzlich können bei Kenntnis aller geometrischen Größen der Apparatur (V , R und L) die Apparatekonstanten A und B der modifizierten Hagen-

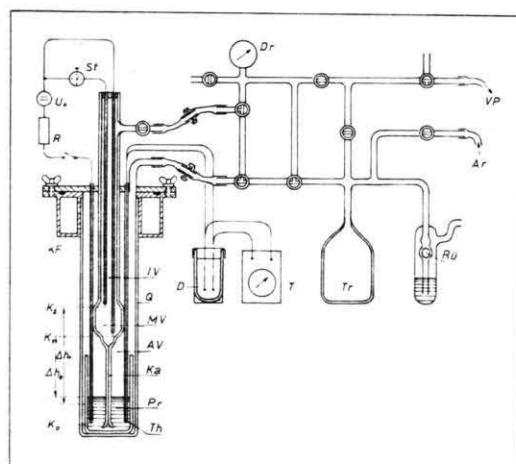


Abb. 2. Schema des von uns benützten Kapillarviskosimeters. KF Kühlflansch, Q Quarzrohr, AV Außenvolumen, IV Innenvolumen; Steigrohr, MV Meßvolumen, Ka Kapillare, Pr Probentiegel mit Probe, Th Probenthalpometer, K_0 , K_1 , K_2 elektrische Kontakte, Δh_0 Anfangshöhdifferenz der Flüssigkeitsmenisken, Δh_1 Endhöhdifferenz der Flüssigkeitsmenisken, D Dewargefäß, T Temperaturmeßgerät, St Stoppuhr mit elektrischen Kontakten, U_0 Gleichspannungsquelle, R Strombegrenzungswiderstand, Dr Druckmesser, Tr Treibgasvolumen, Rü Rückschlagventil, VP zur Vakuumpumpe. Ar von der Gasflasche.

gewiesen. Das eigentliche Viskosimeter befindet sich in einem evakuierbar und wahlweise mit Argon vorgegebenen Drucks beschickbaren Quarzgefäß Q . Durch Vorgabe einer geeigneten Druckdifferenz wird

Poiseuilleschen Gleichung

$$\eta = A \Delta p t - B(\varrho/t) \quad (4)$$

berechnet werden. Dies ist jedoch unzweckmäßig, da z. B. in die Konstante A der Radius R in der vierten Potenz eingeht und man ihn daher zur Erzielung hinreichend genauer Werte von η mit extremer Präzision bestimmen müßte. Die von Sauerwald u. a.⁵ vorgeschlagene Auswägung der mit Hg gefüllten Kapillare erscheint ebenfalls wenig sinnvoll, da dabei lediglich ein Mittelwert des Radius erhalten wird, während für die Anordnung eher der geringste Kapillarenquerschnitt maßgeblich ist.

Deshalb wurden die benötigten Konstanten A und B durch Eichmessungen mit reinem Hg bei verschiedenen Druckdifferenzen und Temperaturen bestimmt. Die Werte der ermittelten Konstanten sind:

$$A = (5,23 \pm 0,04) \cdot 10^{-6} \text{ cP/Torr} \cdot \text{s},$$

$$B = (2,75 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ cP} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}.$$

Experimentelle Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 und 4 sowie Tab. 1 dargestellt.

Als Beispiel für die Genauigkeit der erzielten Primärresultate ist in Abb. 3 für vier verschiedene Legierungen die Meßdauer als Funktion der Temperatur aufgetragen. Abb. 4 gibt vier Viskositätsisothermen wieder. Die Isotherme für 20 °C stimmt mit den Angaben von Foley⁴ weitgehend überein. Bei höheren Tl-Konzentrationen finden wir etwas kleinere Viskositäten als Foley. Für eine anomale

