

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 47.¹⁾

Über die Verwandtschaft von Quecksilber zu einigen Metallen.

VON WILHELM BILTZ UND FRITZ MEYER.²⁾

Mit 6 Figuren im Text.

Die Ergebnisse der hiesigen Arbeiten über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen³⁾ sind von W. BILTZ 1924 in einer Abhandlung über den Zusammenhang von Affinität und Valenzzahl und die Konstitution intermetallischer Verbindungen⁴⁾ zusammenfassend dargestellt worden. Eine spätere Abhandlung über Zinnlegierungen⁵⁾ stützte die beiden Hauptresultate. Das erste betrifft Verbindungen verschiedener Zusammensetzung von ein und demselben Metallpaar und lautet: Addiert ein verbundenes Metallpaar noch mehr Atome einer schon vorhandenen Art, so vollzieht sich dies energetisch nach Art der Bildung von Komplexverbindungen. Der Sicherheit dieses Befundes gereicht es gewiß nicht zum Nachteile, daß eine zutreffende Empfindung schon früher anderen Autoren eine ähnliche Auffassung nahegelegt hat. So hat Herr F. FOERSTER, wie er uns freundlicherweise mitteilte, bereits 1894⁶⁾ die intermetallischen Verbindungen den kristallwasserhaltigen Stoffen und den Doppelsalzen an die Seite gestellt und BERTHELOT⁷⁾ war eine gewisse Ähnlichkeit in der thermochemischen Abstufung bei der Bildung von Natriumamalgamen mit der bei Salzhdraten auftretenden nicht entgangen.

¹⁾ Abh. 46, W. BILTZ und G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 342.

²⁾ Ausführlicheres über Einzelheiten findet sich im Manuskript-Exemplare der Dissertation von FRITZ MEYER, Hannover 1927. Vgl. auch FRITZ MEYER Diplomarbeit, Hannover 1925.

³⁾ W. BILTZ und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 1; 129 (1923), 141; 134 (1924), 1, 13, 25.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 37.

⁵⁾ W. BILTZ u. W. HOLVERSCHUIT, Z. anorg. u. allg. Chem. 140 (1924), 261.

⁶⁾ F. FOERSTER, Naturw. Rundschau 9 (1894), 453; Z. anorg. Chem. 10 (1895), 309.

⁷⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. [5] 18 (1879), 456.

Als zweite Erkenntnis hatte sich ergeben, daß intermetallische Verbindungen in der Regel um so fester sind, je unedler ihre Konstituenten. Angesichts des sehr häufigen Fehlens der Salzvalenzzahlen bei intermetallischen Verbindungen hatte man wohl geglaubt, bei Erörterungen über die Bindungskräfte hier solche elektrochemischer Art ganz ausschalten zu müssen. Durch die Messung der Bildungswärmen war aber mit dem genannten Resultate der Beweis erbracht, daß das keineswegs nötig ist. Man wird vielmehr auch bei den intermetallischen Verbindungen mit mehr oder minder ausgeprägten Ionenbindungen rechnen müssen, und es wäre wahrscheinlich nützlich, wenn man bei Betrachtungen über das Wesen der intermetallischen Verbindungen, wie wir solche u. a. A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN¹⁾ und W. HUME-ROTHERY²⁾ verdanken, auf das Ergebnis der calorimetrischen Messungen Bezug nähme.³⁾ Man kann nach den letzten Ergebnissen aus dem hiesigen Laboratorium auch auf ganz unabhängigen, volumchemischen Wege einen Maßstab für die Beteiligung von Ionen bei der Verknüpfung zweier Metalle gewinnen; hierüber soll in Bälde Näheres mitgeteilt werden. In dem hier vorliegenden Berichte wird der Versuch fortgesetzt, auf dem Wege der energetischen Messung einiges neue Material zur Stütze der gewonnenen Erkenntnis beizubringen. Das Quecksilber schien als Edelmetall besonders geeignet, weil es zahlreiche Verbindungen eingeht und weil zu erwarten war, daß deren Stabilität in recht unterschiedlicher Weise von der Edelart des Partners beeinflusst werde. Experimentell hatten wir bei der Leichtflüchtigkeit des Metalles den Vorteil, dem bisher bei den Metallen allein benutzten Verfahren der calorimetrischen Messung die tensimetrische Analyse an die Seite stellen zu können. Es wurden die Amalgame von Gold, Cerium, Thallium und Natrium geprüft.

I. Tensimetrisch gemessene Amalgame.

Versuchsanordnung. Dynamische Verfahren, wie sie zu Dampfdruckmessungen an einheitlichen Bodenkörpern geeignet sind, können bei den Bestimmungen von Dissoziationsdrücken an einem

¹⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, u. a. Z. f. Metallkunde 18 (1926), 279.

²⁾ W. HUME-ROTHERY, Phil. Mag. [7] 5 (1928), 173.

³⁾ Beispielsweise auch zur Unterscheidung von Mischkristallen und Verbindungen; bei der Bildung einer Verbindung zwischen Aluminium und Magnesium wird eine sehr beträchtliche Wärmemenge entwickelt, bei der Bildung von Mischkristallen aus diesen Metallen aber, wie R. F. MEHL und B. J. MAIR, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 55 fanden, gar keine.

sich verändernden Bodenkörper im allgemeinen höchstens Orientierungswerte liefern, weil die oberflächliche Verarmung an dem flüchtigen Reaktionsteilhaber im Bodenkörper kaum schnell genug ausgeglichen werden kann. Wir wählten daher ein statisches Verfahren und benutzten als Nullinstrument ein mit geschmolzenem Natrium-Kaliumnitrat-Eutektikum gefülltes **U**-Rohr („Isoteniskop“).¹⁾

Die Substanz befand sich in einem Kölbchen *k* (Fig. 1), das Eutektikum in *u*; bei *o* schloß sich ein Hahn und eine Leitung an, in der mittels Wasserstrahlpumpe, Luftschleuse und Pufferflasche der nötige an einem Tensimeter abzulesende Gegendruck eingestellt wurde. Das Isoteniskop wurde zunächst zur Beseitigung von Fremdtension evakuiert und der Hahn geschlossen; alsdann wurde von unten her ein Heizbad so hoch gegen das Isoteniskop gehoben, daß das **U**-Rohr mit dem Eutektikum eintauchte. Erst nachdem das Eutektikum geschmolzen war, tauchte man auch das Substanzkölbchen in das Heizbad²⁾ und nahm nach Öffnen des Hahnes sofort die Einstellung und Messung des Gegendruckes vor. Als Heizflüssigkeit diente ebenfalls das Salpeterbad, das von 220 bis gegen 500° verwendbar ist. Die Schmelze ist leicht beweglich und völlig klar durchsichtig, besonders wenn durch einigen Gebrauch anfänglich vorhandene Verunreinigungen der Nitate wegoxydiert sind. Das Eutektikum wurde in einem weiträumigen Jenaer Zylinder von der Form eines großen Reagenzglases (32 cm Höhe; 8,5 cm Durchmesser) geschmolzen; Isoteniskop, Rührer und Thermoelement hatten darin bequem Platz. Da es unmöglich war, mit Gasheizung eine einigermaßen brauchbare Temperaturkonstanz zu erhalten, wurde ein besonderer elektrischer Heizbacken-Ofen gebaut, der erlaubte, den Inhalt des Heizbades zu beobachten und der für mancherlei Zwecke

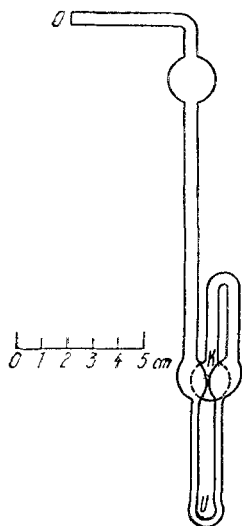


Fig. 1.
Einfaches Isoteniskop.

vorhandene Verunreinigungen der Nitate wegoxydiert sind. Das Eutektikum wurde in einem weiträumigen Jenaer Zylinder von der Form eines großen Reagenzglases (32 cm Höhe; 8,5 cm Durchmesser) geschmolzen; Isoteniskop, Rührer und Thermoelement hatten darin bequem Platz. Da es unmöglich war, mit Gasheizung eine einigermaßen brauchbare Temperaturkonstanz zu erhalten, wurde ein besonderer elektrischer Heizbacken-Ofen gebaut, der erlaubte, den Inhalt des Heizbades zu beobachten und der für mancherlei Zwecke

¹⁾ Vgl. A. SMITH und A. W. C. MENZIES, Journ. Amer. Chem. Soc. **32** (1910), 897.

