

# Thermodynamische Analyse vom Phasendiagramm des Systems Na—Hg im Gebiet von verdünnten Amalgamen\*

J. BALEJ

*Institut für Anorganische Chemie der Tschechoslowakischen  
Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag*

Eingegangen am 9. März 1976

Es wurde versucht die thermodynamische Analyse von Liquidus-Kurven im Phasendiagramm des Systems Na—Hg im Gebiet von verdünnten flüssigen Amalgamen anhand von bisher publizierten Angaben durchzuführen. Im Erstarrungsgebiet von reinem Quecksilber sind die Experimentalangaben ziemlich ungenau, ihre Lage deutet aber auf die Möglichkeit der Existenz von  $\text{NaHg}_6$  oder sogar  $\text{NaHg}_{16}$  in solchen verdünnten Amalgamen. Im Temperaturbereich vom eutektischen Punkt ( $-48^\circ\text{C}$ ) bis zum peritektischen Punkt ( $157^\circ\text{C}$ ) liegen alle Experimentalangaben bei Veranschaulichung  $\log x_{\text{NaHg}_4}$  vs.  $1/T$  in zwei praktisch linearen Bereichen, so daß in diesem Temperaturintervall die Koexistenz zweier verschiedener intermetallischer Verbindungen mit gesättigten Amalgamen vermutet werden kann. Unter allen Experimentalangaben verschiedener Autoren besteht leider kein ausreichender Einklang.

On the basis of literature data, a thermodynamic analysis was made of the liquidus curves in the system Na—Hg in the region of diluted liquid amalgams. In the region of solidification of pure mercury, the experimental data lack accuracy, their position, however, points to the possibility of the existence of  $\text{NaHg}_6$  or  $\text{NaHg}_{16}$  in the very diluted amalgams. Between the eutectic ( $-48^\circ\text{C}$ ) and the peritectic ( $157^\circ\text{C}$ ) points, all experimental data — when plotted as  $\log x_{\text{NaHg}_4}$  vs.  $1/T$  — lie in two almost linear regions; consequently, two different intermetallic compounds may be supposed to coexist here with saturated amalgams. Unfortunately, there is poor agreement among the experimental data reported by individual authors.

Была сделана попытка анализировать литературные данные, описывающие кривые ликвидуса во фазовой диаграмме Na—Hg в области разбавленных жидких амальгам. Применялся термодинамический метод анализа. В области первичной кристаллизации чистой ртути экспериментальные данные не особенно точны, тем не менее кажется возможным существование соединений  $\text{NaHg}_6$  или даже  $\text{NaHg}_{16}$ . В области температур от эвтектической точки ( $-48^\circ\text{C}$ ) до перитектической ( $157^\circ\text{C}$ ) все экспе-

---

\* Überarbeitete Fassung eines Vortrags an der I. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Smolenice, November 24—26, 1975.

риментальные данные, изображенные в координатах  $\log x_{\text{NaHg}_4}$  и  $1/T$ , находятся практически на двух прямолинейных участках. Вследствие этого можно предполагать совместное существование двух интерметаллических соединений с насыщенной амальгамой. Данные различных авторов, к сожалению, расходятся значительно.

Die verdünnten Natriumamalgame sind von großer technischer Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Chloralkali-Elektrolyse, wo sie in erheblichem Umfang an der Quecksilberkathode in Konzentrationen bis ungefähr 0,5 Gew. % Na hergestellt und dann wieder im horizontalen oder vertikalen Zersetzer zersetzt werden. Bei Konzentrationen, die 1 Gew. % Na nicht übersteigen, sind sie bei Normaltemperaturen noch flüssig und können dementsprechend als niedrig schmelzende Schmelzen betrachtet werden. Von großer Wichtigkeit ist das binäre Phasendiagramm des Systems Na—Hg, welches z.B. die Bestimmung der höchstmöglichen Konzentration von flüssigem Amalgam bei gegebener Temperatur der Elektrolyse ermöglicht. Das Phasendiagramm dieses Systems für das ganze

