

CCA-1100

YU ISSN 0011-1643

541.6

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Beitrag zur Kenntnis des Systems Quecksilber-Calcium

M. Pušelj und Z. Ban

Abteilung für allgemeine und anorganische Chemie, Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät der Universität Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 5. September 1977

Es wurde die röntgenographische Untersuchung der Phasen Ca_3Hg und CaHg_x durchgeführt. Die Phase Ca_3Hg weist eine kubische Translationsgruppe auf ($a = 9,84 \text{ \AA}$), die sich mit früheren Befunden nicht in Einklang bringen lässt. Die bisher ungeklärte Phase CaHg_x wurde analysiert. Sie hat ebenfalls kubische Struktur mit 36 Atomen in der Zelle ($a = 9,60 \text{ \AA}$). Beide Strukturen wurden durch Pulveraufnahme aufgeklärt.

VORBEMERKUNG

Das Zustandsdiagramm Quecksilber — Calcium wurde erstmalig von Iandelli und Palenzona untersucht¹. Bruzzone und Merlo² berichteten später über folgende Phasen: CaHg , Ca_2Hg , Ca_3Hg , Ca_5Hg_3 , Ca_3Hg_2 , $\text{CaHg}_{3,6}$ und CaHg_x . Die Autoren haben die Strukturen aller Phasen ausser CaHg_x beschrieben. Diese Phase entsteht peritektoidisch bei 84°C und hat nach Bruzzone und Merlo einen breiten Homogenitätsbereich ($7 < x < 9$). Es ist bekannt, dass in den Mischungen $\text{M}^{\text{I(II)}}\text{—Hg}$ fast immer eine intermetallische Phase von Typ MHg_{11} auftritt (SrHg_{11} , BaHg_{11} , KHg_{11}). Daher war die Frage von Interesse, ob im System Quecksilber — Calcium die Phase CaHg_x ebenfalls die Zusammensetzung CaHg_{11} hat.

Die Verbindung Ca_3Hg entsteht nach den genannten Autoren kongruent bei 523°C und gehört zur Familie Fe_3C . Sie geben aber nicht alle röntgenographischen Angaben. Bis her sind einige intermetallische Phasen (Carbide) vom Typ Fe_3C bekannt, deren Gitterkonstante fast halb so gross ist wie diejenige der Phase Ca_3Hg . Im Rahmen der Erforschung des Systems Quecksilber — Calcium haben wir aus erwähnten Gründen auch die Neuuntersuchung der Phase Ca_3Hg durchgeführt.

EXPERIMENTELLES

Die Proben wurden aus Elementen der Reinheit $> 99,9\%$ in evakuierten Quarzampullen unter trockenem Argon auf $400\text{—}700^\circ\text{C}$ erschmolzen und in Wasser abgeschreckt. Nach dem Abkühlen wurden die Präparate als kompakte silberweisse Reguli erhalten. Pulverförmige Präparate werden an feuchter Luft nach einigen Minuten ganz schwarz und reagieren mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung. Zur Untersuchung wurden Debye-Scherrer Aufnahmen mit einem General-Electric Diffraktometer XRD-6 mittels CuK_α — Strahlen und Ni-Filter angefertigt. Im Bereich CaHg_x waren die Proben weich oder ganz flüssig, so dass ein Diffraktogramm bei

neidrigen Temperatur aufgenommen werden musste. Die Proben wurden in einer Kammer eingenger Herstellung mit einem Methanol-Trockeneis-Gemisch gekühlt.

Zur Vermeidung des Frostes wurde in die Probenträger absolutiertes Methanol zugegossen. Die Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan Thermoelement kontrolliert.

Die Proben mit einer Calciumkonzentration > 30 At. % wurden bei Zimmertemperatur bestrahlt, da sie eine ausreichende Festigkeit aufwiesen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wurde ein enges Netz von Legierungen in den Bereichen Ca_3Hg und CaHg_x untersucht. Folgende Legierungen gestatten auf den Homogenitätsbereich von CaHg_x zu schliessen: CaHg_7 enthielt, nach der Pulveraufnahme zu urteilen, noch geringe Menge von $\text{CaHg}_{3,6}$; CaHg_8 , CaHg_9 , CaHg_{10} und CaHg_{11} waren homogen; CaHg_{12} zeigte zusätzlich eine geringe Menge Quecksilber. Die Reihenfolge und Intensität der Linien ändert sich von CaHg_8 zu CaHg_{11} fast gar nicht und zeigte ein dem BaHg_{11} ganz ähnliches Liniensystem. Aus diesem Grunde ist die CaHg_{11} Chemofomel sinnvoll, die Nennzusammensetzung liegt allerdings am Hg-reichen Rand des Homogenitätsbereichs. Die Diffraktogramme können als eine kubische Zelle indiziert werden ($a = 9.60 \text{ \AA}$). Die Atomlagen und x -Koordinaten wurden wie bei BaHg_{11} gewält (R. G. = Pm 3m).