²⁾ Als man Evakuieren, Schmelzen des Eutektikums und Heizen der Substanz gleichzeitig vornahm, war nicht zu vermeiden, daß dabei sehr viel Quecksilber aus dem Amalgam wegdampfte und damit die gewünschte Versuchskonzentration stark verändert wurde.

nützlich ist.¹⁾ In Fig. 2 ist a) der Ofen halbperspektivisch und b) im Querschnitt skizziert.

Ein starkes Eisenblech von 30 cm Länge und 15 cm Breite war um die Längsachse halbrund so gebogen, daß seine Krümmung der des Heizbadzylinders entsprach. Über eine doppelte Lage Asbestpapier und eine fast völlig eingetrocknete Masse aus Magnesia und Wasserglas wurden auf das Blech um seine Längsrichtung 20 Windungen eines 1 mm starken Chromnickeldrahtes so gelegt, daß der Draht in die Magnesiamaße gut einschnitt und somit isoliert und vor

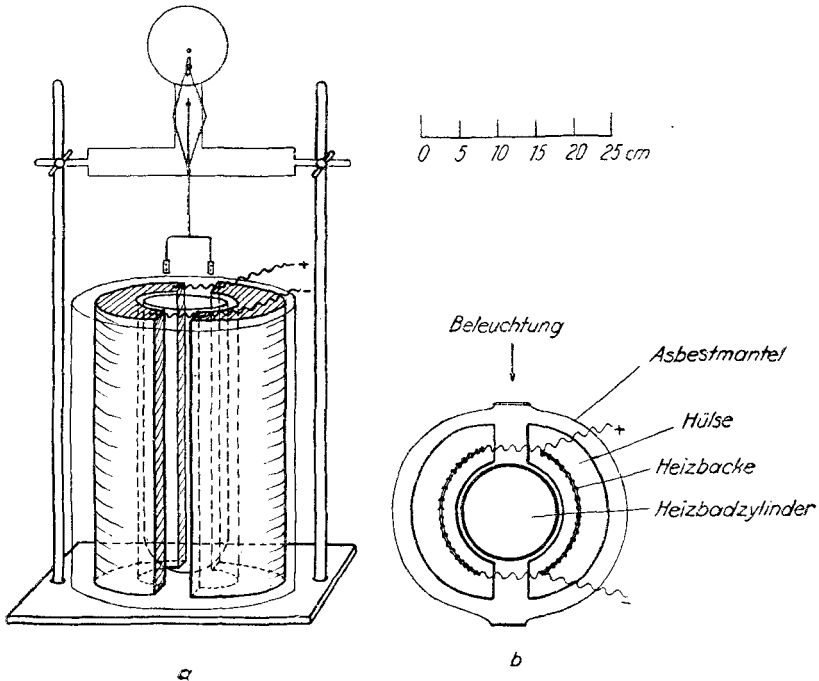


Fig. 2.

Luft einigermaßen geschützt blieb, wenn man die fertige Wicklung nochmals mit Masse überstrich. Eine zweite Heizbacke wurde ebenso hergestellt; beide wurden gut getrocknet. Jede Heizbacke wurde mit Kieselgur in eine Hülse aus Eisenblech verpackt und die Hülse mit einem 5 mm starken Deckel aus Asbestschiefer verschlossen, durch den die Stromleitungen gingen. Die beiden Heizkörper waren parallel an 110 Volt geschlossen und die Hülsen seitlich dem Heizbadzylinder so weit genähert, daß zwischen ihnen auf jeder Seite ein freier Durchblick von 3 cm Breite blieb. Das Ganze wurde mit einem Asbestmantel umgeben, der zwei gegenüberliegende Glasfenster trug, das eine zur Beleuchtung des Heiz-

¹⁾ Dieser Ofen ist als eine „Etablissementserfindung“ zu bezeichnen; am meisten war an ihr wohl Herr W. KLEMM beteiligt, der den Ofen neuerdings auch zu vielen anderen Arbeiten benutzte.

badinhaltes, das zweite zur Beobachtung. Das Heizbadgefäß hatte eine Asbestbekleidung, die zwei gegenüberliegende Streifen 3 : 28 cm frei ließ; es wurde von einem mit Asbestschnur bewickelten Stativring gehalten. An diesem konnte man beim Unterbrechen einer Messungsreihe das Heizbad handhaben, um das Nitratbad auszugießen. Wurde das unterlassen, so zersprang das Glas beim Erstarren seines Inhaltes. Der Ofen stand auf einem Gestell, auf dem er hochgekurbelt und so von unten her bis zum Eintauchen des Isoteniskops gehoben werden konnte. Zum Durchmischen der Schmelze diente ein Vertikalrührer aus Nickel mit 3 durchlochtem Rührerblättern, der auf 6 cm Hubhöhe und 60—80 Schläge pro Minute eingestellt war. Das Nickelblech wurde durch das Salpeterbad nicht angegriffen. Dank der gleichmäßigen Heizung, der guten Isolierung und der starken Rührung war die Temperaturkonstanz des Bades vortrefflich; auf 15 cm Schichtlänge im Innern des Bades war mit den verwendeten Pyrometern (Ag/Ni-Thermoelement oder Edelmetall-Thermoelement von Heraeus) ein Temperaturunterschied kaum wahrzunehmen; die Schwankungen lagen also innerhalb von etwa 0,2—0,3°. Die Wirtschaftlichkeit der Vorrichtung freilich ist gering; es waren zur Erreichung von Temperaturen zwischen 200 und 350° etwa 8 bis 15 Amp./110 Volt nötig.

1. Goldamalgame. Hier wie im folgenden wurde mit Säure gereinigtes und im Vakuum destilliertes Quecksilber verwendet. Das Gold wurde durch Fällen einer Goldchlorwasserstoffsäure-Lösung mit SO_2 und Trocknen bei 150—160° in lockerer, reaktionsfähiger Form erhalten. Zur Bereitung der Amalgame wurden die Bestandteile in ein kleines Einschmelzrohr gebracht, das möglichst knapp oberhalb des Substanzgemisches abgeschmolzen wurde; es wurde, geschützt durch ein Porzellanschmelzrohr, in einem Tammann-Ofen 1 Stde. auf 500—550° erhitzt, doch so, daß die Spitze im heißesten Teile des Ofens war, also kein Quecksilber sich durch Fortdestillieren abtrennen konnte; man kühlte langsam ab. Amalgame zwischen 23 und 25% Hg blieben nach dem ersten Erhitzen oft sichtlich uneinheitlich und mußten dann noch einmal erhitzt werden. Nach vorliegenden Angaben von BRALEY und SCHNEIDER (vgl. weiter unten) hätte man erwarten sollen, daß sämtliche Mischungen mit mehr als 15% Hg bei 500° geschmolzen gewesen wären; das war aber nicht der Fall. Erst die Präparate mit über 25% Hg waren sichtlich geschmolzen gewesen; die an Quecksilber ärmeren waren nur gesintert. Über die Eigenschaften der Amalgame sagt die folgende Zusammenstellung einiges aus.

Proz. Hg	Farbe	Mechanische Eigenschaften
3 bis etwa 15	gelb, aber heller gelb als Gold	} Mit dem Messer schneidbar Über 25% spröde, in einer Achatreißschale pulverisierbar
18 bis 24,6	hellgraugelb	
24,8 bis 35 u. darüber	grau	

Der Farbunterschied zwischen 15 und 18⁰/₀ ist nicht sehr scharf, aber unverkennbar; der Unterschied zwischen 24,6 und 24,8⁰/₀ war ungemein deutlich und charakteristisch und z. B. bei den Versuchen Nr. 13—15 der Tab. 1 sehr gut zu erkennen, wo die Farbe der Prä-

Tabelle 1.

Quecksilbertensionen von Goldamalgamen.

Einwägen 4—8 g¹); die p/t -Werte sind in der Reihenfolge der Messungen angegeben.