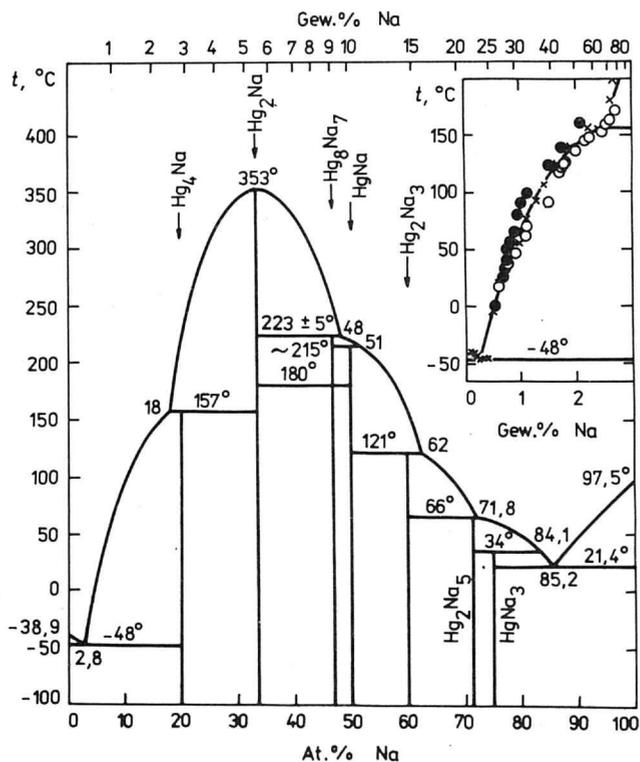


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Na—Hg (nach [1]).

Konzentrationsgebiet nach [1] (S. 915) ist in Abb. 1 dargestellt. Daraus geht hervor, daß beide Komponenten eine Reihe von intermetallischen Verbindungen bilden. Vom Gesichtspunkt dieses Phasendiagramms können solche verdünnte Natriumamalgame als eine Lösung von  $\text{NaHg}_4$  im überschüssigen Quecksilber angesehen werden. Die wirkliche Form, in welcher Natrium in diesen Amalgamen vorhanden ist, ist leider bisher nicht völlig klar. Die außerordentlich negativen Abweichungen dieses Systems von der Idealität zeugen deutlich von starken Interaktionen zwischen beiden Komponenten auch in solchen verdünnten Amalgamen, so daß man die Theorie von regulären Lösungen, die eine ziemlich einfache mathematische Beschreibung von Eigenschaften dieses Systems gestattet [2, 3], vermutlich nur vom Standpunkt der Rationalität annehmen kann. Nach einem Versuch die Gleichgewichtseigenschaften der flüssigen Natriumamalgame von verschiedener Konzentration bei  $25^\circ\text{C}$  unter der Annahme zu erklären, daß es sich um eine Lösung von intermetallischer Verbindung  $\text{NaHg}_4$  oder anderer Zusammensetzung in überschüssigem Quecksilber handeln könnte [4], wurde diesmal versucht die thermodynamische Analyse des Phasendiagramms dieses Systems anhand von bisher publizierten Angaben durchzuführen und daraus dann die Schlüsse über die mögliche Struktur von flüssigen Natriumamalgamen zu ziehen.

### Ergebnisse und Diskussion

Aus allen bisher publizierten Literaturangaben [5—14] geht leider hervor, daß unter ihnen kein ausreichender Einklang besteht. Dies ist deutlich aus der Abb. 2 zu ersehen, wo die einzelnen Experimentalangaben verschiedener Autoren für den Bereich bis 20 At. % Na veranschaulicht sind. Besonders großen Unterschied weisen die Angaben im Erstarrungsgebiet von  $\text{NaHg}_4$ , wo die Differenz von Erstarrungstemperaturen für die gegebene Zusammensetzung von Natriumamalgame in manchen Fällen bis  $40^\circ\text{C}$  erreicht. Auch für die Zusammensetzung der sich abscheidenden intermetallischen Verbindungen herrscht bisher keine eindeutige Ansicht. Obwohl anhand von älteren Arbeiten von *Schüller* [6] und *Vanstone* [7] fast allgemein angenommen wird [1, 15—17], daß im ganzen Temperaturintervall vom eutektischen (bei ca.  $-48^\circ\text{C}$ ) bis zum peritektischen Punkt (bei ca.  $157^\circ\text{C}$ ) als einzige intermetallische Verbindung  $\text{NaHg}_4$  mit den gesättigten flüssigen Natriumamalgame betreffender Zusammensetzung im Gleichgewicht steht, spricht die neueste Arbeit von *Inoue* und *Osugi* [14] von einer Reihe von intermetallischen Verbindungen in diesem Temperaturintervall (siehe Abb. 2).

