

Über den Aufbau des Systems Quecksilber—Mangan.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Lihl.

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Januar 1955.)

Zusammenfassung.

Untersuchungen über den Aufbau der Mangan-Quecksilber-Legierungen ergaben die Existenz von zwei Phasen der Zusammensetzung Mn_2Hg_5 und $MnHg$. $MnHg$, welche im B 2-Typ mit einer Gitterkonstanten $a = 3,308 \text{ \AA}$ kristallisiert, ist bis 265°C , Mn_2Hg_5 hingegen nur bis 75°C beständig. Letzter genannte Phase entsteht durch peritektische Reaktion des $MnHg$ mit dem an Mangan gesättigten Quecksilber. Die Untersuchungen gestatten Aussagen über den grundsätzlichen Aufbau des binären Systems Quecksilber—Mangan.

In einer früheren Veröffentlichung über Untersuchungen an binären Amalgamen¹ hatte der Verfasser auch kurz das Manganamalgam behandelt. Damals war aber die Frage, ob Manganamalgam eine Suspension von elementarem Mangan in Quecksilber darstellt oder ob Verbindungen zwischen den beiden Metallen bestehen, noch offen geblieben. Wohl findet man im Schrifttum^{2, 3} Angaben über Quecksilber-Mangan-Phasen, jedoch versuchte man deren Isolierung meist nur durch Abpressen breiiger Amalgame, so daß genauere Aussagen über die Existenz bzw. die Zusammensetzung etwaiger Verbindungen schwer möglich sind. Die im nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen sollten diese Frage klären.

Wie bekannt⁴, ist zur Gewinnung von Manganamalgam ein möglichst neutraler Elektrolyt erforderlich, andernfalls nach relativ kurzer Zeit die Manganabscheidung unterbrochen wird und bereits abgeschiedenes Mangan unter Wasserstoffentwicklung wieder in Lösung geht. Man muß deshalb bei der Elektrolyse durch Zugabe von Ammonkarbonat bzw. Mangankarbonat oder durch Auflösen von Reinstmangan dafür sorgen, daß ein bestimmter pH-Wert nicht unterschritten wird.

Die sehr geringe Löslichkeit des Mangans im Quecksilber beträgt nach N. M. Irvin und H. S. Russell⁵ sowie H. D. Royce und L. Kahlen-

¹ F. Lihl, Z. Metallkunde 44, 160 (1953).

² O. Prelinger, Mh. Chem. 14, 353 (1893).

³ H. D. Royce und L. Kahlenberg, Trans. Electrochem. Soc. 1931, 126.

⁴ H. Hohn, Österr. Chem.-Ztg. 49, 102 (1948).

⁵ N. M. Irvin und A. S. Russell, J. Chem. Soc. London 1932, 891.

*berg*⁶ I bis $3 \cdot 10^{-3}\%$. Sehr gut stimmen mit diesen Zahlen die neuesten Messungen mit $1,7 \cdot 10^{-3}\%$ von *J. F. de Wet* und *R. A. W. Haul*⁷. Bei der elektrolytischen Abscheidung wird somit sehr bald die Löslichkeitsgrenze erreicht, nach deren Überschreitung aus der Schmelze eine feste Phase auskristallisiert.

Solange die Mangankonzentration des Amalgams unter etwa 2% bleibt, ist das Amalgam leicht beweglich; dann wird es breiig und nimmt mit der Dauer der Elektrolyse eine immer festere Konsistenz an. Arbeitet man mit ruhender Kathode, dann wachsen, ähnlich wie bei anderen Amalgamen^{8, 9}, aus der Oberfläche des Amalgams dendritenartige Gebilde heraus. Diese enthalten zunächst neben einer festen Phase ziemlich viel Quecksilber. Bei Fortsetzung der Elektrolyse mit nicht allzu hoher Stromdichte — dies ist nötig, um einen Konzentrationsausgleich im Amalgam zu begünstigen — nehmen die Dendriten eine immer festere Form an. Schließlich kann bei mikroskopischer Betrachtung kein freies Quecksilber mehr nachgewiesen werden. Die Dendriten, welche, solange noch freies Quecksilber vorhanden war, an Luft sich bald mit einer braunen Schicht von röntgenamorphem Manganoxyd bedeckten, bleiben nunmehr blank und können leicht zu einem feinen metallischen Pulver zerrieben werden.

Wird aber jetzt die Elektrolyse noch weitergeführt, dann entsteht an der Oberfläche der Dendriten eine dunkle Haut, die sich im Laufe der Zeit immer mehr verstärkt. Setzt man nun das Amalgam der Luft aus, dann tritt in kürzester Zeit Oxydation ein; die Dendriten laufen schwarz an. Diese Erscheinung ist auf eine Reaktion des Luftsauerstoffs mit dem an den Dendriten abgeschiedenen elementaren Mangan zurückzuführen.