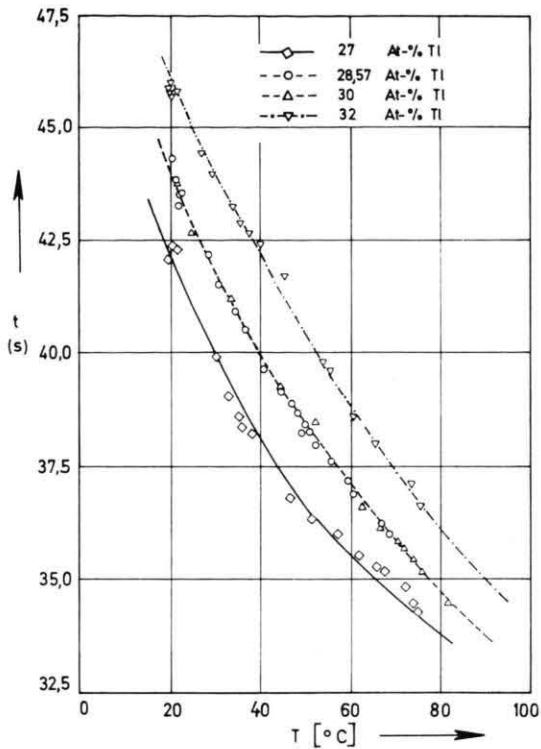


Abb. 3. Abhängigkeit der Meßzeit von der Temperatur für mehrere Legierungskonzentrationen.

Überhöhung der Viskosität bei 28,57 At.-% Thallium finden sich keine Anzeichen.

Dieses Ergebnis scheint zunächst, wie bereits angedeutet, in einem gewissen Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen an Verbindungssystemen zu stehen. Ferner sei erwähnt, daß die Isothermen stark von der Vegardschen Geraden abweichen. Dies kann

Tab. 1. Meßdauer, Dichte und Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur im System Hg-Tl.

T (°C)	Tl At.-%	20			50			70			90		
		t (s)	ϱ (g/cm ³)	η (cP)	t (s)	ϱ (g/cm ³)	η (cP)	t (s)	ϱ (g/cm ³)	η (cP)	t (s)	ϱ (g/cm ³)	η (cP)
0	30,90	13,545	1,554	29,73	13,473	1,410	28,95	13,424	1,325	28,18	13,376	1,270	
1	30,78	13,523	1,540	29,55	13,449	1,393	28,70	13,401	1,301	27,88	13,354	1,236	
2	31,35	13,501	1,618	30,15	13,428	1,476	29,05	13,380	1,353	27,90	13,333	1,246	
5	32,55	13,436	1,785	30,80	13,364	1,575	29,80	13,317	1,468	28,70	13,270	1,368	
8,5	33,90	13,360	1,970	31,40	13,299	1,670	—	13,244	—	—	13,198	—	
10	34,80	13,328	2,088	32,70	13,260	1,841	31,50	13,214	1,704	30,60	13,167	1,674	
15	36,60	13,221	2,331	34,45	13,157	2,070	33,10	13,111	1,941	32,05	13,066	1,860	
20	39,40	13,115	2,684	36,05	13,051	2,302	34,40	13,010	2,125	33,00	12,966	2,006	
22	40,80	13,047	2,854	—	12,970	—	—	12,970	—	—	12,926	—	
24	41,05	13,032	2,894	36,60	12,982	2,385	34,40	12,930	2,147	32,70	12,887	1,992	
27	42,50	12,970	3,074	36,60	12,916	2,515	34,75	12,871	2,205	33,10	12,829	2,053	
28,57	44,40	12,938	3,294	38,45	12,885	2,629	35,75	12,840	2,334	34,20	12,798	2,199	
30	44,40	12,909	3,303	38,45	12,857	2,636	35,75	12,812	2,341	34,20	12,771	2,206	
32	46,00	12,869	3,490	40,60	12,818	2,894	37,30	12,773	2,549	35,20	12,732	2,339	
35	47,50	12,807	3,672	40,45	12,760	2,892	37,00	12,715	2,516	34,50	12,675	2,267	
40	52,00	12,706	4,186	42,85	12,664	3,323	39,00	12,620	2,777	36,00	12,582	2,476	