Trotzdem wurde es versucht die einzelnen Äste dieses Phasendiagramms thermodynamisch zu verarbeiten. Dabei wurde für beide Äste der Liquidus-Kurven im erwähnten Konzentrationsgebiet in erster Näherung vorausgesetzt, daß — dem

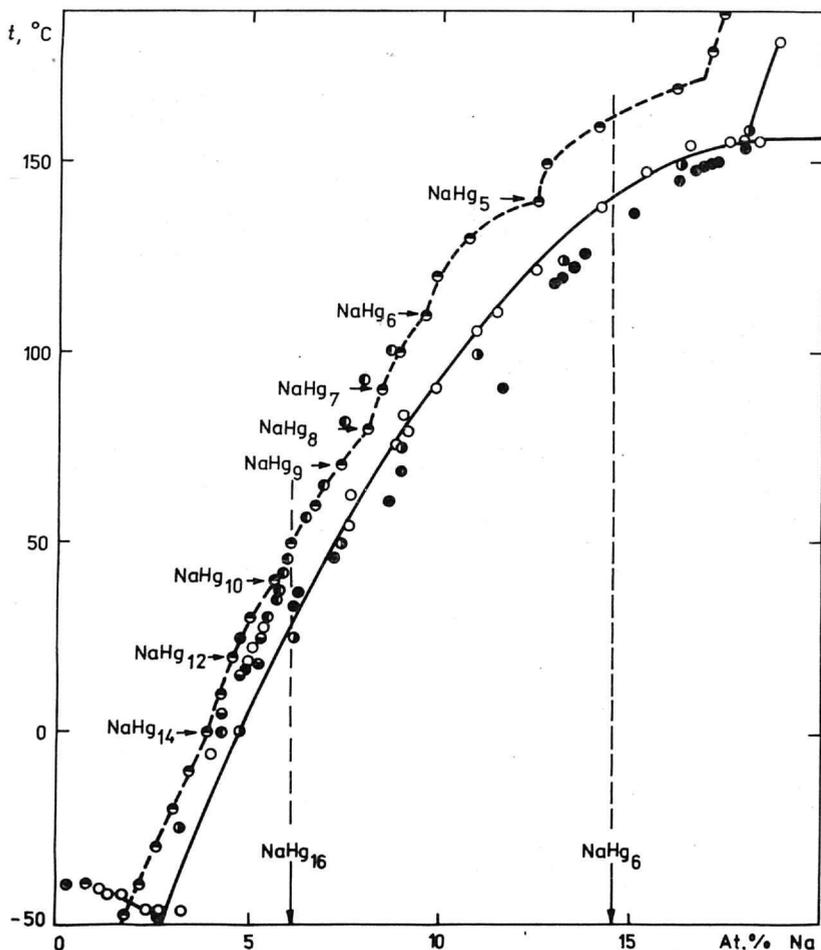


Abb. 2. Experimentalangaben verschiedener Autoren für das Phasendiagramm Na—Hg im Bereich bis 20 At. % Na.

○ [7]; ● [6]; ● [5]; ● [8]; ● [11]; ○ [9]; ⊕ [13]; ⊗ [12]; ● [14].

Phasendiagramm in Abb. 1 nach — sämtliches Natrium im Amalgam in Form von  $\text{NaHg}_4$  vorhanden ist.

Die Liquidus-Kurve im Abscheidungsgebiet von reinem Quecksilber sollte im idealen Falle und unter der Annahme, daß die Aktivität vom Quecksilber im Amalgam durch seinen Molenbruch ausgedrückt werden kann und daß die Schmelzwärme bei Abscheidung von Quecksilber aus diesen verdünnten Amalgamen wegen des ziemlich kleinen Temperaturintervalls gleich dieser Größe für reines Quecksilber ist ( $\Delta H_{\text{Hg}}^{1/2} = \Delta H_{\text{Hg}}^f$  für  $T \neq T_{\text{Hg}}^f$ ), durch die Le Chatelier—Schrödersche Gleichung

$$\log x_{\text{Hg}} = \frac{\Delta H_{\text{Hg}}^f}{2,3RT} \left( \frac{1}{T_{\text{Hg}}^f} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