1Hg(b)	1/2, 1/2, 1/2	
3Ca(d)	1/2, 0, 0	
8Hg(g)	$\pm (x, x, x)$; $\pm (x, \bar{x}, \bar{x})$	$x = 0.155$
12Hg(i)	$\pm (0, x, x)$; $\pm (0, x, \bar{x})$	$x = 0.345$
12Hg(j)	$\pm (1/2, x, x)$; $\pm (1/2, x, \bar{x})$	$x = 0.275$

Die Atomabstände sind in Tabelle 1. dargestellt.

TABELLE 1.

Atomabstände in der Phase CaHg_{11}

Z. d. Nachb.	Art der Nachbarn	Abstand in \AA
12	Hg(b) -Hg(j)	3,06
4	Ca(d) -Hg(j)	3,74
8	Ca(d) -Hg(i)	3,64
8	Ca(d) -Hg(g)	3,92
3	Hg(g) -Hg(g)	2,99
3	Hg(g) -Hg(i)	2,99
3	Hg(g) -Hg(j)	3,70
3	Hg(g) -Ca(d)	3,92
2	Hg(i) -Hg(g)	2,99
2	Hg(i) -Hg(i)	2,99
3	Hg(i) -Ca(d)	3,64
2	Hg(i) -Hg(j)	3,11
1	Hg(j) -Hg(i)	3,06
1	Hg(j) -Ca(d)	3,74
4	Hg(j) -Hg(i)	3,11
4	Hg(j) -Hg(j)	3,06

Die Tabelle 2 gibt einen Vergleich zwischen den Intensitäten $BaHg_{11}$ und $CaHg_{11}$. Eine bessere Übereinstimmung war wegen zu grosser Untergrundintensität nicht möglich, aber die verhältnismässig gute Übereinstimmung lässt dennoch keine Zweifel an der Richtigkeit der Struktur zu.

TABELLE 2.
Diffraktometerdaten von $CaHg_{11}$

h k l	$I_c (BaHg_{11})^*$	$I_o (BaHg_{11})^*$	$I_o (CaHg_{11})$
3 1 0	6,2	4	7,0
3 2 0	8,5	10	9,0
4 0 0	2,6	4	2,0
4 1 0	21,7	25	13
3 3 0	21,7	17	11
4 2 0	0,5	—	—
5 0 0	2,4	—	—
5 1 0	1,0	—	1,0
5 2 0	0,2	—	—
4 4 0	13,6	16	4,0
5 3 0	0,4	—	1,0
6 0 0	34,2	35	12
6 1 0	4,3	5	—
6 2 0	1,2	—	—
6 3 0	7,3	3	2
7 0 0	4,4	—	2
7 1 0	5,2	—	2
6 4 0	4,2	—	1
7 2 0	1,0	—	—

* nach Peyronel³

Die Strukturen des Typs $BaHg_{11}$ wurden von G. Peyronel³ gefunden. In der Zelle sind Al Bauelemente von Hg erkennbar und der Minderheitsatome sind von 20 Hg umgeben. Die Struktur zeigt eine grosse Verwandtschaft mit der Struktur von Quecksilber. Die Tatsache, dass die Phase $CaHg_{11}$ einen sehr breiten Homogenitätsbereich hat ($8 < x < 11$) legte die Annahme einen Mischkristallbildung nahe. Vermutlich kann die Lage $1/2, 1/2, 1/2$ des Quecksilberatoms, mit Calcium besetzt werden. Diese Annahme führt zu der Formel $CaHg_8$. Die beobachteten Intensitäten bestätigen diese Anordnung in befriedigender Weise.

Eine genaue Abgrenzung des Homogenitätsbereichs und die Berechnung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurde nicht vorgenommen.

Um die Phase Ca_3Hg besser kennen zu lernen, untersuchten wir röntgenographisch die Legierungen $Ca_{80}Hg_{20}$, $Ca_{75}Hg_{25}$, $Ca_{70}Hg_{30}$ und $Ca_{65}Hg_{35}$. Aus dem Auftreten eines einzigen Liniendiagramms muss man schliessen, dass in diesem Konzentrationsgebiet bei höherer Temperatur (alle Legierungen wurden in