Nr.	Proz. Hg ²)	t^0	p in mm	t^0	p in mm	Q nach VAN'T HOFF
1	7,4	252	16,9	327	78,3	13,1
	7,4	299	47,3	349	118	
2	11,2	264,5	43,8	312	110	12,2
	11,2	293	78,7	331,5	157	
3	13,2	250,5	33,8	306	112	12,9
	13,0	280	66,8	328	170	
4	15,4	263	55,8	311	152,5	12,7
	14,7	293	107	331	217	
5	16,0	280	87,5	307	153,5	12,8
	15,8	293	115	327,5	223,5	
	—	288,5	106,5	258	53,8	
6	17,8	306,5	195	283,5	122	13,0
	17,3	299	168	256,5	67,3	
7	19,3	267,5	93,9	319	259	12,5
	18,6	296	170	275	111	
	—	306	205	—	—	
8	21,1	265,5	87,7	298,5	178	13,2
	20,6	280,5	124	318	264	
9	21,8	299	183	270,5	101	13,3
	21,4	315	256	280,5	121,5	
10	22,55	260	90,1	304,5	230	12,9
	21,9	283	148	317	288	
11	23,1	275,5	127	308	242	
	22,2	295	191,5	257	83,8	
12	24,3	283	158,5	255	83,9	12,9
	23,0	301	224	—	—	
13	24,8	246	66,5	307	252	13,3
	23,2	281	147	270	115	
14	25,75	291	195	275,5	136	13,4
	23,6	310	280	249,5	73,2	
15	25,8	249	72,4 (72,1 ³)	304	271 (269 ³)	12,9 ± 0,1
	24,6	273	133 (132 ³)	—	—	14,2

¹) Die große Menge machte Quecksilberverluste ziemlich ungeschädlich und zudem brauchte man die sehr kleine Menge Quecksilberdampf in der Isoteniskopkugel nicht zu berücksichtigen, weil sie sich gar nicht wieder mit der Substanz vereinigte (schnelles Abkühlen!).

²) Die erste Zahl gibt die Zusammensetzung der Amalgame vor dem Versuch, die zweite die nach der Messung; diese ist die maßgebliche, weil das Quecksilber nur im Anfange der Messung entwich.

³) Dampfdrucke reinen Quecksilbers.

parate vor dem Versuche grau, nachher hellgelb war. Die Untersuchung geätzter Schiffe gab wegen der Weichheit der meisten Legierungen keine sehr sichere Auskunft. Immerhin ließen sich in Legierungen zwischen 33 und 25,8% zwei verschiedene Gefügebestandteile deutlich unterscheiden. Auch etwas unterhalb 21% Hg konnte man zwei Phasen einigermaßen gut erkennen, während die Legierungen zwischen 25,8 und 21,3% Hg sowie die Legierungen mit weniger als 15% Hg mehr oder weniger einheitlich aussahen.

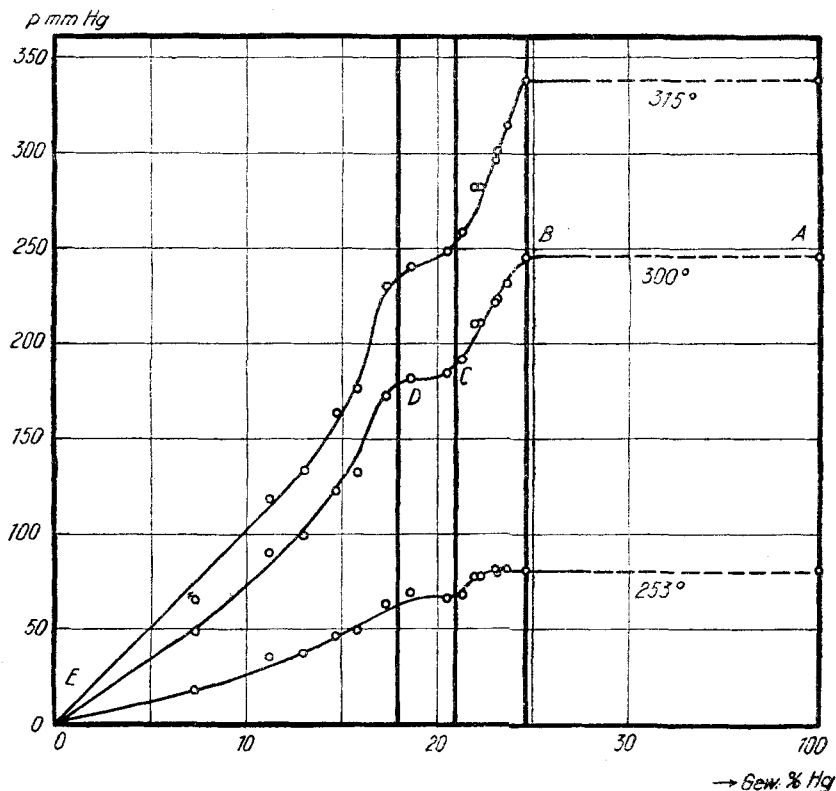


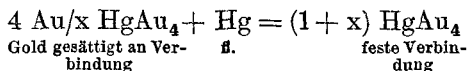
Fig. 3. Isothermen der Goldamalgame.

Vorversuche mit einer etwas unvollkommeneren Anordnung hatten gezeigt, daß Legierungen mit 28 und 35% Hg zwischen 250 und 330° denselben Dampfdruck besitzen, wie reines Quecksilber ihn zeigt. Bei 25% begannen die Drucke zu fallen. Über die Hauptversuchsreihe unterrichtet Tab. 1. Zur Analyse verglühete man jeweils verschiedene Teile der Präparate und kontrollierte an dem Verlust an Quecksilber ihre Gleichmäßigkeit. Die Zuordnung der

reziproken absoluten Beobachtungstemperaturen und der Logarithmen der Dampfdrucke ergeben Grade, aus denen man einerseits nach VAN'T HOFF die in der letzten Spalte der Tabelle vermerkten Verdampfungswärmen pro g-Atom Quecksilber ableitete und zweitens für die Temperaturen von 253°, 300 und 315° C die Drucke interpolierte, die den 15 untersuchten Bodenkörpern entsprachen. Hiernach sind die Isothermen der Fig. 3 gezeichnet.

Die Isothermen lassen 4 Abschnitte erkennen.¹⁾ 1. Im Abschnitt *AB* liegen 2 Phasen vor; von diesen ist die eine durch den Absolutwert der Dampfdrucke [die geklammerten Werte bei Nr. 15 Tab. 1 sind die Dampfdrucke reinen Quecksilbers nach A. W. C. MENZIES²⁾] und die Verdampfungswärme, 14,2 Cal., als reines Quecksilber charakterisiert. Die zweite Phase von der Zusammensetzung *B* enthielt 24,7% Hg und ist als Endglied der Mischungsreihe *CB* aufzufassen. Obwohl ihre Zusammensetzung $\text{HgAu}_{3,1}$ der einer Verbindung nahe kommt, möchten wir sie nicht als eine solche bezeichnen, weil der Verlauf des Kurvenstückes *BC* dagegen spricht. 2. Der Abschnitt *BC* betrifft ein Einphasengebiet. Der Bodenkörper *C* mit 21% Hg ($\text{HgAu}_{3,8}$) kann als einer Verbindung nahekommend betrachtet werden. Hiernach entspricht das Kurvenstück *BC* ungesättigten Lösungen von Quecksilber in dieser Verbindung. 3. Im Zweiphasengebiet *CD* liegt neben der Verbindung als zweite Phase Gold, gesättigt an der Verbindung, vor. 4. Im Einphasengebiet *DE* ist Gold ungesättigt an HgAu_4 .

Zur Energetik der Amalgambildung unterhalb 24,7% Hg ist folgendes zu sagen: Das Mittel der *Q*-Werte aus Tab. 1 liegt mit $12,9 \pm 0,1$ Cal. um 1,3 Cal. unterhalb der Verdampfungswärme reinen Quecksilbers. Die Amalgamierung von Gold mit flüssigem Quecksilber ist also ein zwar freiwillig unter Verminderung der Tension des Quecksilbers verlaufender, aber endothermer Vorgang. Man kann das für das Gebiet *CD* auch an den nach der Gleichung $A = RT \Delta \ln p$ berechneten Affinitäten der Reaktion:



zeigen, die für die Temperaturen 315, 300 und 253° folgende positive Werte annehmen: 0,4, 0,35, 0,2 Cal., d. h. sie sinken mit fallender

¹⁾ Bei unserer Beschreibung ist noch kein Gebrauch von der Begriffsbildung und Terminologie gemacht worden, die WESTGREN und PHRAGMÉN für gewisse intermetallische Phasen gegeben haben. Nach Bedarf ließe sich das ergänzen.

²⁾ A. W. C. MENZIES, Z. phys. Chem. 130 (1927), 91.

Temperatur. Der Wärmeverbrauch bei der Amalgamierung ist in zwei Einzelbeträge zu zerlegen: Die Bildungswärme der Verbindung und die Lösungswärme bei der Entstehung der Mischkristalle aus Verbindung und Quecksilber bzw. Gold. Es kann der erste Posten negativ sein; es kann aber auch die Verbindungswärme positiv sein; dann ist aber der Zahlenwert kleiner als der der negativen Lösungswärme. Weil endotherme intermetallische Verbindungen selten sind, dagegen bei der Entstehung von Lösungen sehr häufig Wärme verbraucht wird, liegt es näher, die Zerlegung der negativen Amalgamierungswärme in der zuletzt genannten Art vorzunehmen. Es könnte vielleicht die Konstanz dieser negativen Summe von Lösungs- und Bildungswärme, $-1,3$ Cal., merkwürdig und die Mittelbildung in Tab. 1 unzulässig erscheinen, weil ja Lösungswärmen verschiedener Art in den Betrag eingehen. Dazu ist zu sagen, daß man die Sicherheit des Absolutbetrages dieses ja als Differenz großer Zahlen ermittelten kleinen Energiewertes nicht überschätzen darf.