beschrieben werden, wo  $x_{\text{Hg}}$  den Molenbruch von freiem in  $\text{NaHg}_4$  nicht gebundenem Quecksilber darstellt. Unter angegebener Voraussetzung gelten für  $x_{\text{Hg}}$  und  $x_{\text{NaHg}_4}$  folgende Beziehungen [4]

$$x_{\text{Hg}} = (1 - 5x'_{\text{Na}})/(1 - 4x'_{\text{Na}}) \quad (2)$$

und

$$x_{\text{NaHg}_4} = x'_{\text{Na}}/(1 - 4x'_{\text{Na}}) \quad (3)$$

wo  $x'_{\text{Na}}$  den Molenbruch des gesamten im Amalgam vorhandenen Natriums darstellt. Da für Quecksilber die Werte für die Schmelzwärme  $\Delta H_{\text{Hg}}^f = 2322 \text{ J mol}^{-1}$  und für die Schmelztemperatur  $T_{\text{Hg}}^f = 234,28 \text{ K}$  genau bekannt sind, konnte der theoretische Verlauf der Liquidus-Kurve berechnet und mit den experimentellen Angaben verglichen werden. Wie es aber aus der Abb. 3 hervorgeht, liegt die theoretische Kurve für die verwendete Voraussetzung ein bißchen höher als der Mehrzahl von experimentellen Angaben entspricht. Noch höher liegt die theoretische Kurve für die Annahme, daß Natrium im flüssigen verdünnten Amalgam nur physikalisch gelöst ist, was der Vorstellung einer völligen Dissoziation von  $\text{NaHg}_4$  im flüssigen Amalgam in seine Grundkomponenten entspricht ([16], S. 81). Die Abweichungen der Experimentalangaben von beiden theoretischen Kurven können prinzipiell von zwei Gründen verursacht werden:

1. die experimentellen Ergebnisse sind nicht genug genau,
2. die Zusammensetzung der verdünnten flüssigen Natriumamalgame entspricht nicht den beiden bisher verwendeten Modellen.

Da leider keine genaueren Experimentalangaben zur Verfügung stehen, wurde noch der theoretische Verlauf der Liquidus-Kurve für die Annahme berechnet, daß Natrium in diesem Konzentrations- und Temperaturbereich als  $\text{NaHg}_6$ , oder sogar  $\text{NaHg}_{16}$  vorhanden sein könnte.  $\text{NaHg}_6$  wurde nämlich in älteren Arbeiten [5,

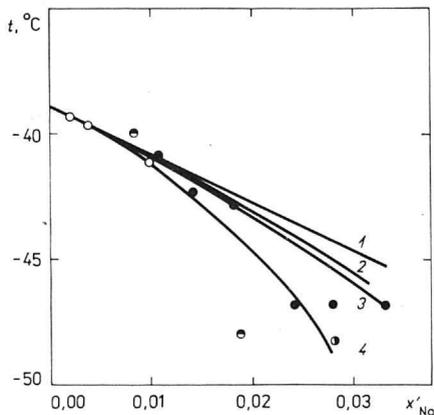


Abb. 3. Liquidus-Kurven im System Na—Hg im Erstarrungsgebiet von reinem Quecksilber.

Volle Linien stellen den theoretischen Verlauf von Liquidus-Kurven für verschiedene angenommene Formen von Natrium in flüssigen verdünnten Amalgamen dar.

○ [9]; ● [7]; ● [6]; ● [14].

1. Hg—Na; 2. Hg— $\text{NaHg}_4$ ; 3. Hg— $\text{NaHg}_6$ ;
4. Hg— $\text{NaHg}_{16}$ .

8, 18] als koexistierender Bodenkörper von gesättigten flüssigen Amalgamen erwähnt,  $\text{NaHg}_6$  und  $\text{NaHg}_{16}$ , wurden weiter von *Bent* und *Hildebrand* [19] zur Erklärung der ziemlich großen Erniedrigung des Quecksilberdampfdruckes über Natriumamalgamen bei Temperaturen über  $300^\circ\text{C}$  vorausgesetzt, obwohl solche Verbindungen im Phasendiagramm nach [1] (Abb. 1) nicht angeführt sind. Wie es in diesem Falle aus dem theoretischen Verlauf von einzelnen Liquidus-Kurven unter Verwendung angegebener Vorstellungen (siehe Abb. 3) hervorgeht, nähern sie sich der Mehrzahl von experimentellen Ergebnissen desto mehr, je höher die Zahl von gebundenen Quecksilberatomen zu einem Natriumatom vorausgesetzt wird.