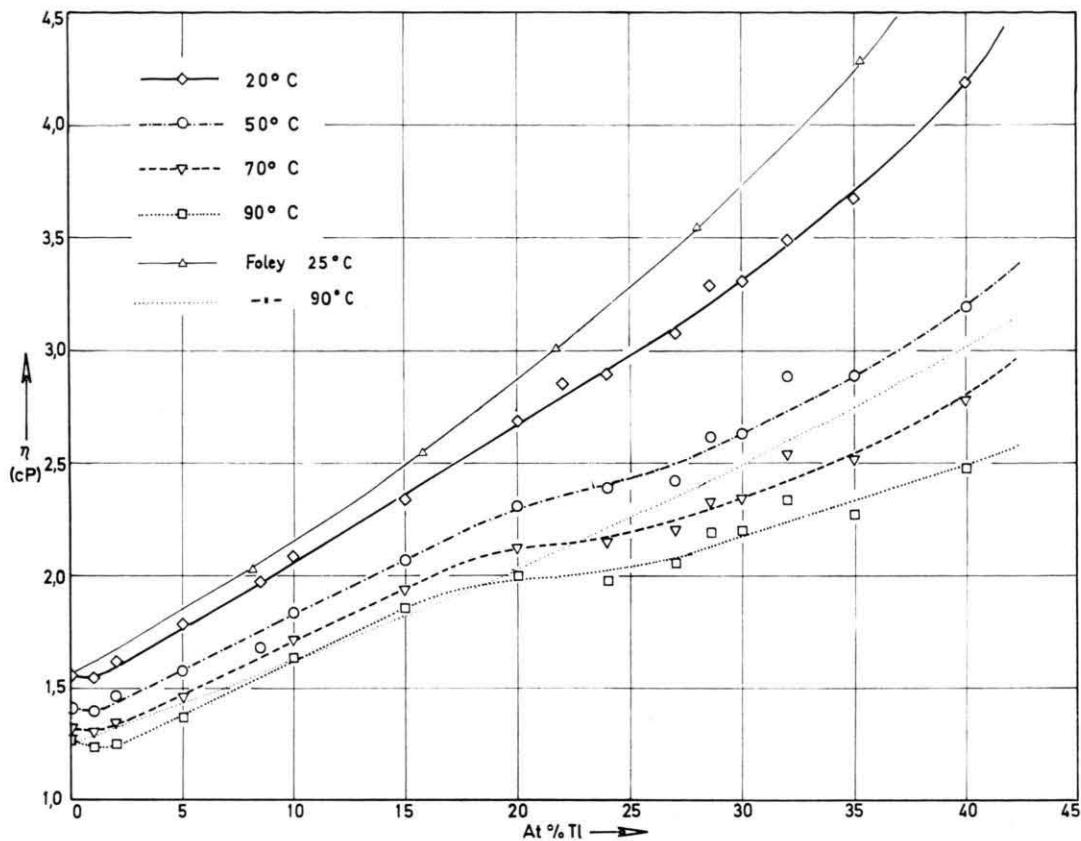


Abb. 4. Viskositätsisothermen im System Hg:Tl.

an folgendem bemerkt werden. Aus den von Crawley⁷ für reines Thallium ermittelten Viskositäten ergibt sich durch Extrapolation die Viskosität von unterkühltem Thallium bei 20 °C zu $\eta = 18 \pm 1$ cP. Die Extrapolation der von uns gefundenen Viskositätsisotherme bei 20 °C auf den Molenbruch des Thalliums von $x_{\text{Tl}} = 1$ liefert hingegen einen etwa um den Faktor 2 kleineren η -Wert. Diese Gegebenheit zeigt, daß die gefundenen Viskositäten flüssiger Hg-Tl-Legierungen erhebliche negative Abweichungen von der Vegardschen Geraden aufweisen und merkliche strukturelle Unterschiede zwischen den verdünnten Lösungen und den Schmelzen mittlerer Konzentration vorhanden sind. Es sei noch bemerkt, daß, anders als im vorliegenden Falle gefunden, nach Gebhardt und Köstlin⁸ negative Abweichungen von der Mischungsregel vorwiegend bei Systemen mit Entmischungstendenz zu erwarten sind.