Hinsichtlich des Abschnittes BC wäre auch noch eine etwas andere Deutung möglich, daß nämlich die Zusammensetzung der Verbindung zwischen $HgAu_4$ und $HgAu_3$ liegt; diese Verbindung würde sich sowohl mit Quecksilber mischen (oberer Teil der Kurve BC), wie mit Gold (unterer Teil der Kurve BC). Im Punkte C lägen gesättigte Mischkristalle der Verbindung mit Gold vor und längs CD wäre neben dieser Phase Gold, gesättigt an der Verbindung, vorhanden.

Mit den für das Gebiet BE vorliegenden Ergebnissen sind frühere Befunde von PARRAVANO im Einklange. Nach N. PARRAVANO¹⁾ statischen und dynamischen Tensionsversuchen ergab sich bei den Temperaturen von 150° aufwärts ebenfalls ein Druckabfall bei der Bodenkörper-Zusammensetzung $HgAu_3$. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen bezeichnen N. PARRAVANO und P. JOVANOVIČ²⁾ die Amalgame zwischen 0 und 10% Hg als Mischkristalle, welcher Auffassung wir uns anschließen. Für das Gebiet AB ist einiges zu ergänzen, was sich auf tiefere Temperaturen und höhere Drucke bezieht, als wir sie anwandten. Das Eutektikum an der Quecksilberseite fällt praktisch mit reinem Quecksilber zusammen, wie nach PARRAVANO noch G. T. BRITTON und J. W. MC BAIN³⁾ feststellten,

¹⁾ N. PARRAVANO, Gazz. chim. 48, II (1918), 123.

²⁾ N. PARRAVANO und P. JOVANOVIČ, Gazz. chim. 49, I (1919), 1.

³⁾ G. T. BRITTON und J. W. MC BAIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 593.

und wie es G. TAMMANN und TH. STASSFURTH¹⁾ für das System Cu/Hg fanden. Für die Bildung von Verbindungen in diesem Gebiet liegen folgende Anzeichen vor; für Hg₉Au, Schmelzp. 342^o, ein Maximum auf der Kurve der von BRITTON und Mc BAIN unter Druck bestimmten Löslichkeiten. Für Hg₃Au₂ ein von PARRAVANO auf Abkühlungskurven bei 100^o beobachteter thermischer Effekt, sowie Tensionsmessungen im selben Temperaturgebiete. Bei 100^o fanden auch S. A. BRALEY und R. F. SCHNEIDER²⁾ Wärmeeffekte. Im übrigen lassen sich aber die Ergebnisse von BRALEY und SCHNEIDER mit solchen anderer Autoren und den hiesigen höchstens dann einigermaßen in Einklang bringen, wenn man die von ihnen angegebenen Bodenkörper-Konzentrationen stark korrigiert; offenbar war von BRALEY und SCHNEIDER der bei diesen Druckversuchen im Gasraume befindliche Anteil des Quecksilbers nicht berücksichtigt worden.

Die wesentlichsten neuen Kennzeichen des Goldamalgams sind hiernach also folgende: Bei 250—350^o bilden sich zwischen 0 und 25% Hg mehrere Mischkristallreihen und eine Verbindung, deren Goldgehalt der Formel HgAu₄ entspricht oder etwas kleiner ist. Die Phase von der Zusammensetzung HgAu₃ ist ein gesättigter Mischkristall. Die Amalgamierung von Gold mit flüssigem Quecksilber verläuft in diesem Gebiet schwach endotherm und bei mittlerer Konzentration mit einer Affinität < 0,5 Cal. pro g-Atom Hg. Über 25% Hg liegt neben der Phase HgAu₃, mit dieser nicht mischbar, Quecksilber vor. Im quecksilberreichen Gebiete treten nach PARRAVANO bzw. BRITTON und Mc BAIN bei niederen Temperaturen bzw. hohen Drucken noch die Verbindungen Hg₃Au₂ und Hg₉Au auf, deren Beständigkeit nach diesen Bildungsbedingungen zu urteilen noch geringer sein muß.

2. Ceramalgame. CL. WINKLER³⁾ hatte gefunden, daß sich metallisches Cer in Quecksilber löst; W. MUTHMANN und H. BECK⁴⁾ haben Legierungen bis zu 16,55% Cergehalt dargestellt und H. KELLERMANN⁵⁾ hat die etwaige technische Verwendbarkeit der leicht- bzw.

¹⁾ G. TAMMANN und TH. STASSFURTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 357.

²⁾ S. A. BRALEY und R. F. SCHNEIDER, Journ. Amer. Chem. Soc. **43** (1921), 740.

³⁾ CL. WINKLER, Ber. **24** (1891), 883.

⁴⁾ W. MUTHMANN und H. BECK, Ann. **331** (1904), 56.

⁵⁾ H. KELLERMANN, Die Ceritmetalle, Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden **27** (1912), 88, Halle a. S.

selbstentzündlichen Amalgame besprochen. Aber es war bisher unbekannt geblieben, ob Cer mit Quecksilber Verbindungen eingeht und welche Verwandtschaft sich gegebenenfalls dabei äußert. Das nachfolgend beschriebene tensimetrische Zustandsdiagramm beantwortet diese Fragen.

Das benutzte Cermaterial stammte aus der Fabrik Rhenania-Kunheim & Co. A.-G., Berlin, und besaß laut Werksanalyse die folgende Zusammensetzung:

98	% Ce (frei von anderen seltenen Erdmetallen ¹)
0,7	Fe
0,2	Al
0,14	Ca
0,18	Si
0,19	Mg
0,15	Na
<hr/>	
99,56	

Ceramalgame, besonders solche mit 15% Cer und darüber, sind in hohem Maße pyrophor; sie verbrennen an der Luft mit weißer Flamme. Die Reaktionsfähigkeit der Amalgame machte einige Abänderungen an dem für Goldamalgame benutzten Geräte nötig. Die Luftschleuse wurde an eine Leitung für getrocknete Kohlensäure²) angeschlossen; zum Evakuieren benutzte man eine Gaedepumpe; das Isoteniskop wurde aus Jenaer Geräteglas gefertigt und es mußte also zwischen ihm und der Hauptleitung ein Hartglas-Weichglasschliff eingeschaltet werden. Als Heizbad und als Sperrflüssigkeit im Isoteniskop verwendete man wiederum das Salpetergemisch, obwohl wir dies bei der Feuergefährlichkeit des Amalgams gern vermieden hätten; aber das im Isoteniskop als Ersatz verwendete KCl/AgCl-Eutektikum reagierte mit Quecksilberdampf unter Abscheidung metallischen Silbers und eine Verwendung des Heizbadzylinders als Luftbad ohne Flüssigkeitsfüllung gab keine ausreichende Temperaturkonstanz.

Die Legierungen wurden im Substanzkölbehen des Isoteniskops hergestellt und zwar so, daß man zunächst ein 3—4%iges, flüssiges bis teigiges Amalgam bereitete und zu den höheren Konzentrationen durch Abdestillieren von Quecksilber kam. Das Verfahren ist zwar umständlich, sichert aber einwandfreie Präparate.

¹) Die Einwägen wurden auf reines Cer reduziert.

²) CO₂ wirkte auch bei 400° nicht auf Ceramalgame ein. Weder Kohlenstoff noch Quecksilber wurden ausgeschieden, wie nach der Gleichung CO₂ + CeHg₄ = CeO₂ + C + 4Hg zu befürchten gewesen wäre.