Auf Grund dieser Ergebnisse mußte angenommen werden, daß die Dendriten knapp vor der Abscheidung des elementaren Mangans aus Kristallen einer homogenen Quecksilber-Mangan-Phase bestehen. Die Analyse ergab 10,4 Gewichtsprozent (29,8 Atomprozent) Mangan, eine Zusammensetzung, die nahe an Mn_2Hg_5 (28,6 Atomprozent Mangan) liegt. Es möge daher vorläufig diese Formel zur Kennzeichnung gewählt werden. Das in Abb. 1 wiedergegebene Röntgendiagramm ist ziemlich linienreich; seine Auswertung soll später veröffentlicht werden. Daselbe Diagramm, jedoch mit entsprechend geringerer Intensität, erhält man auch bei Untersuchung von teigigem Manganamalgam. Dieses stellt somit eine Suspension der Phase Mn_2Hg_5 in dem an Mangan gesättigten Quecksilber dar.

⁶ *H. D. Royce* und *L. Kahlenberg*, Trans. Electrochem. Soc., l. c.

⁷ *J. F. de Wet* und *R. A. W. Haul*, Z. anorg. Chem. **277**, 96 (1954).

⁸ *F. Lihl*, Z. Metallkunde, l. c.

⁹ *A. Kuss*, Angew. Chem. **62**, 519 (1950).

Weiter war von Interesse, den Temperaturbereich zu erfassen, in welchem die Phase Mn_2Hg_5 beständig ist, bzw. zu untersuchen, ob noch andere Quecksilber-Mangan-Phasen existieren. Zu diesem Zwecke wurde Mn_2Hg_5 langsam erhitzt. Bis zu einer Temperatur von $70^\circ C$ sind keinerlei Änderungen festzustellen; beim Pressen des Pulvers bei $80^\circ C$ tritt jedoch

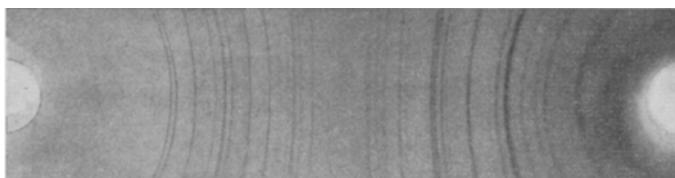


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramm von Mn_2Hg_5 (Cr—K-Strahlung).

Quecksilber aus. Diese Erscheinung könnte zwar auch als Zersetzung des Mn_2Hg_5 unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs gedeutet werden; es könnte jedoch auch Mn_2Hg_5 zwischen 70 und $80^\circ C$ in eine quecksilberärmere Quecksilber-Mangan-Verbindung und Quecksilber zerfallen. Bei früheren



Abb. 2. Debye-Scherrer-Diagramm von $MnHg$ (Cr—K-Strahlung).

Untersuchungen¹⁰ war nämlich festgestellt worden, daß ein Manganamalgam mit 4% Mangan, welches bei Raumtemperatur bereits ziemlich fest ist, beim Erwärmten auf 75° flüssig und in seinem Verhalten einem Amalgam mit ungefähr 1 bis 2% Mangan sehr ähnlich wird. Weiter hatte sich ergeben, daß beim Wiederabkühlen auf Raumtemperatur nicht plötzlich, sondern erst allmählich wieder Verfestigung eintritt. Dieses Verhalten ist in dem Sinne zu verstehen, daß bei $75^\circ C$ die Phase Mn_2Hg_5 in eine manganreichere Kristallart und Quecksilber zerfällt. Das dabei freigewordene Quecksilber erhöht somit die Gesamtmenge der flüssigen Phase und verleiht dem Amalgam die beobachtete leichtere Beweglichkeit. Die langsam erfolgende Wiederverfestigung beim Abkühlen könnte auf eine peritektische Umsetzung hinweisen.

Um eine eindeutige Entscheidung zu treffen, wurde Manganamalgam bei 10^{-3} Torr und $200^\circ C$ so lange wärmebehandelt, bis Gewichtskonstanz

¹⁰ F. Lihl, Z. Metallkunde, I. c.

eingetreten war. Das dabei anfallende, an Luft weitgehend beständige feste Produkt enthielt 23,5 Gewichtsprozent (52,9 Atomprozent) Mangan. Damit war die Existenz einer zweiten Quecksilber-Mangan-Phase gesichert. Da die ermittelte Zusammensetzung der manganreichen Grenze dieser Phase entspricht, kann ihr die Formel $MnHg$ zugeordnet werden. Ferner ist auch damit erwiesen, daß die Phase Mn_2Hg_5 bei $75^\circ C$ in $MnHg$ und an Mangan gesättigtem Quecksilber dissoziiert. Das Röntgendiagramm der Phase $MnHg$ zeigt Abb. 2. $MnHg$ kristallisiert demnach in einer kubischen Elementarzelle vom B 2-Typ ($CsCl$ -Typ) mit einer Gitterkonstante von

$$a = 3,308 \text{ } k \times E.$$

Zur Feststellung der oberen Temperaturgrenze der Existenz von $MnHg$ wurde diese Phase steigenden Temperaturen im Vakuum ausgesetzt. Diese Phase erwies sich noch bei $262^\circ C$ als stabil, war hingegen bei $267^\circ C$ bereits in Quecksilber und α -Mangan zerfallen. Als Dissoziations temperatur kann somit $265^\circ C$ angenommen werden. Manganreichere Quecksilber-Mangan-Phasen existieren nicht.