Wasser abgeschreckt) nur eine Phase existiert. Die Aufnahme zeigte eindeutig eine kubisch innenzentrierte Zelle mit der Gitterkonstante (9.84 ± 0.01) Å. Die beobachtete Auslöschung lässt mehrere Raumgruppen zu. Den besten R-Wert ergab die Raumgruppe I43m mit der Atomlage:

$$12 \text{ Ca (e) } x,0,0; \quad 0,x,0; \quad 0,0,x; \quad \bar{x},0,0; \quad 0,\bar{x},0; \quad 0,0,\bar{x} \quad x = 0.25$$

$$12 \text{ Ca (d) } 1/4,1/2,0; \quad 0,1/4,1/2; \quad 1/2,0,1/4; \quad 1/4,0,1/2; \quad 1/2,1/4,0; \quad 0,1/2,1/4;$$

$$8 \text{ Hg (c) } x,x,x; \quad x,\bar{x},x; \quad \bar{x},x,\bar{x}; \quad \bar{x},\bar{x},x \quad x = 0.25$$

$$+(1/2,1/2,1/2)$$

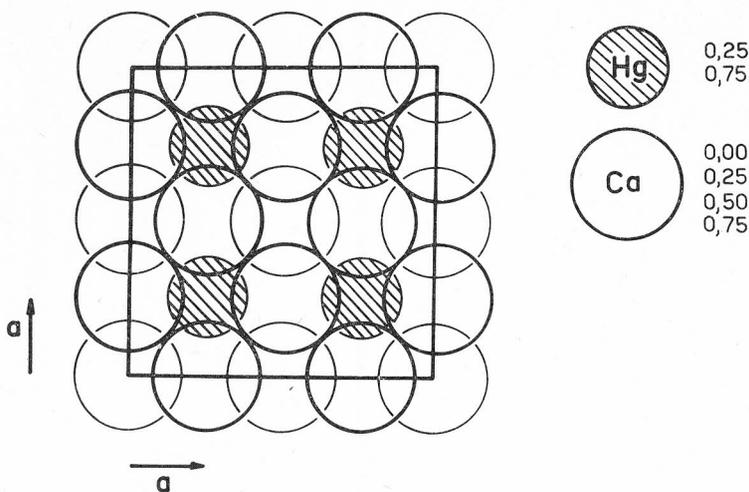
Das über der Zusammensetzung interpolierte Atomvolumen von Ca_3Hg legte die Annahme von 8 Atomen in der Zelle nahe.

Die Diffraktometerdaten sind in Tabelle 3 dargestellt.

TABELLE 3.
Diffraktometerdaten von Ca_3Hg

h k l	I_0	I_c	d_0	d_c
1 1 0	2	5	6,970	6,976
2 0 0	65	60	4,920	4,920
1 1 2	10	30	4,022	4,018
2 2 0	5	10	3,477	3,479
3 1 0	25	40	3,118	3,112
2 2 2	4	10	2,852	2,841
3 1 2	100	100	2,627	2,631
4 0 0	5	12	2,470	2,460
3 3 0	1	3	2,325	2,320
3 3 2	8	25	2,099	2,098
5 1 0	40	40	1,924	1,929
5 2 1	35	45	1,796	1,796
5 0 3	30	50	1,685	1,687
6 0 2	10	15	1,550	1,556
6 2 2	10	10	1,483	1,483
6 3 1	12	10	1,449	1,451
6 4 0	3	6	1,362	1,364
6 4 2	12	25	1,385	1,381
7 3 2	10	20	1,240	1,249
6 4 4	8	12	1,197	1,193
7 4 3	15	25	1,148	1,144

Eine Projektion der Struktur von Ca_3Hg ist in Abb. 1 gezeichnet. Die Atomabstände sind kleiner als die Summe der Atomradien für die Koordination zwölf. Das wurde bereits bei vielen Legierungen des Calcium beobachtet, aber nicht gedeutet. Unsere Untersuchungen an der Phase Ca_3Hg bestätigten nicht die Ergebnisse von Bruzzone und Merlo. Die Frage ist, ob die gefundene Struk-

Abbildung 1. Projektion der Struktur von Ca_3Hg

tur eine Hochtemperaturmodifikation ist, oder ob die Richtigkeit der angegebenen Struktur von den genannten Autoren bezweifelt werden muss.

Danksagung. — Prof. Dr. D. Grdenić gilt unser besonderer Dank für wertvolle Hinweise und Anregungen.

LITERATUR

1. A. Iandelli, A. Palenzona, *Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **37** (1964) 165.
2. G. Bruzzone, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **32** (1973) 237.
3. G. Peyronel, *Gazz. Chim. Ital.* **82** (1952) 679.

SAŽETAK

Prilog poznavanju sustava živa-kalcij

M. Pušelj i Z. Ban

Izvršeno je rentgenografsko istraživanje intermetalnih faza Ca_3Hg i CaHg_x . Faza Ca_3Hg je kubična ($a = 9.84 \text{ \AA}$) što nije u skladu s literaturnim podacima, dok je CaHg_x izostrukturna sa fazom BaHg_{11} . Obje su strukture riješene iz rentgenograma praha, metodom pokusa i pogreške.

ZAVOD ZA OPĆU I ANORGANSKU KEMIJU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU
41000 ZAGREB

Prispjelo 5. rujna 1977.