Die Zahl von Quecksilberatomen, welche an 1 Atom von Natrium in entsprechender intermetallischer Verbindung  $\text{NaHg}_n$ , gebunden sind, kann auch direkt aus den experimentell gefundenen Temperaturen der primären Kristallisation des verdünnten Amalgams mit dem Molenbruch des gesamten Quecksilbers  $x'_{\text{Hg}}$  durch folgende Beziehung, welche für das Abscheidungsgebiet von reinem Quecksilber abgeleitet wurde, ermittelt werden

$$n = \frac{x'_{\text{Hg}} - x_{\text{Hg}}^*}{(1 - x'_{\text{Hg}})x_{\text{Hg}}^*} \quad (4)$$

Hier  $x_{\text{Hg}}^*$  bedeutet den theoretischen Molenbruch des in der intermetallischen Verbindung  $\text{NaHg}_n$ , nicht gebundenen Quecksilbers, welcher der experimentell gefundenen Temperatur der primären Kristallisation laut Gl. (1) entsprechen sollte und aus dieser Gleichung errechnet werden kann (unter Voraussetzung, daß praktisch sämtliches Natrium in Form von erwähnter intermetallischer Verbindung  $\text{NaHg}_n$ , vorhanden ist). Die so verarbeiteten drei Experimentalangaben von *Tammann* [9] ergaben z. B. in allen Fällen die Zahl  $n$  zwischen 15 und 16 und auch aus der Angabe nach *Schüller* [6] für das Eutektikum wurde  $n = 15$  errechnet, was auch aus der Abb. 3 zu ersehen ist.

Aus dem Vergleich von bisher publizierten Experimentalangaben für die Liquidus-Kurve im Abscheidungsgebiet von reinem Quecksilber mit allen angeführten theoretischen Kurven können dementsprechend folgende Rückschlüsse gezogen werden:

1. Die zwei Angaben von *Inoue* und *Osugi* [14] im betreffenden Konzentrationsgebiet sind als ungenau zu betrachten, denn der erste Punkt liegt oberhalb der theoretischen Liquidus-Kurve für reine physikalische Lösung von Natrium im Quecksilber, und der zweite von ihnen angegebene Punkt liegt umgekehrt ziemlich tief unterhalb der theoretischen Liquidus-Kurve für den Fall, daß sämtliches Natrium in Form von  $\text{NaHg}_{16}$  vorhanden sein könnte. Dabei nach vereinfachten Berechnungen von *Bent* und *Hildebrand* [19] ist die höchstmögliche Anzahl von Hg-Atomen, die zu einem Na-Atom koordiniert werden können, gerade gleich 16.

2. Die Lage der Experimentalangaben deutet darauf hin, daß die verdünnten

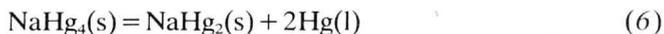
flüssigen Amalgame in keinem Falle einer Vorstellung der physikalischen Lösung von Natrium im Quecksilber entsprechen. Daraus folgt aber weiter, daß auch eine Vorstellung voller Dissoziation von festem  $\text{NaHg}_4$  (oder anderer intermetallischer Verbindung) in seine Grundkomponenten bei seiner Lösung in Quecksilber, wie es z. B. von *Kozlovskij*, *Zebrev* und *Gladyšev* ([16], S. 85) vorausgesetzt wird, nicht zum Ausdruck kommen kann, woran schon auch früher anhand anderer Berechnungen aufmerksam gemacht worden ist [4].

3. Die Angaben von anderen Autoren, unter denen leider ziemlich große Streuung besteht, deuten darauf hin, daß im betreffenden Konzentrationsbereich Natrium als  $\text{NaHg}_6$  oder sogar  $\text{NaHg}_{16}$  auch in flüssigen verdünnten Amalgamen anwesend sein könnte. Es könnte auch möglich sein, daß die Existenz solcher Verbindungen nur auf einen geringen Konzentrations- und Temperaturbereich begrenzt ist und wegen Mangels an verlässlichen Experimentalangaben im betreffenden Gebiet nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Leider auch die Lage des eutektischen Punktes ist nach den bisherigen Angaben ziemlich ungenau, um daraus eindeutige Rückschlüsse ziehen zu können.