Das Isoteniskop besonderer Form (vgl. Fig. 4) wurde von *F* aus mit CO_2 gefüllt, während *B* verschlossen blieb. Von *D* aus wurden etwa 24 g Hg in das Kölbchen *K* gefüllt. Man erhitzte das Quecksilber darin auf $340\text{--}350^\circ$ (Sandbad)¹⁾ und trug allmählich 1 g Cer-Drehspäne ein. Um ein gleichmäßiges Amalgam zu erhalten, behielt man die Temperatur von 350° noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei und schüttelte den Kölbcheninhalt gut durch. Zur Anreicherung des Cers drehte man das Isoteniskop um den Schliff *F* als Achse so, daß das Kölbchen *K* in nahezu horizontale Lage kam, führte in *R* eine gewogene Kupferspirale ein und erhitzte *K* in einem

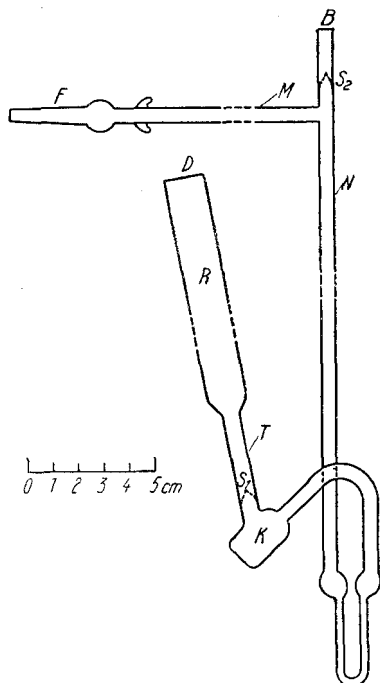


Fig. 4.

Isoteniskop für Ceramalgam.

und konnte von dort ausgegossen und gewogen werden. War es dazu zu wenig, so schnitt man den oberen Teil des Gerätes bei *N* ab, wog ihn, entfernte den Quecksilberanflug und wog wieder. Wie sich herausstellte, war der Druck nur im Gebiete zwischen 14 und $15,2\%$ Cer stark abhängig von der Bodenkörperzusammensetzung. Dort mußte also die Konzentration eng eingegabelt werden; in den übrigen Gebieten war das nicht nötig.

Die Legierungen zwischen 3 und 15% waren hellgrau und hinterließen in Berührung mit der Glaswand einen Quecksilberspiegel. Bei 15% Cer trat keine Spiegelbildung mehr auf, das Präparat war gleich-

Sandbade auf 350° , während von *F* aus Kohlendioxyd durch den Apparat strich. Das ausgetriebene Quecksilber (7—23 g) wurde von der Kupferspirale aufgenommen und mit dieser gewogen. Aus der Einwaage und dem Quecksilberverlust berechnete sich die Bodenkörperzusammensetzung. Schließlich wurde *R* abgeschmolzen, das Kölbchen an das U-Rohr gedrückt, durch *B* das Eutektikum eingefüllt und dort zugeschmolzen. Bei Legierungen mit $<15\%$ Cer stellte sich der Druck in 15 bis 45 Minuten ein und blieb bis auf 1 mm Salpeterdruck im Nullmanometer konstant; über 15% Cer dauerte es 1—2 Stdn., bis eine ähnlich vortreffliche Konstanz erreicht war.

Eine Entnahme kleiner Mengen Quecksilbers (0,7—0,05 g) aus den Amalgamen konnte zwischen den Einzelmessungen vorgenommen werden, ohne daß eine neue Beschickung nötig wurde. Man stellte im linken Schenkel des Isoteniskops Unterdruck her, so daß etwas Quecksilberdampf durch die Sperrflüssigkeit trat und sich bei *N* verdichtete; das Quecksilber wurde bei *M* gesammelt

¹⁾ Wenn das Quecksilber siedete, ging die Reaktion zu heftig unter Feuererscheinung von statten.

Tabelle 2.

Quecksilbertensionen von Ceramalgamen.
Zusammensetzung berechnet aus der Einwage an Ce und Hg und der Menge des
abdestillierten Quecksilbers.

Die p/t -Werte sind in der Reihenfolge der Messungen angegeben.

Nr.	Proz. Ce ¹⁾	Proz. Ce, Mittel	t°	p in mm	t°	p in mm
1	14,8	14,8	350	147	336	109
	—		335	109	350	151
2	15,7	16,2	362	189	332	86
	16,8		334	94	325	71
	—		373	251	—	—
3	12,3	13,0	328	428	334	486
	13,6		324	390	350	634
	—		324	385	—	—
4	13,6	14,0	261	89	298	210
	14,4		351	579	322	339
5	14,5	14,7	272	69	320	220
	14,9		300	140	346	367
	—		301	137	—	—
6	14,9	15,0	359	295	330	200
	15,1		341	232	284	87
7	15,1	15,2	355	222	301	96
	15,25		324	144	265	46
8	15,25	15,3	270	12	—	—
	15,4		337	103	—	—
9	15,4	15,45	329	92	343	129
	15,5		286	24	324	82
10	15,5	15,7	277	17	333	92
	15,9		364	217	302	41
	—		342	120	—	—
11	15,9	16,8	355	177	—	—
	17,7		330	88	—	—
12	22,5	23,4	351	158	298	34
	24,2		351	144	—	—
13	24,2	26,7	355	156	—	—
	29,1		354	147	—	—
14	29,1	29,7	354	162	—	—
	30,3		—	—	—	—
15	35,4	39,1	359	187	—	—
	42,8		—	—	—	—
16	47,9	51,3	348	145	—	—
	54,7		313	50	—	—
17	54,7	56,9	283	19	—	—
	59,1		—	—	—	—

mäßig grau. Präparate mit mehr Cer hatten schwarze Punkte und Flecke; bei hohem Cergehalt war fast alles schwarz und bestand aus koksartigen Brocken, die zu einem Pulver zerrieselten. Nach

¹⁾ Die erste Zahl gibt die Zusammensetzung vor dem Versuche, die zweite die nach der Messung. In den entscheidenden Versuchen sind die Unterschiede sehr klein; es wurde gemittelt.

den Tensionsmessungen der Tab. 2 ist in Fig. 5 die 340°-Isotherme und in Fig. 6 eine logarithmische Tensionskurve gezeichnet. Hier-nach bildet Cer mit Quecksilber das Certetramercurid $CeHg_4$,

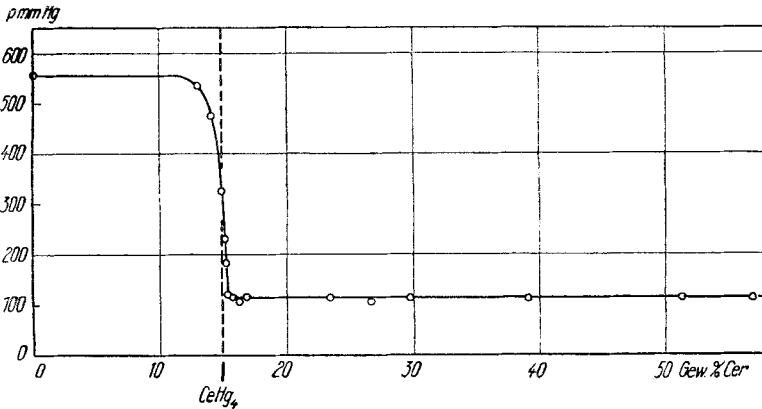


Fig. 5. 340°-Isotherme der Ceramalgame.

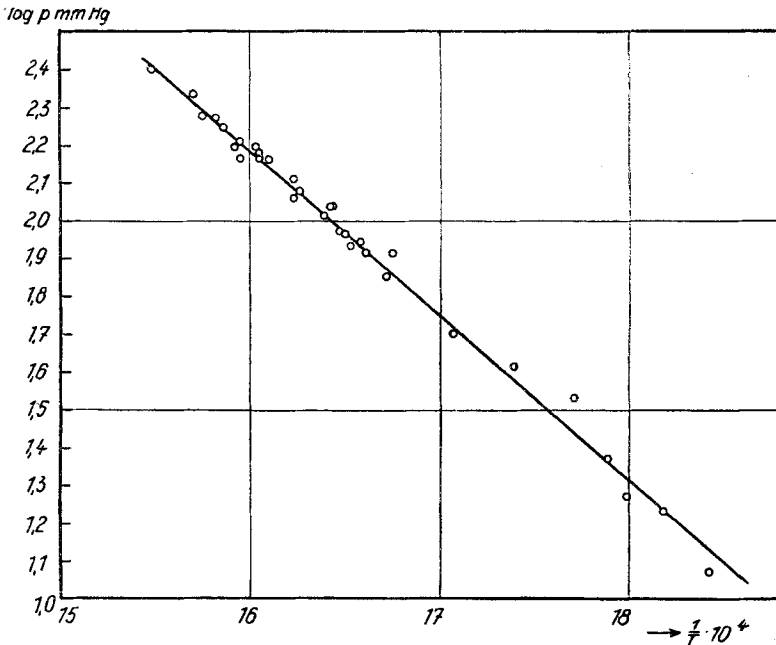


Fig. 6. Logarithmische Tensionskurve der Ceramalgame mit 15,3 bis 56,9% Cer.