Bis zu etwa 5 At.-% Tl sind die ermittelten Viskositätsisothermen annähernd parallel, mit steigendem Tl-Gehalt fächern sie zunehmend auf. Das kann als Hinweis auf einen mit steigender Temperatur

zunehmenden Abbau von speziellen, im mittleren Konzentrationsbereich stärker ausgeprägten besonderen Bindungs- und Strukturverhältnissen gewertet werden. Diese Vermutung wird durch den Gang der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens, Q_η , gestützt, die gemäß der Arrhenius-Gleichung

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(Q_\eta / R T) \quad (5)$$

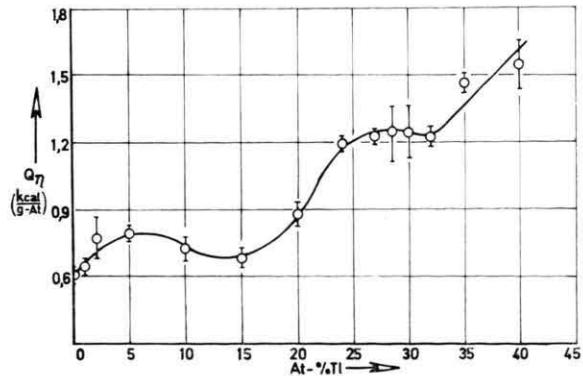


Abb. 5. Aktivierungsenergien des viskosen Fließens.

aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ermittelt werden kann. In Abb. 5 sind die Q_η -Werte als Funktion der Legierungskonzentration graphisch dargestellt. Bei der Konzentration, die der Zusammensetzung der intermetallischen Phase entspricht, ist ein relatives Maximum der Aktivierungsenergie vorhanden. Bei 25 At.-% Tl beträgt die Überhöhung über einen angenommenen glatten Verlauf der Q_η - x_{Ti} -Kurve $\Delta Q_\eta = 0,3 \pm 0,1 \text{ kcal/g-Atom}$.

Diskussion

Wie bereits eingangs angedeutet, war es ein Ziel der Untersuchungen, Aussagen zu gewinnen über Art und mengenmäßigen Anteil von etwa in der Schmelze vorhandenen Bereichen größerer Dichte oder höheren Ordnungsgrades, die im folgenden Assoziate genannt werden sollen. Das ist auf verschiedenen Wegen unter Zuhilfenahme verhältnismäßig einfacher Modellvorstellungen möglich.

1. Viskosität und Diffusionskoeffizient sind näherungsweise über die Stokes-Einstein-Gleichung

$$D = k T / 6 \eta \sigma \quad (6)$$

miteinander verknüpft. Kennt man die Viskosität η und den Diffusionskoeffizienten D , so kann man den mittleren Durchmesser σ der reibenden und diffundierenden Teilchen abschätzen.

Für das System Hg-Tl liegen von Foley und Reid⁹ durchgeführte Bestimmungen des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten bei 25 °C vor, und zwar im Konzentrationsbereich von 0 bis 40 At.-% Thallium (siehe Abb. 6). Leider ist bisher keine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion in diesem System unternommen worden.

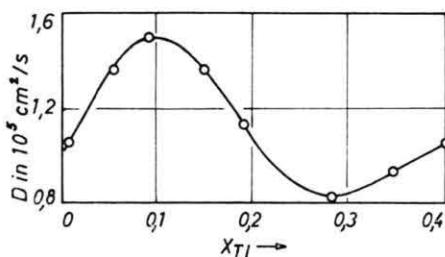


Abb. 6. Diffusionskoeffizienten im System Hg-Tl (bei 25 °C) (nach 9.).

Die Abhängigkeit des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten von der Konzentration zeigt einen Verlauf, der darauf hindeutet, daß in diesem System keine einfachen Verhältnisse vorliegen, wie dies

auch schon aus dem Verhalten der Viskosität geschlossen werden kann. Bei etwa 10 At.-% Tl liegt ein Maximum des Diffusionskoeffizienten und im Bereich der Zusammensetzung der intermetallischen Phase ein Minimum vor.