Für die thermodynamische Analyse der Liquidus-Kurve im Temperaturintervall vom eutektischen Punkt (bei ca.  $-48^\circ\text{C}$ ) zum peritektischen Punkt (bei ca.  $157^\circ\text{C}$ ), wo nach dem Phasendiagramm in Abb. 1 als einziger Bodenkörper  $\text{NaHg}_4$  angeführt wird, wurde die Le Chatelier—Schrödersche Gleichung in folgender Form benutzt

$$\log x_{\text{NaHg}_4} = \frac{\Delta H_{\text{NaHg}_4}^f}{2,3RT_{\text{NaHg}_4}^f} - \frac{\Delta H_{\text{NaHg}_4}^i}{2,3RT} \quad (5)$$

In diesem Falle bedeuten  $\Delta H_{\text{NaHg}_4}^f$  und  $T_{\text{NaHg}_4}^f$  nur die hypothetischen Werte für kongruentes Schmelzen von  $\text{NaHg}_4$ , denn in Wirklichkeit unterliegt  $\text{NaHg}_4$  bei ca.  $157^\circ\text{C}$  einer peritektischen Reaktion



Wegen der Unkenntnis dieser Werte  $\Delta H_{\text{NaHg}_4}^f$  und  $T_{\text{NaHg}_4}^f$  ist es nicht möglich den theoretischen Verlauf der Liquidus-Kurve für die vereinfachende Voraussetzung keiner Dissoziation von  $\text{NaHg}_4$  laut Gl. (6) im flüssigen Amalgam unterhalb der Temperatur der peritektischen Reaktion zu berechnen. Wie es aber aus der Gl. (5) hervorgeht, sollten im idealen Falle die Experimentalangaben in Abhängigkeit von  $\log x_{\text{NaHg}_4}$  vs.  $1/T$  durch eine Gerade mit der Neigung  $k = -\Delta H_{\text{NaHg}_4}^i/2,3R$  und dem Koordinatenabschnitt  $c = -k/T_{\text{NaHg}_4}^f$  korreliert werden. In Wirklichkeit ist solche Abhängigkeit für alle zur Verfügung stehende Experimentalangaben in Abb. 4 veranschaulicht. Wie aus dieser Abbildung zu ersehen ist, liegen alle diese Experimentalangaben in zwei praktisch linearen Bereichen, leider wieder mit ziemlich großer Streuung einzelner Ergebnisse. Die zwei linearen Bereiche weisen aber auf eine Möglichkeit hin, daß in diesem ganzen Temperaturintervall mit den gesättigten Amalgamen wahrscheinlich nicht eine einzige, sondern zwei verschie-

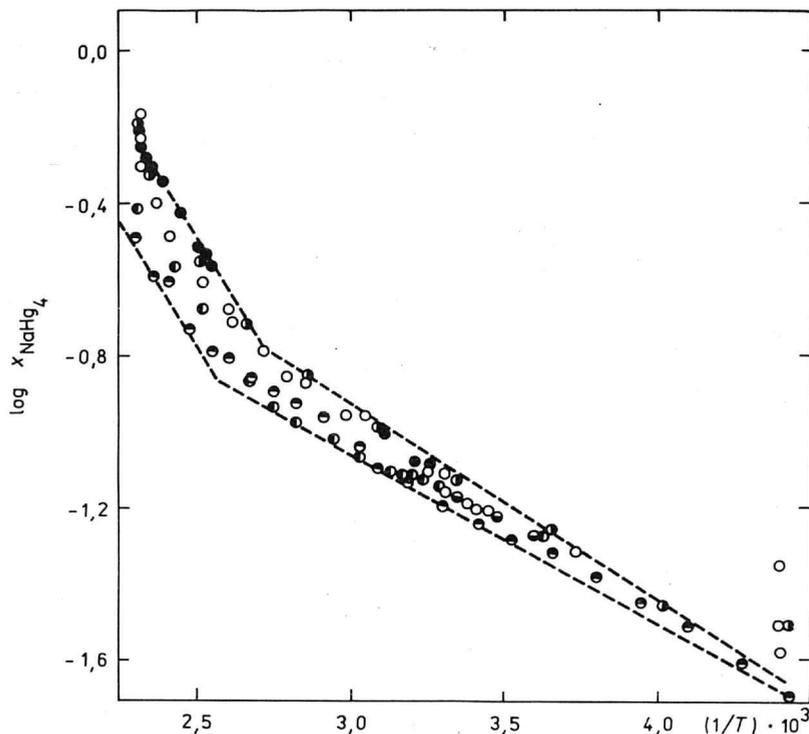


Abb. 4. Experimentalangaben verschiedener Autoren in Abhängigkeit von  $\log x_{\text{NaHg}_4}$  vs.  $1/T$  für den Temperaturintervall  $-48$  bis  $157^\circ\text{C}$ .