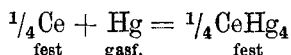
mit 14,9% Cer. Diese Verbindung ist nur wenig in Quecksilber löslich; denn die Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers im Gebiete bis 12% Ce ist nur gering; metallisches Cer ist unlöslich in

dieser Verbindung; denn alle an Bodenkörpern mit mehr als 15,2% Ce aufgenommenen Tensionskurven ordnen sich derselben logarithmischen Graden zu. Die Bildung der Verbindung ist vollständig reversibel, wie u. a. die Zugehörigkeit der „von unten“ und „von oben“ eingestellten Drucke (vgl. Tab. 2) zu der gleichen Tensionskurve zeigt. Daß oberhalb 57% Cer etwa noch ein zweites, an Cer reicheres Mercurid aufträte, erschien von vornherein unwahrscheinlich, weil der neben $CeHg_4$ im Gebiete der Horizontalen vorhandene zweite schwarze Bodenkörper durchaus den Eindruck eines feinverteilten Metalles machte. Aber man prüfte die an Cer reichste Probe Nr. 17 der Tab. 2 noch besonders. Die Probe bestand aus grauen Stücken und schwarzem Pulver; man suchte unter Kohlensäure die Stücke möglichst rein heraus und analysierte Stücke und Pulver für sich:

Stücke	Pulver	ber. für $CeHg_4$
80,4% Hg	14,0% Hg	85,1% Hg
16,6 Ce	86,0 Ce	14,9 Ce

Das Pulver hatte somit etwa die Formel $CeHg_{0,1}$, war also schwerlich als Verbindung zu betrachten, vielmehr offensichtlich metallisches Cer mit Einschlüssen von Mercurid, während die Stücke aus diesem Mercurid vermengt mit nur wenig Cerpulver bestanden.

Die Auswertung der Geraden (Fig. 5) nach VAN'T HOFF gab für die Reaktion:



die Reaktionswärme $Q_2 = 19,9$ Cal. bezogen auf ein Temperaturgebiet um $300^\circ C$. Die Rechnung nach NERNST gestaltete sich etwas umständlich, weil die konventionelle chemische Konstante des Quecksilbers nicht bekannt ist. Man kann aber zwei Gleichungen, die eine für Q_2^0 (Bildungswärme obiger Reaktion beim Nullpunkte) und die zweite für Q_1^0 (Verdampfungswärme des Quecksilbers beim Nullpunkte) ansetzen. Durch Subtraktion hebt sich die chemische Konstante heraus und es folgt

$$\log p_1 - \log p_2 = \frac{Q_2^0 - Q_1^0}{4,57 T} + a T^1).$$

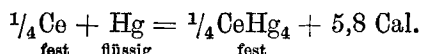
Setzt man für Q_1^0 den auf den Nullpunkt umgerechneten Wert der Verdampfungswärme von Quecksilber ein, der für das Temperaturgebiet unserer Messungen 14,2 Cal. ist, so läßt sich aus zugehörigen

1) Die Bedeutung von a ist:

$$\frac{\frac{1}{4} C_{CeHg_4} - \frac{1}{4} C_{Ce} - C_{Hg \text{ flüssig}}}{2 \cdot 4,57 \cdot T}$$

Wertepaaren von p und T der Wert von a zu $-0,00148$ und der Wert von Q_2^0 zu $+19,6$ Cal. ermitteln. Wenn man diesen in ähnlicher nur umgekehrter Weise, wie es eben für Q_1^0 geschah¹⁾, auf die Temperatur der Messungen umrechnet, so erhält man $+20,8$ Cal. in hinlänglicher Übereinstimmung mit der nach VAN'T HOFF gefundenen Zahl.

Für die kondensierte Reaktion ergibt sich durch Subtraktion der Verdampfungswärme des Quecksilbers schließlich:



Zusammenfassung: Quecksilber und Cer bilden nur eine zwar sehr luftempfindliche, aber wärmebeständige Verbindung, CeHg_4 von grauer Farbe, die mit Quecksilber nur wenig und mit Cer gar nicht mischbar ist, und deren Bildungswärme bezogen auf festes Cer und 1 g-Atom flüssigen Quecksilbers $+5,8$ Cal. beträgt.

II. Calorimetrisch gemessene Amalgame.

3. Thalliumamalgame (Beobachter C. MESSERKNECHT). Nach G. D. Roos²⁾ bildet Thallium mit Quecksilber die Verbindung Hg_5Tl_2 . Der Stoff ist mit den reinen Komponenten etwas mischbar; die Erstarrungstemperatur wird zu $14,4^0$ angegeben; einige Grade unterhalb des Erstarrungspunktes tritt eine Umwandlung ein, die jedoch meist ausbleibt, wenn das Präparat bleifrei ist. Weil die Amalgamierungswärme klein und das Material nicht besonders wohlfeil ist, wurde das BUNSEN'sche Eis calorimeter verwendet. Es war dies das erste Mal, daß das Eis calorimeter in diesem Laboratorium chemischen Zwecken dienstbar gemacht wurde. In der Folgezeit (vgl. u. a. Arbeiten von W. KLEMM über Indium und die hier folgenden Abhandlungen) ist das Eis calorimeter hier recht oft benutzt worden; eine nähere Beschreibung der Arbeitsweise, wie sie sich dabei herausgebildet hat, findet sich in der nachfolgenden Abhandlung von W. FISCHER und W. BILTZ, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 49.

C. MESSERKNECHT elektrolysierte eine Lösung von Thalliumsulfat (Präparat von Kahlbaum), verschmolz den Metallschwamm

¹⁾ Weil dabei außer a dieselben spezifischen Wärmen eingehen, die zur Umrechnung von Q_1^0 benutzt worden waren, ist deren Unsicherheit für das Endergebnis ohne Belang.

²⁾ G. D. Roos, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 358.

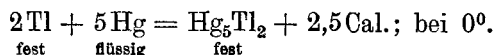
unter Cyankalium und walzte den Regulus zu Blech. In einer Art Schütteltrichter wurde unter Kohlensäureschutz die berechnete Menge Quecksilbers mit blank geputzten Thalliumblechstückchen in Reaktion gebracht; das flüssige Amalgam trat unter Kohlensäure- druck aus dem Abflußrohre des Schütteltrichters in ein Kölbchen mit dünnem flachen Boden, das alsdann oben zugeschmolzen wurde. Ein Oxydhauch verblieb im Scheidetrichter. Man erhielt so das sehr luftempfindliche Amalgam völlig blank. Die Temperatur des beginnenden Schmelzens wurde zu $14,70^{\circ}$ bestimmt. Die calorimetrische Bestimmung der Bildungswärme lief darauf hinaus, daß man in der ersten Versuchsreihe metallisches Thallium in Quecksilber löste, so daß eine etwa 2%ige Lösung entstand und in einer zweiten Reihe eine ähnliche Endlösung bereitete, ausgehend von Hg_5Tl_2 ; dieser letzte Vorgang vollzog sich unter Wärmeverbrauch. Beide Lösungsvorgänge gingen im Calorimeter sehr geschwind vonstatten, so daß nach $\frac{1}{4}$ Stde. bereits Gangkonstanz erreicht, die Gangkorrektur also sehr gering war.

Tabelle 3.

Lösungswärmen von Thallium und Thalliummercurid in Quecksilber.

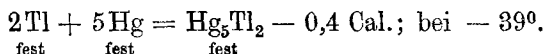
g Einwage	g Quecksilber als Lösungsmittel	mg Hg eingesogen bzw. ausgestoßen	Lösungswärme in Cal.
1,179 Tl	47,4	78,4 eingesogen	+ 1,76 für Tl_2
0,956 „	47,9	62,3 „	+ 1,72 „ „
1,632 „	91,25	107,0 „	+ 1,73 „ „
			+ 1,74
8,281 Hg_5Tl_2	107,3	66,8 ausgestoßen	- 0,735 für Hg_5Tl_2
9,452 „	88,6	76,5 „	- 0,738 „ „
			- 0,74

Aus den Angaben der Tab. 3 folgt die thermochemische Gleichung:



Wir haben diesen Wärmebetrag auf die Temperatur von -39° und festes Quecksilber umgerechnet und dazu die Molekularwärme des Thalliummercurids zwischen $+10$ und 0° im Eis calorimeter bestimmt. Sie beträgt 43,3 cal., d. h. pro Atom $43,3 : 7 = 6,2$ cal. Die durchschnittliche Atomwärme der Verbindung ist also gleich der des Thalliums, dessen Atomwärme zwischen -38° und $+28^{\circ}$ ebenfalls 6,2 ist (vgl. Tabellen von L. B. R.). Dagegen liegt die Atomwärme des flüssigen Quecksilbers zwischen -36° und $-3,4^{\circ}$ höher,

bei 6,7 cal. (L. B. R.). Hiernach und mit der Schmelzwärme eines Grammatoms Quecksilbers, 560 cal., folgt:



Die Reaktion zwischen den festen Elementen beim Schmelzpunkte des Quecksilbers verläuft also schwach endotherm.