Mit den D - und η -Werten für 25 °C ergeben sich mit Hilfe der Gl. (6) mittlere Werte für den Durchmesser σ der reibenden und diffundierenden Teilchen. Die σ -Werte sind in Abb. 7 als Funktion der Legierungskonzentration graphisch dargestellt. Bei

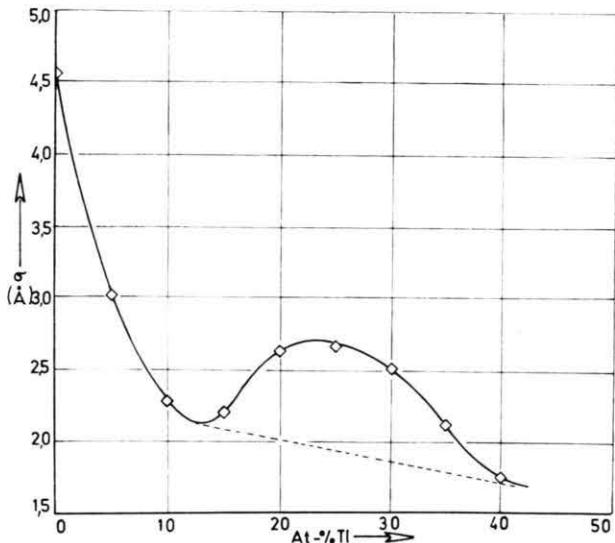


Abb. 7. Mittlerer Durchmesser der reibenden und diffundierenden Teilchen bei 25 °C in Abhängigkeit von der Konzentration.

der Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung resultiert ein relatives Maximum des Teilchendurchmessers. Für 25 At.-% Tl ist $\sigma = 2,67 \text{ \AA}$. Das Maximum der Teilchendurchmesser bei dieser Konzentration dürfte zweifellos mit der Existenz von Assoziaten zusammenhängen. Aufgrund der Lage des Maximums von σ (vgl. Abb. 7) und von Q_η (vgl. Abb. 5) bei 25 At.-% Tl ist als wahrscheinlichste Zusammensetzung der Assoziate nicht Hg_5Tl_2 , sondern Hg_3Tl anzunehmen. Diese Konzentration liegt noch innerhalb des Existenzgebietes der festen intermetallischen Phase und wird auch durch thermodynamische Rechnungen von Predel und Oehme³ nahegelegt.

In grober Näherung können für den Teilchendurchmesser im Bereich um 25 At.-% Tl für den gedachten Fall, daß keine Assoziation vorhanden wäre, Werte (σ_0) angenommen werden, die durch die gestrichelte Kurve in Abb. 7 angedeutet sind. Aus den

Verhältnissen der Teilchendurchmesser bei kompletter, tatsächlicher und verschwindender Assoziation kann der Anteil der Assoziate an der Schmelze berechnet werden:

$$\bar{\sigma}^3 = \sigma^3 \cdot \varphi_{\text{ass}} + \bar{\sigma}_0^3 (1 - \varphi_{\text{ass}}), \quad (7)$$

φ_{ass} zahlenmäßiger Anteil der Assoziate an der gesamten Teilchenzahl der Schmelze,

$\bar{\sigma}$ mittlerer Durchmesser aller reibenden und diffundierenden Teilchen,

σ mittlerer Durchmesser der Assoziate,

$\bar{\sigma}_0$ mittlerer Durchmesser der Teilchen in der nicht-assozierten Restschmelze.

Um auf den Bruchteil der in den Assoziaten vorliegenden Atome zu kommen, hat man φ_{ass} mit der Zahl der Atome je Assoziat zu multiplizieren. Nimmt man für die Assoziate einen Aufbau an, der durch den kleinstmöglichen, ideal geordneten Bereich gegeben ist, so hat man ein Zentralatom mit voll aufgefüllter erster Koordinationssphäre zu betrachten (also 13 Atome mit $\sigma = 6 r_0$). Für diese Sorte Teilchen ergibt die Auswertung: $\varphi_{\text{ass}} = 0,015$. Daraus folgt, daß in diesen Assoziaten im zeitlichen und räumlichen Mittel etwa 20% der Atome der Schmelze gebunden sind. Nimmt man größere Teilchen an, ändert sich das Zahlenverhältnis von nichtassozierten Atomen zur Zahl der Assoziate stark; der Anteil der in diesen Assoziaten gebundenen Atome dagegen bleibt in derselben Größenordnung von 20%.