Die Untersuchungen bestätigen hinsichtlich der Zusammensetzung der Quecksilber-Mangan-Phasen weitgehend den Befund von *H. D. Royce* und *L. Kahlenberg*¹¹ wie auch die ältesten Untersuchungen über Manganamalgame von *O. Prelinger*¹². Ferner konnte sichergestellt werden, daß die von *F. Pawlek*¹³ angegebene Phase mit kubisch flächenzentriertem Gitter, die bei $450^\circ C$ in Quecksilber und Mangan zerfallen soll, nicht existiert.

Bezüglich des Zustandsdiagramms des Systems Quecksilber—Mangan gestatten die Ergebnisse die folgenden Aussagen: Wenn man von dem oberhalb des Quecksilbersiedepunktes liegenden Temperaturbereich absieht, besteht oberhalb $265^\circ C$ ein wegen der geringen Löslichkeit des Mangans im Quecksilber praktisch den gesamten Konzentrationsbereich umfassendes Gleichgewicht zwischen einer Schmelze (an Mangan gesättigtes Quecksilber) und α -Mangan. Durch peritektische Reaktion

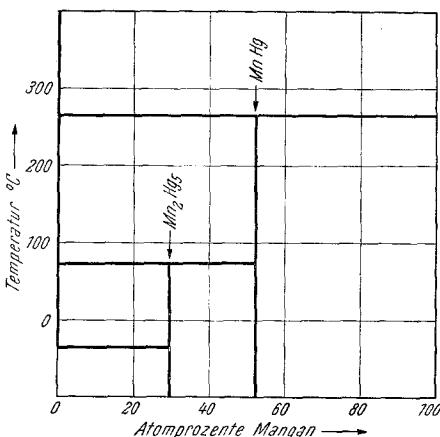


Abb. 3. Schematisches Zustandsdiagramm des Systems Quecksilber—Mangan.

¹¹ *H. D. Royce* und *L. Kahlenberg*, Trans. Electrochem. Soc., 1. c.

¹² *O. Prelinger*, Mh. Chem., 1. c.

¹³ *F. Pawlek*, Z. Metallkunde 41, 451 (1950).

des α -Mangans mit dieser Schmelze entsteht bei 265°C die Phase MnHg . Durch eine weitere peritektische Umsetzung dieser Phase mit der Schmelze wird schließlich in Legierungen mit weniger als 50 Atomprozent Mangan bei 75°C die Phase Mn_2Hg_5 gebildet. Damit scheint nun auch das Zustandsdiagramm des Systems Quecksilber—Mangan im wesentlichen aufgeklärt zu sein. Eine Skizze dieses Diagramms, in welcher etwaige Homogenbereiche der Phasen nicht berücksichtigt sind, vermittelt Abb. 3.

Notiz über Metallkatalyse.

(Kurze Mitteilung.)

Von
E. Abel.*

(Eingelangt am 27. Dezember 1954.)

Vor kurzem wies ich darauf hin¹, daß Umsetzungen an kolloidalen Metallen und geeigneten Metallflächen nicht selten einen Verlauf nehmen, der in Abwesenheit solcher „Metallkatalyse“ nicht etwa nur verzögert vor sich geht, sondern praktisch überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die Selbstzersetzung von Hydrazin in Stickstoff und Wasserstoff gibt hierfür ein geeignetes Beispiel¹. Es liegt nahe, in derartigen an Metall auftretenden katalytischen Reaktionsablenkungen eine durch Metall bewirkte Ablenkung von electron transfers zu sehen, etwa im Zuge eines Mechanismus, in welchem Metall Elektron-Überträger ist: Das Metall übernimmt vom Elektron-Sender das Elektron und gibt an den Elektron-Empfänger ein Elektron aus seinem Elektroneninhalt ab. Ein durch solchen „Elektron-Transport“ bewirkter Elektronenübergang wird leicht hin ein ganz spezifischer sein, eben nur an die Gegenwart des Metalles, an seine Art und Struktur gebunden.

Nun stieß ich bei Durchsicht der Literatur in Richtung von Autoxydationsvorgängen auf eine so merkwürdige, durch Palladium-schwarz „katalysierte“ Reaktion, daß es nicht ohne Interesse sein mag, diese in Zusammenhang mit der eben genannten Hypothese in Erinnerung zu bringen. Es ist die von H. Wieland² aufgefundene „katalytische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure“ unter völligem Ausschluß von Sauerstoff.

In dieser an Palladiumschwarz unter Schwefelabscheidung und Sulfat-

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. 84, 527 (1953); siehe auch ebenda 83, 422 (1952).

² Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 685 (1912).