Die Dichte von festem Hg_5Tl_2 bei 0° ergab sich nach dem Petroleumverfahren zu 13,16, und damit das Molekularvolumen zu 107. Korrigiert man dies um 2% auf $T = 0^\circ$, so folgt das Nullpunktsmolekularvolumen 105 in guter Übereinstimmung mit der Summe der Nullpunktsvolumina der Bestandteile 104.

Die Dichte der flüssigen Verbindung betrug bei 25° 12,94; durch das Schmelzen tritt also, wie vielfach bei Metallen, eine vergleichsweise nur geringfügige Raumvergrößerung ein.¹⁾

Zusammenfassung: Die Bildungswärme von Hg_5Tl_2 bezogen auf Hg flüssig beträgt bei $0^\circ + 2,5$ Cal.; bezogen auf Hg fest bei $- 39^\circ - 0,4$ Cal. Das Nullpunktsvolumen der Verbindung gleicht der Summe der Nullpunktsräume der Bestandteile. Die Raumvergrößerung beim Schmelzen ist gering.

4. Natriumamalgame. Von den nach N. S. KURNAKOW²⁾ A. SCHÜLLER³⁾ und E. VANSTONE⁴⁾ durch thermische Analyse festgestellten Verbindungen zwischen Natrium und Quecksilber ist die Verbindung Na_3Hg durch H. v. WARTENBERG und L. MAIR⁵⁾ calorimetrisch durch Auflösen in Quecksilber untersucht worden. Schon lange bevor man über die Zusammensetzung der Verbindungen Bescheid wußte, hat BERTHELOT⁶⁾ eine größere Zahl von Amalgamen durch Auflösen in Salzsäure calorimetrisch gemessen; einige dieser Amalgame kommen in ihrer Zusammensetzung den tatsächlich bestehenden Verbindungen nahe und können daher zum Vergleich herangezogen werden.

Wir befreiten Natrium durch Umschmelzen unter einem gleichzeitigen Gemisch von Petroleum und Paraffinöl von Oxydkrusten, schmolzen es unter dem Schutze trockener Kohlensäure in einem geschlossenen Glasgerät bei 120° und setzten die nötige Quecksilber-

¹⁾ W. KLEMM, Z. Elektrochem. **34** (1928), 527.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **23** (1900), 439.

³⁾ A. SCHÜLLER, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 385.

⁴⁾ E. VANSTONE, Chem. News **103** (1911), 181.

⁵⁾ H. v. WARTENBERG und L. MAIR, Z. Elektrochem. **20** (1914), 443.

⁶⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. [5] **18** (1879), 450.

menge, ohne das Gerät zu öffnen, tropfenweise hinzu. Nach beendeter Reaktion schmolz man die Präparate ein, wozu man bei NaHg_2 die Temperatur bis auf 400° steigerte, und erhielt sie unter Umschwenken $\frac{1}{2}$ Stde. flüssig. Das Glas wird durch diese vollkommen trockenen Amalgame nicht merklich angegriffen. Die Zerteilung und Dosierung der Präparate wurde unter Paraffinöl vorgenommen oder in einer „künstlichen Hundsgrotte“, einen großen, von unten her mit Kohlensäure gefüllten Behälter. Zur Wägung befreite man die Stücke von Paraffinöl durch Waschen mit Benzol und dann mit Äther. Zur Analyse zersetzte man die Amalgame mit $n/10$ -Schwefelsäure und titrierte den Rest; Wägungen des dabei abgeschiedenen Quecksilbers gaben das gleiche Resultat.

Bei den calorimetrischen Messungen benutzte man das von W. BILTZ und W. HOHORST¹⁾ ausführlich beschriebene Lösungs-calorimeter aus Glas. Als Lösungsmittel diente 8er Salzsäure. Früher hatte man luftempfindliche Metallproben vor dem Einbringen in das Calorimeter durch einen Überzug aus festem Paraffin geschützt; als ein sehr nützlicher Kunstgriff erwies es sich, statt dessen Paraffinöl zu verwenden. Das Öl haftete in den Maschen des Platinnetzkorbes, der die Substanz enthielt, als völlig dichte Haut; außerdem stand Öl im Netzkorbe selbst bis zur Höhe des Randes des unteren Verschlußdeckels. Beim Eintauchen in die Säure wurde das leichte Öl verdrängt und das Metall reagierte. Das dabei frei werdende Quecksilber tropfte fein verteilt durch die Maschen des Netzkorbe-Bodens in den unteren Verschlußdeckel, den man zu Beginn der Reaktion etwa 4 cm unter den Netzkorb gesenkt hatte. Die Übereinstimmung der calorimetrischen Ergebnisse (Tab. 4) läßt nichts zu wünschen übrig und ebenso erscheint die Reinheit der verwendeten Legierungen gesichert. Immerhin geben die in der letzten Spalte der Tabelle vermerkten, rechnerisch ermittelten Fehler ein wohl übertriebenes Bild von der wirklichen Güte der Werte.

Zur Berechnung der Bildungswärmen der Amalgame aus den Elementen (Tab. 5) benutzte man die Lösungswärme metallischen Natriums in 8er Säure, die nach W. BILTZ und C. HAASE²⁾ $58,4 \pm 0,1$ Cal. beträgt. Wie man sowohl an den molekularen Gesamtbildungswärmen wie an den auf 1 Grammatom Hg bezogenen Werten sieht, sind es durchweg beträchtliche Wärmemengen, die bei der Bildung dieser Amalgame frei werden. Angesichts

¹⁾ W. BILTZ und W. HOHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 1.

²⁾ W. BILTZ und C. HAASE, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 145.

der Schwierigkeiten, denen BERTHELOT nach seiner Schilderung bei der Messung der Amalgame begegnete, muß man die Übereinstimmung der beiderseitigen Ergebnisse recht befriedigend finden. Dagegen weicht beim Na_3Hg unser Wert von dem Literaturwert (v. WARTENBERG und MAIR) stark ab. Indessen besitzt nach einer persönlichen Mitteilung Herrn v. WARTENBERG's dieser letzte Wert wegen des Messungsverfahrens kein allzu hohes Gewicht.

Tabelle 4.

Lösungswärmen von Natriumamalgalmen in 8er HCl .

Wasserwert der Säure 636,2 cal.; Substanz 2—20 g in einigen Stücken; Reaktionsdauer durchschnittlich 2—3 Min.; $\Delta \theta$ wurde korrigiert wegen des Wärmeaustausches und der Verdunstung; $\Delta \theta$ betrug 1,2—4,2°; Zimmertemperatur 18—18,5°.

Probe	Proz. Natrium		Zahl der Versuche	Molekulare Lösungswärme in Cal.	Mittlerer Fehler des Resultates
	gef.	ber.			
NaHg_4	a) 2,69; 2,72	2,79	4 mit 2 Proben verschied. Herstellung	36,0	± 0,4
	b) 2,66; 2,76	2,79			
NaHg_2	a) 5,32; 5,35	5,42	4 mit 2 Proben verschied. Herstellung	39,7	± 0,3
	b) 5,31; 5,12	5,42			
Na_7Hg_8	9,34; 9,11	9,12	5	324,4	± 0,7
NaHg	a) 10,40; 10,39	10,28	7 mit 2 Proben verschied. Herstellung	47,1	± 0,1
	b) 10,28; 10,23	10,28			
Na_3Hg_2	14,72; 14,85	14,67	4	154,5	± 0,1
Na_3Hg	a) 25,78; 25,85	25,60	5 mit 2 Proben verschied. Herstellung	165,9	± 0,1
	b) 25,84; 25,83	25,60			

Tabelle 5.

Gesamtbildungswärmen von Natriummercuriden.

Natrium und Natriummercuride fest; Quecksilber flüssig.

Reaktion	Gesamtbildungswärme in Cal.		Bemerkungen
	pro Mol	pro g-Atom Hg	
$\text{Na} + 4\text{Hg} = \text{NaHg}_4$	22,4 ± 0,4	5,6	BERTHELOT ¹⁾ fand für $\text{NaHg}_{4,5}$ 21,1 Cal.
$\text{Na} + 2\text{Hg} = \text{NaHg}_2$	18,7 ± 0,3	9,4	BERTHELOT fand für NaHg_2 17,8 Cal.
$7\text{Na} + 8\text{Hg} = \text{Na}_7\text{Hg}_8$	84,4 ± 1,0	10,6	—
$\text{Na} + \text{Hg} = \text{NaHg}$	11,3 ± 0,1	11,3	BERTHELOT fand für $\text{NaHg}_{1,035}$ 10,3 Cal.
$3\text{Na} + 2\text{Hg} = \text{Na}_3\text{Hg}_2$	20,7 ± 0,3	10,4	—
$3\text{Na} + \text{Hg} = \text{Na}_3\text{Hg}$	9,3 ± 0,3	9,3	v. WARTENBERG u. MAIR ²⁾ fanden 12,8 Cal.

