

277. Walter Harris und Victor Meyer: Ueber den Molecularzustand des Calomeldampfes.

(Eingegangen am 31. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Die Frage, ob dem Quecksilberchlorür die Formel Hg Cl oder $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ zukomme, ist seit langen Jahren vielfach zum Gegenstande der Untersuchung gemacht und in verschiedenem Sinne beantwortet worden.

Als der Erste bestimmte Mitscherlich¹⁾ die Dampfdichte des Calomels bei ca. 506°C . und fand dieselbe der einfachen Formel (Hg Cl) entsprechend = 8.35 [berechnet 8.15].

Dies Ergebniss bestätigten Deville und Troost²⁾, indem sie im Schwefeldampfe die Dichte = 8.2 fanden, sowie Rieth³⁾, welcher bei höherer, nicht genauer bezeichneter Temperatur den Werth 8.23 fand.

Hiernach scheint über den Werth der Dampfdichte kein Zweifel zu bestehen. Der Schluss aber, dass das Moleculargewicht der Formel Hg Cl entspräche, wurde zunächst von Odling⁴⁾ angefochten, welcher in den Dampf des Körpers ein Goldblättchen eintauchte und dies sich amalgamiren sah. Hieraus konnte man schliessen, dass in dem Dampfe des Calomels metallisches Quecksilber enthalten sei, und dass derselbe durch Dissociation gemäss der Formel:



gespalten werde. War dies der Fall, dann müsste natürlich bei der Dichtebestimmung nur die Hälfte des für die Formel $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ berechneten Werthes gefunden werden.

Bei einem analogen Dissociationsversuche vermied Erlenmeyer⁵⁾ die Anwendung des Goldblättchens, welches ja möglicherweise durch die Anziehung, welche Gold auf Quecksilber ausübt, eine Zersetzung hervorrufen konnte. Er liess Calomel in einem Glaskolben verdampfen, in welchem sich zudem ein mit Quecksilber gefülltes Rohr befand, und beobachtete eine deutliche Abscheidung von Quecksilberkügelchen, von welchen er 0.0296 g sammeln konnte. Einen bestimmten Schluss auf die Formel des Calomels zog er aus seinem Versuche nicht, aus verschiedenen Gründen, unter welchen der hervorzuheben ist, dass die Menge des erhaltenen Quecksilbers nur klein war. Erst wenn es gelänge, die Hälfte des vorhandenen Quecksilbers als Metall, die andere als Quecksilberchlorid zu isoliren, würde nach ihm ein bestimmter Schluss auf die Vollständigkeit der Dissociation in $\text{Hg} + \text{Hg Cl}_2$ gezogen werden können.

¹⁾ Pogg. Ann. 29, 139.

²⁾ Compt. rend. 45, 821.

³⁾ Diese Berichte 3, 666.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 3, 211.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 131, 124.

Debray¹⁾ vermochte ein Goldblättchen in dem Dampf des auf 400° C. erhitzten Calomels nicht zu amalgamiren. Die Beweiskraft seines Versuches erachtet er indessen einigermaassen modificirt durch die Beobachtung Le Bel's, dass ein amalgamirtes Goldblatt bei der angegebenen Temperatur unter Abgabe seines Quecksilbergehaltes wieder gelb wird. Er hebt indessen hervor, dass solches in einer Atmosphäre, die überschüssiges Quecksilber enthalte, nicht der Fall sein werde. — Debray führte ferner in den Dampf von Calomel eine U-Röhre aus Silber ein, welche vergoldet war und von kaltem Wasser durchströmt wurde. Es schlug sich Quecksilber und Quecksilberchlorid auf der Röhre nieder. Da indessen der Niederschlag bei weitem zum grössten Theile aus unverändertem Calomel bestand, so schloss Debray, dass die Hypothese eines vollständigen Zerfalles des Calomeldampfes in $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$ in keiner Weise durch den Versuch erhärtet sei. Gegen eine solche Dissociation scheint Debray auch die kleine latente Verdampfungswärme des Calomels zu sprechen, welche viel zu klein sei, um einen vollständigen Zerfall annehmen zu lassen.