2. Eine andere Möglichkeit der Abschätzung von Assoziatanteilen ergibt sich aus der Überhöhung der Viskositätsisotherme in dem betreffenden Konzentrationsbereich. Ist in einer Flüssigkeit der Viskosität η_0' der Volumenanteil c_v an kugelförmigen, starren, nicht solvatierten Teilchen suspendiert, dann gilt gemäß der Einsteinschen Gleichung für die Viskosität des Gesamtsystems:

$$\eta = \eta_0' (1 + k c_v). \quad (8)$$

Da die genannten Voraussetzungen im Falle der Metallschmelze nicht genau zutreffen, kann Gl. (8) nur als grobe Näherung angesehen werden.

Im System Hg-Tl ist eine scharf begrenzte Viskositätsüberhöhung in einem bestimmten Konzentrationsintervall nicht vorhanden, η_0 kann aus ΔQ_η gewonnen werden, und zwar ergibt sich zunächst aus der Arrhenius-Gleichung der präexponentielle Faktor η_0 , der der Viskosität bei der betreffenden Konzentration bei unendlich hoher Temperatur ent-

Tab. 2. Teilchendurchmesser in flüssigen Hg-Tl-Legierungen.

At.-% Tl	σ	d_B	d_E	d	\bar{d}
0	4,57	2,66	3,33	3,10	3,10
8,5	2,47	2,66	3,33	—	3,11
25	2,67	—	—	—	3,13
30	2,51	2,71	3,39	—	3,14
34	2,20	2,71	3,39	—	3,15
40	1,76	2,69	3,36	—	3,16
100	—	—	—	3,25	3,25

σ (Å) die aus der Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung resultierenden Durchmesser der Teilchen;

d_B (Å) untere Grenzwerte der aus Röntgen-Beugungsuntersuchungen¹⁰ resultierenden mittleren Abstände;

d_E (Å) obere Grenzwerte nach¹⁰;

d (Å) von Hendus¹¹ angegebene Abstandswerte für die reinen Metalle;

\bar{d} (Å) aus der linearen Interpolation berechnete Werte.

spricht. Mit

$$\eta_0' = \eta_0 \exp \left\{ \frac{Q_\eta - \Delta Q_\eta}{R T_1} \right\} \quad (9)$$

folgt dann der Wert η_0' für die betrachtete Temperatur T_1 . Mit Hilfe von Gl. (8) folgt schließlich der Volumenanteil c_v .

Es sei bemerkt, daß bei diesem Vorgehen ein unterer Grenzwert für η_0 zu erwarten ist. Höhere und der Wirklichkeit näher kommende Werte für η_0 können dadurch erhalten werden, daß η_0 für Konzentrationen ermittelt wird, für die die Assoziatbildung unbedeutend ist. Der η_0 -Wert für den Bereich starker Assoziation kann durch Interpolation zwischen den Werten bei Konzentrationen gewonnen werden, die höher bzw. niedriger sind, als dem Bereich maximaler Assoziatbildung entspricht. Die so für 25 At.-% Tl gewonnenen Daten sind in Tab. 3 aufgeführt. Danach liegen bei 25 °C und 25 At.-% Tl Größenordnungsmäßig 10% der Schmelze in Form von Assoziaten der annähernden Zusammensetzung Hg₃Tl vor.

3. Ferner können Erkenntnisse aus den Röntgen-Beugungsuntersuchungen, die auf die mittlere Koordinationszahl einer bestimmten Legierung führen, zusammen mit Annahmen über die Assoziate selbst einen Anhaltspunkt liefern.

Nimmt man an, daß bei der betrachteten Konzentration der vorliegende Wert der Koordinationszahl dadurch zustande kommt, daß eine Mischung von höherkoordinierten Assoziaten, etwa mit $z = 12$, und einer niedriger koordinierten Restschmelze vorliegt, deren Koordinationszahl jener gleichgesetzt werden kann, die sich bei Untersuchungen der wenig asso-

Tab. 3. Zur Ermittlung des Assoziatanteils in flüssigen Hg-Tl-Legierungen aus Viskositätsüberhöhungen.