○ [7]; ● [6]; ● [5]; ● [8]; ◐ [11]; ◑ [14].

dene intermetallische Verbindungen in fester Form koexistieren könnten, deren Übergangstemperatur bei ca.  $100$ – $110^\circ\text{C}$  (am wahrscheinlichsten wieder eine peritektische Reaktion) liegen könnte. Mit Rücksicht auf die bisher angeführten Experimentalangaben (siehe Abb. 2) scheint solcher Voraussetzung die Verbindung  $\text{NaHg}_6$  mehr zu entsprechen, denn die Verbindung  $\text{NaHg}_{16}$  müßte schon unterhalb von  $50^\circ\text{C}$  durch eine peritektische Reaktion zersetzt werden. Es ist ja auch möglich, daß die Struktur von flüssigen Natriumamalgamen komplizierter ist als es den bisher hier verwendeten Vorstellungen anhand von intermetallischen Verbindungen bestimmter Zusammensetzung entspricht, worauf auch einige physikalisch-chemische Eigenschaften solche Amalgame (wie z. B. die Wanderung von Natrium in Amalgamen von verschiedener Konzentration im elektrischen Feld ([1], S. 950)) deuten.

Aus allen angegebenen Ergebnissen geht jedoch eindeutig hervor, daß die bisherigen Experimentalangaben für die Konstruktion des Phasendiagramms des Systems  $\text{Na}$ – $\text{Hg}$  im Konzentrationsbereich bis  $20$  At. %  $\text{Na}$  als nicht genug genau

anzusehen sind. Für eine endgültige Beurteilung der Form, in welcher Natrium in flüssigen verdünnten Amalgamen vorhanden ist, sind dementsprechend noch weitere genauere Untersuchungen vom Phasendiagramm als auch von anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieses Systems nötig.

### Literatur

1. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Syst. Nr. 34, Hg. Teil A, Lf. 2. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
2. Davies, M. O., Schwartz, E., Yeager, E. und Hovorka, F., *The Physical and Chemical Properties of Dilute Alkali Metal Amalgams*, Part I, S. 102. Technical Report, Western Reserve University, Cleveland, Ohio 1957.
3. Mussini, T., Maina, A. und Pagella, A., *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 281 (1971).
4. Balej, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40**, 385 (1975).
5. Kurnakov, N. S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **23**, 439 (1900).
6. Schüller, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **40**, 439 (1904).
7. Vanstone, E., *Trans. Faraday Soc.* **7**, 42 (1911).
8. Kerp, W. und Böttger, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **25**, 1 (1900).
9. Tammann, G., *Z. Phys. Chem.* **3**, 441 (1889).
10. Gerke, R. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 2507 (1923).
11. Bent, H. E. und Swift, E., *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2216 (1936).
12. Audrieth, L. F., in *Inorganic Syntheses*. (Booth, H. S., Editor.) Bd. I, S. 6, New York 1939.
13. Guntz, A. und Féreé, J., *C. R. Acad. Sci.* **131**, 182 (1900).
14. Inoue, Y. und Osugi, A., *J. Electrochem. Soc. Jap.* **20**, 502 (1952).
15. Hansen, M. und Anderko, K., *Constitution of Binary Alloys*, Bd. 2. McGraw-Hill, New York 1958.
16. Kozlovskij, M. T., Zebreva, A. I. und Gladyshev, V. P., *Amalgamy i ikh primenenie*. Nauka, Alma-Ata 1964.
17. Kozin, L. F., *Fiziko-khimicheskie osnovy amalgamnoi metallurgii*, S. 21. Nauka, Alma-Ata 1964.
18. Berthelot, M., *Ann. Chim. Phys.* **5**, 18, 442 (1879).
19. Bent, H. E. und Hildebrand, J. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 3011 (1927).

Übersetzt von J. Balej