Um diese Verhältnisse näher zu beleuchten, haben wir folgenden einfachen Versuch angestellt:

In den Dampf erhitzten Calomels wurde ein Goldblättchen nur für einen Augenblick getaucht. Es erwies sich amalgamirt. Liess man dasselbe aber längere Zeit in dem Dampfe, so erwies es sich wiederum als rein goldgelb. Offenbar war durch das längere Erhitzen das Quecksilber wieder verdampft, während beim momentanen Eintauchen die abkühlende Wirkung des Goldblättchens die Amalgamirung bewirkte.

Wenn wir uns nicht täuschen, dürften z. Z. wohl die meisten Chemiker der Ansicht sein, dass die Frage nach dem Molecularzustande des Quecksilberchlorürs eine offene sei, dass aber die grössere Wahrscheinlichkeit dafür spreche, dass es, analog dem Chlorsilber, die Formel HgCl besitze und dass die Spaltung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid beim Verdampfen nur eine geringfügige sei, welche die Halbiring der Dampfdichte nicht ermöglichen könne.

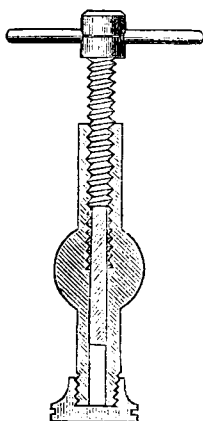
Verdampfung von Calomel.

Um die Frage von Neuem zu beleuchten, haben wir zunächst eine Anzahl von Dampfdichtebestimmungen vorgenommen, da solche nach dem Gasverdrängungsverfahren bisher überhaupt nicht ausgeführt worden waren.

Die Anwendung von Eimerchen zum Abwägen und Einführen der Substanz erschien — wie sie überhaupt, wo immer möglich, zu vermeiden ist — im vorliegenden Falle besonders ungünstig, da die Ver-

¹⁾ Compt. rend. 83, 330.

dampfung der Substanz aus den Eimerchen nur äusserst langsam vor sich geht. Wenn eine Substanzprobe, die im Eimerchen abgewogen ist, zu ihrer Verdampfung ca. 10 Minuten erfordert, so kann man dasselbe Gewicht Calomel bei der gleichen Temperatur in einer Minute verdampfen sehen, wenn man die Substanz ohne Eimerchen in den Apparat einführt. Die Anwendung von Stäbchen, wie sie, wo immer möglich, angewandt werden¹⁾, ist ausgeschlossen, da das Calomel nicht schmelzbar ist. Dagegen kann man dasselbe sehr gut in Pastillenform bringen mit Hilfe einer kleinen Presse, welche nebenstehend abgebildet ist und welche von Hrn. Mechanikus Koch in der Werkstätte von Desaga für unsere Zwecke konstruirt worden ist. Mit ihrer Hilfe kann man Pastillen von sehr wechselnder Dichte herstellen und die letztere bequem so auswählen, dass eine rasche Verdampfung stattfindet, ohne dass die Consistenz der Pastillen eine zu geringe wird. Am besten werden dieselben so hergestellt, dass sie beim Hinabstürzen am Boden des Gefässes zerbrechen und die Verdampfung von 0.2 g im Schwefeldampf ungefähr



$\frac{1}{2}$ der natürlichen
Grösse.

1—2 Minuten dauert.

Die langsame Verdampfung des Calomels liess es erwünscht erscheinen, den Siedepunkt desselben kennen zu lernen. Versucht man, dasselbe in einem Fractionirkölbchen zu destilliren, so sieht man dieses zusammenschmelzen, ohne dass eine reichliche Destillation stattfindet. Selbst im Vacuum ist eine regelrechte Destillation nicht zu erzielen. Es wurde deshalb ein Tiegel mit Calomel gefüllt, ein Thermometer hineingeführt und unter fortwährendem Umrühren mit einem Drahte (unter einem sehr gut ziehenden Abzuge) stark erhitzt, so dass eine rapide Verdampfung des Calomels stattfand. Das Thermometer blieb stationär bei 357° (corr.)²⁾.