$Q_\eta - \Delta Q_\eta$ (kcal/g-At.)	850	900	950
$\exp \left\{ \frac{Q_\eta - \Delta Q_\eta}{RT} \right\}$	4,306	4,692	5,113
$T = 293,16 \text{ K}$			
$\hat{\eta}_0$ (cP)		$\hat{\eta}'_0$ (cP)	
0,516	2,222		
0,543		2,548	
0,572			2,922
\hat{c}_v (%)	16	7	1
η_0 (cP)		η'_0 (cP)	
0,350	1,507		
0,405		1,900	
0,470			2,403
c_v (%)	40	23	10

oben (mit $\hat{\cdot}$): c_v aus Q_η , ΔQ_η bei 25 At.-% Tl sowie einem interpolierten η'_0 aus η'_{0A} und η'_{0B} für $x_A = 15$ At.-% und $x_B = 32$ At.-% Tl;
 unten: c_v aus Q_η , ΔQ_η und η'_0 bei 25 At.-% Tl.

zierten Nachbarkonzentrationen ergibt, dann kann man den mengenmäßigen Anteil assoziierter Bereiche angeben:

$$z = z_{\text{ass}} x_{\text{ass}} + z_0 (1 - x_{\text{ass}}). \quad (10)$$

z mittlere Koordinationszahl der Schmelze,
 z_{ass} Koordinationszahl in den Assoziaten ($z_{\text{ass}} = 12$),
 z_0 mittlere Koordinationszahl der unassoziierten Schmelze,

x_{ass} Bruchteil der Atome in den Assoziaten.

- ¹ M. Hansen u. K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958.
- ² Y. Claire, Thèse, Université de Marseille 1970.
- ³ B. Predel u. G. Oehme, Z. Metallkde. im Druck [1974].
- ⁴ W. T. Foley, A. K. Basak u. J. R. Delorey, Canad. J. Chem. **42**, 2749 [1964].
- ⁵ F. Sauerwald, Z. anorg. u. allg. Chem. **135**, 255 [1924].
- ⁶ F. Sauerwald u. K. Töpler, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 117 [1926].
- ⁷ A. E. Crawley, Trans. AIME **248**, 2309 [1968].
- ⁸ E. Gebhardt u. K. Köstlin, Z. Metallkde. **49**, 605 [1958].

Mit den Koordinationszahlen, die sich aus in der Literatur vorliegenden Resultaten von Röntgen-Beugungsuntersuchungen^{10, 11} ergeben, kann auf einen Assoziatanteil von 20 bis 40% geschlossen werden. Die zugrunde liegenden Annahmen sind folgende: Die mittlere Koordinationszahl der Schmelze bei der Verbindungskonzentration ist annähernd gleich 9. Der niedrigkoordinierten Restschmelze kann die Koordinationszahl 8 bis 7 zugeschrieben werden. Für die Assoziate gilt die Koordinationszahl $z \approx 12$.

4. Schließlich kann der Assoziationsgrad aus thermodynamischen Größen erschlossen werden. Für das hier untersuchte System finden Predel und Oehme³ bei 25 °C und 25 At.-% Tl einen Assoziationsgrad von 15 bis 20%. Das ist die gleiche Größenordnung, die anhand der Viskositätsdaten gefunden wird. Die bisher untersuchten Eigenschaften flüssiger Hg-Tl-Legierungen können offenbar zwangsläufig gedeutet werden, wenn Assoziate der Zusammensetzung Hg_3Tl angenommen werden, die einem Dissoziationsgleichgewicht unterworfen sind. Ihr Anteil ist gemäß dem Massenwirkungsgesetz von der Legierungszusammensetzung abhängig und erreicht bei 25 °C einen Maximalwert von großesordnungsmäßig 10 bis 20% (bei 25 Tt.-% Tl).

Dank

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

- ⁹ W. T. Foley u. L. E. Reid, Canad. J. Chem. **41**, 1782 [1963].
- ¹⁰ R. E. Smallman u. B. R. T. Frost, Acta Met. **4**, 611 [1956].
- ¹¹ H. Hendus, Z. Naturforsch. **2a**, 505 [1947].
- ¹² E. Gebhardt, M. Becker u. S. Schäfer, Z. Metallkde. **43**, 295 [1952].
- ¹³ E. Gebhardt, M. Becker u. E. Trägner, Z. Metallkde. **44**, 380 [1953].
- ¹⁴ E. Gebhardt, M. Becker u. E. Trägner, Z. Metallkde. **46**, 90 [1955].
- ¹⁵ E. Gebhardt, M. Becker u. H. Sebastian, Z. Metallkde. **46**, 669 [1955].