¹⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. (5) 18 (1879), 450.

²⁾ H. v. WARTENBERG und L. MAIR, Z. Elektrochem. 20 (1914), 143.

Berechnet man die Teilbildungswärmen der Natrium-Quecksilberverbindungen, also die Wärmemengen, die zugeführt werden müssen, um aus einer quecksilberreicheren Verbindung unter Abspaltung von 1 Grammatom flüssigen Quecksilbers die nächst niedrige Verbindung zu bereiten, so ergibt sich, wie Tab. 6 zeigt, eine Besonderheit.

Tabelle 6.

Teilbildungswärmen von Natrium-Quecksilberverbindungen pro 1 g-Atom Hg fl.

NaHg ₄	1,9	NaHg	13,2
NaHg ₂	7,8	Na ₃ Hg ₂	11,4
Na ₇ Hg ₃	5,3	Na ₃ Hg	9,3

Die Werte durchlaufen ein Maximum bei NaHg; normalerweise liegt bei ähnlichen Verbindungsreihen der höchste Wert der Zersetzungswärmen bei einer extremen und nicht bei einer mittleren Zusammensetzung. Allerdings treten bei den Natriumamalgamen Maxima auch in den Temperaturen der Schmelz- und Zersetzungspunkte und volumchemisch in den Kontraktionen auf, die das Natrium-Atomvolumen in den Verbindungen erfährt.¹⁾ Aber die Maxima liegen hier bei NaHg₂, und es steht durchaus dahin, ob ein innerer Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen existiert. Ferner muß dahingestellt bleiben, ob diese Sonderheit und Unstimmigkeiten zwischen unseren calorimetrischen Messungen und eigenen Messungen des Quecksilberdampfdruckes von NaHg₂ sowie Tensionsmessungen von F. E. POINDEXTER²⁾ an NaHg₂ und NaHg etwa darauf zurückzuführen sind, daß die Präparate bei tiefen Temperaturen eine Entmischung erleiden, z. T. also nicht mehr den Molekülarten entsprechen, die ihre Analysen anzeigen. Wahrscheinlich vermöchten erst Versuche mit festen Natriumamalgamen, deren inneres Gleichgewicht durch sehr langes Verweilen unter verschiedenen Versuchsbedingungen sicher erreicht ist, hierüber Aufschluß zu geben.

Das Gesamtergebnis der vorstehenden Versuche über die Energetik der Amalgambildung läßt sich in die folgende kurze Übersicht fassen:

Amalgamierungswärme pro 1 g-Atom Hg flüssig in Cal.	
Goldamalgam	− 1,3 (zwischen 0 und 25 % Hg bei 250—350°)
Thalliumamalgam	+ 0,5 (für die Verbindung Hg ₅ Tl ₂ bei 0°)
Ceramalgam	+ 5,8 (für die Verbindung CeHg ₄ bei 250—350°)
Natriumamalgame	+ 5,6 bis 11,3 (für Präparate der Zusammensetzung NaHg ₄ bis Na ₃ Hg bei 18°)

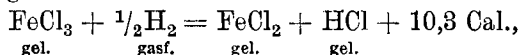
¹⁾ Berechnet nach den Messungen von VANSTONE, Chem. News 103 (1911), 207.

²⁾ F. E. POINDEXTER, Phys. Rev. 28 II (1926), 208.

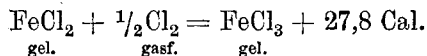
Das Resultat steht, wie man sieht, in voller Übereinstimmung mit dem Satze vom Zusammenhange zwischen Beständigkeit der intermetallischen Verbindungen und der Edelmetart der Bestandteile. Natrium und Cerium geben mit Quecksilber unter starker Wärmeentwicklung bestimmte chemische Verbindungen, die nicht oder nur wenig mit den Komponenten mischbar sind. Die Amalgamierungswärme des Goldes ist negativ und Thallium ordnet sich zwischen Gold und Cerium ein.

Für unseren Satz können aus der Literatur noch zwei Beispiele angeführt werden. Nach R. H. GERKE¹⁾ ist die „freie Bildungsenergie“ (definiert nach LEWIS) ΔF^0 für NaHg_5 — 18,35 Cal., die für Pb_2Hg — 0,28 Cal., also beim unedlen Material wesentlich größer. L. STERNER-RAINER²⁾ schildert vom metallurgischen Standpunkte aus, wie die von KURNAKOW und dessen Mitarbeitern entdeckten Verbindungen AuCu und AuCu_3 in Mischkristalle aufgelöst werden können. Daß dies überhaupt möglich ist, spricht für eine geringe Beständigkeit dieser Edelmetallverbindungen. Nicht ließe sich dagegen nach unserer Regel erwarten, daß zwischen Aluminium und Zink eine endotherme Verbindung Al_2Zn_3 besteht, wie sie neuerdings von W. FRAENKEL und W. GOEZ³⁾ untersucht worden ist.

Anhang über die Auswertung der Messungen von W. HOLVERSCHUIT an Zinnlegierungen.⁴⁾ Zinn löst sich in Ferrichlorid/Salzsäure unter quantitativer Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid; die unedlen Metalle Calcium, Magnesium und Natrium lösen sich darin ohne jede Reduktion lediglich auf Kosten der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung; liegen diese Metalle aber mit Zinn verbunden vor, so tragen sie in wechselndem Maße auch zur Reduktion des Ferrichlorids bei. Um das zu berücksichtigen, bestimmte man den Reduktionsgrad des Ferrichlorids und korrigierte die erhaltenen Lösungswärmen um den Reduktionsbetrag mittels der Gleichung:



zu deren Ableitung man sich der THOMSON'schen Gleichung:



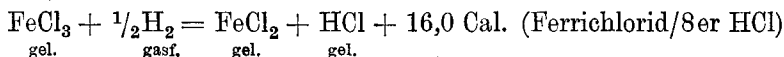
¹⁾ R. H. GERKE, Journ. Amer. Chem. Soc. 45 (1923), 2509.

²⁾ L. STERNER-RAINER, Z. f. Metallkunde 17 (1925), 162.

³⁾ W. FRAENKEL und W. GOEZ, Z. f. Metallkunde 17 (1925), 12.

⁴⁾ W. BILTZ und W. HOLVERSCHUIT, Z. anorg. u. allg. Chem. 140 (1924), 261.

bedient hatte. Indessen ist diese Gleichung für die Konzentration einer Ferrichlorid/8er HCl nicht zuständig. Eine direkte Messung durch C. FENDIUS (vgl. die hier folgende Abhandlung) ergab 21,4 und die Kombination der von HOLVERSCHEIT gemessenen Lösungswärme von metallischem Zinn in Ferrichlorid/8er HCl (64,2) mit der Bildungswärme von SnCl_4 (flüssig) aus den Elementen (127,3) und der hier von H. DRAWE bestimmten Lösungswärme von SnCl_4 in Ferrichlorid/8er HCl (25,3) ergab 22,1. Hiernach haben wir zur Korrektur der Lösungswärmen der Zinnlegierungen die Gleichung:



zu benutzen. Man erhält dann an Stelle der in den Tab. 4 und 5 (S. 273—74 der zitierten Arbeit) genannten die folgenden Wärmebeträge in Cal.

Tabelle 7.

	Lösungswärme korr.	Bildungswärme aus d. Elementen	Bildungswärme pro 1 Atom Na	Bildungswärme pro 1 Atom Sn
CaSn_3 ..	273	52	—	—
Mg_2Sn ..	251	59	—	—
Na_3Sn_2 ..	172	20	20	10
Na_3Sn ..	111	16	16	16
Na_4Sn_3 ..	385	56	14	19
Na_2Sn ..	168	21	10,5	21
Na_4Sn ..	278	34	8,5	34

Die numerischen Unterschiede gegen früher sind wesentlich; aber die allgemeinen Ergebnisse bleiben bestehen. Die Bildungswärmen der Verbindungen von Zinn mit unedlen Metallen sind groß; die Abstufung der Bildungswärmen der Natrium-Zinnverbindungen verschiedener Zusammensetzung ordnet sich ähnlich, wie bei komplexen Anlagerungsverbindungen und der S. 275 gegebene Vergleich der Bildungswärmen von Verbindungen gleicher Formelart, aber verschieden edler Metalle, entspricht nach wie vor unserer Verbindungsregel.

An der Auswertung unserer Versuchsergebnisse war Herr W. FISCHER in dankenswerter Weise beteiligt.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1928.