Nach unseren, weiter unten mitgetheilten Versuchen zerfällt das Calomel in der That beim Verdampfen in Hg und Hg Cl₂, und glauben wir daher annehmen zu dürfen, dass die hier beobachtete Temperatur keine Siede-, sondern vielmehr eine Zersetzungstemperatur ist, welche möglicher Weise nichts anderes als den Siedepunkt des metallischen Quecksilbers darstellt.

¹⁾ V. Meyer und Demuth, diese Berichte 23, 311.

²⁾ Unter gleichen Umständen zeigte es einen festen Stand bei Anwendung von Salmiak (dessen Siedepunkt auf andere Weise ebenfalls schwer zu bestimmen ist) bei 336° C.

Im Anschluss an diese Versuche bestimmten wir in ungefährer Weise die

Verflüchtigungsgeschwindigkeit

des Calomels bei verschiedenen Temperaturen. Zu diesem Zwecke erhitzen wir ein Probirrohr mit Calomel in einem Bade 5 Minuten lang auf constante Temperatur, liessen dann erkalten, schnitten den oberen Theil des Rohres ab und bestimmten das Gewicht des an den Wandungen abgesetzten Calomels. Diese Versuche führten zu folgenden Werthen:

Temp. C.	Verflüchtigte Substanz.	Temp. C.	Verflüchtigte Substanz.
125 ⁰	0 mgr	350 ⁰	1999 mgr.
150 ⁰	2 »	375 ⁰	3356 »
175 ⁰	4 »	400 ⁰	4333 »
200 ⁰	8 »	425 ⁰	6526 »
225 ⁰	15 »	450 ⁰	7772 »
250 ⁰	99 »	475 ⁰	12060 »
275 ⁰	149 »	500 ⁰	14670 »
300 ⁰	379 »	525 ⁰	19882 »
325 ⁰	644 »	550 ⁰	23449 »

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass diese Versuche nur eine entfernte Schätzung, keineswegs eine genaue Bestimmung ergeben können.

Dampfdichtebestimmungen:

Dieselben wurden nach der Luftverdrängungsmethode ausgeführt und ergaben folgende Werthe:

A. In Schwefeldampf (448⁰)

No.	Gewicht g	Luft- volumen ccm	Tempe- ratur	Barom. (corr.)	Dampf- dichte
1.	0.0840	8.4	14 ⁰	744	8.320
2.	0.0897	8.95	15 ⁰	739	8.033
3.	0.1120	11.4	16 ⁰	735	8.344
4.	0.0849	8.95	16 ⁰	735	8.085
5.	0.0904	9.3	18 ⁰	730	8.341
6.	0.0960	10.0	17 ⁰	730	8.209
7.	0.0956	9.9	15 ⁰	730	8.258
8.	0.0715	7.5	18 ⁰	735	8.083
9.	0.1185	12.5	19 ⁰	729	8.174
10.	0.0477	4.8	17 ⁰	742	8.334
11.	0.0679	7.0	18 ⁰	739	8.222
12.	0.0814	8.4	15 ⁰	732	8.178

Mittel = 8.215 Ber. für HgCl oder (Hg+HgCl₂) = 8.152

B. In P_2S_5 -Dampf (518°)

No.	Gewicht g	Luft- volumen ccm	Tempe- ratur	Barom.	Dampf- dichte
1.	0.0749	7.8	14^0	741.6	8.00
2.	0.0720	7.6	17^0	740.2	7.99
3.	0.0826	8.65	14^0	740.9	7.963
4.	0.0704	7.4	16^0	738.4	8.015
5.	0.0752	7.55	17^0	735	8.46
6.	0.0893	9.2	15^0	740	8.13
7.	0.0843	8.6	17^0	725.3	8.43
8.	0.0645	6.65	17^0	725.6	8.36

Mittel = 8.169

Diese Werthe stimmen mit den für die Formel $HgCl$ berechneten überein. — Zum Ueberflusse führten wir auch noch Dichtebestimmungen aus unter Anwendung einer Mischung äquivalenter Mengen von $Hg + HgCl_2$, welche, wie zu erwarten war, dieselben Werthe ergaben:

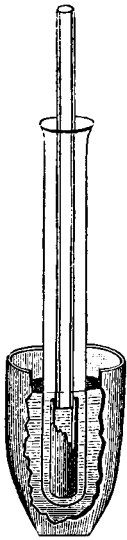
No.	Gewicht g	Luft- volumen	Temp.	Barom.	Dampf- dichte	
1.	{ Hg 0.0493 } { $HgCl_2$ 0.0664 }	0.1157	11.6	14^0	745	8.271
2.	{ Hg 0.0429 } { $HgCl_2$ 0.0578 }	0.1007	10.15	17^0	743	8.339
3.	{ Hg 0.0519 } { $HgCl_2$ 0.0699 }	0.1218	12.2	17^0	740	8.43
4.	{ Hg 0.0463 } { $HgCl_2$ 0.0624 }	0.1087	11.3	15^0	735	8.028

Mittel = 8.267

Im Apparate hatte sich jedes Mal nach dem Erkalten Calomel abgesetzt.

Diffusionsversuche.

Es lag uns daran, den Umfang des Zerfallens von Calomel aus eigener Anschauung kennen zu lernen, um zu beurtheilen, ob die Quantität des durch den Zerfall gebildeten $Hg + HgCl_2$ eine erhebliche sei, oder ob sie zu gering sei, um auf den Werth der Dampfdichte einen merklichen Einfluss zu üben. Zu diesem Zwecke kon-



$\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse

struirten wir den anbei abgebildeten kleinen Diffusionsapparat, welcher aus einer ganz kleinen Thonzelle besteht, die an ein Glasrohr angekittet war. Die Thonzelle ist 4.65 cm hoch und 1.65 cm weit, das Rohr 1.3 cm weit. Diesen kleinen Apparat führten wir in ein weiteres Glasrohr, welches in einem Metallbade auf ca. 465° C. erhitzt wurde. In das Innere der Zelle wurde Calomel gebracht. Nach ca. 5 Minuten langem Erhitzen fanden wir in dem oberen, kalten Theile des äusseren Rohres eine dichte Masse von metallischem Quecksilber abgeschieden, welche so gross war, dass seine Anwesenheit bei den Dichtebestimmungen unzweifelhaft einen erheblichen Einfluss üben musste. Entsprechend fanden wir im Innern der Thonzelle neben unverändertem Calomel eine beträchtliche Menge von Quecksilberchlorid.

Ferner ist es uns gelungen, die reichliche Dissoziation des Calomeldampfes auch ohne ein Diaphragma nachzuweisen. Erhitzt man nämlich Calomel in einem Destillirkolben $\frac{1}{2}$ Stunde auf 420° bei einem Druck von nur 33 mm, so bedeckt sich der obere Theil des Apparates mit einer Schicht von metallischem Quecksilber, und entsprechend konnte eine grössere Menge von HgCl_2 nachgewiesen werden.

Als die Diffusionsversuche mit der Thonzelle unter Anwendung von HgCl_2 wiederholt wurden, erhielt man, wie zu erwarten, keine Spur von metallischem Quecksilber.

Chemische Versuche.

Wenn schon die vorgenannten Versuche uns überzeugten, dass das Calomel beim Verdampfen in Hg und HgCl_2 zerfällt, so fehlte es bisher doch noch ganz an einem rein chemischen Beweise für diese Annahme. Und doch sollte sich durch die bekannten chemischen Reactionen der Quecksilberoxyd- und Oxydulverbindungen, wenn man dieselben mit dem Dampf selbst vornimmt, prüfen lassen, in welchem Oxydationszustande sich das Quecksilber befindet. Am geeignetsten erschien es, den Dampf der Einwirkung des Aetzkalis auszusetzen. HgCl_2 musste hierdurch in HgO übergeführt werden, während das gleichzeitig anwesende Hg unbetheiligt blieb. HgCl (oder Hg_2Cl_2) aber musste mit Kali Hg_2O abscheiden.

Wir haben daher in einem Reagensrohr, das in einem Metallbade auf 240 — 260° erhitzt wurde — das ist die niedrigste Temperatur, bei welcher eine genügend reichliche Verflüchtigung und infolge dessen Färbung des eingeführten Kalistückes eintritt — Calomel langsam verdampft und in den Dampf desselben etwas Aetzkali, das sich an einem Glasstabe befand, eingeführt. Damit durch die abkühlende Wirkung des anfangs noch kalten Aetzkalis nicht eine Wiederver-

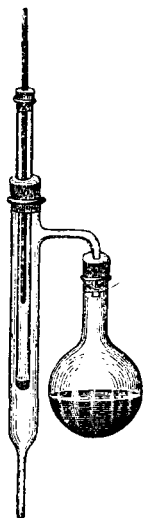
einigung von $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$ zu Calomel stattfinde, wurde das Kali zuvor in einem, im gleichen Metallbade befindlichen Reagensröhrchen 5 Minuten auf dieselbe Temperatur erhitzt. In den, auf diese Temperatur erhitzten Calomeldampf wurde das heisse Kali so rasch als möglich eingeführt. Das Kali bedeckte sich sofort mit einer Kruste von gelbrothem Quecksilberoxyde, genau von dem Ansehen einer solchen, wie sie entstand, wenn wir das erhitzte Kali in den Dampf von gewöhnlichem HgCl_2 einführten. Das Ergebniss ist entscheidend für die Abwesenheit von irgend erheblichen Mengen unzersetzten Calomeldampfs; denn wenn auch nur eine geringe Quantität davon vorhanden gewesen wäre, so hätte die dunkle Farbe des gebildeten Hg_2O die gelbrothe des Hg_2O verdecken oder in ihrer Reinheit beeinträchtigen müssen.

Immerhin war gegen den Versuch noch ein Einwand zu erheben: man könnte nämlich behaupten, dass in demselben zunächst dennoch Hg_2O gebildet worden wäre, dass dies aber durch die Erhitzung in HgO übergegangen wäre. Um diesen Einwand zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt:

Wir überzogen etwas an einem Glasstab befestigtes Kali mit schwarzem Hg_2O und führten dies in ein leeres, auf $240\text{--}260^\circ\text{C}$. erhitztes Reagensrohr. Die Farbe blieb anfangs unverändert und erst nach geraumer Zeit — 15—25 Sekunden — färbte sich dasselbe durch Zerfall in $\text{Hg} + \text{HgO}$ gelb.

Da nun bei unserem vorher geschilderten Versuche die Gelbfärbung sofort eintrat, ohne dass jemals zuvor eine vorübergehende Schwärzung stattgefunden hätte, so folgt, dass das gelbe HgO nicht aus zuvor entstandenem Hg_2O gebildet worden ist, sondern dass es das directe Product der Zersetzung des Calomeldampfes durch Kali darstellt.

In noch vollkommenerer Art wird der hier geführte Beweis durch folgenden Versuch erbracht: In ein Reagensrohr (Fig. 3), das von einem Strom Amylbenzoatdampf umgeben und dadurch constant auf 260° erhitzt werden konnte, wurde etwas Calomel gebracht und in den oberen Theil des Rohres ein Glas eingeführt an dessen Ende Kali befestigt war. Nun wurde das Amylbenzoat zum Sieden erhitzt, sodass die Dämpfe desselben zuerst das oben befindliche Kali, dann erst das Calomel auf 260° erhitzen mussten. Sobald man nun das erhitzte Kali durch Tieferdrücken des Glasstabes in die mit Calomeldampf erfüllte Schicht hinabführte, sah man dasselbe sich augenblicklich mit einer gelben Schicht bedecken, ohne dass zuvor auch nur für einen Moment Schwärzung eintrat. Führte man aber in den leeren (kein Calomel enthaltenden) Apparat etwas Kali, das mit schwarzem Hg_2O überzogen war ein, so blieb dasselbe 25 Sekunden lang unverändert, und erst dann begann es langsam durch Zersetzung des Hg_2O gelb zu werden.



$\frac{1}{6}$ der natürlichen Grösse

Hiernach kann nicht bezweifelt werden, dass der Calomeldampf in Berührung mit Kali primär Quecksilberoxyd, nicht aber Oxydul erzeugt, dass derselbe also das Quecksilber in Gestalt von HgCl_2 enthält.

Nach dem übereinstimmenden Ergebnisse der physikalischen und chemischen Versuche halten wir es somit soweit als möglich erwiesen, dass das Calomel nicht unzersetzt flüchtig ist, sondern beim Verdampfen in $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$ zerfällt. Die Dampfdichtebestimmungen desselben können daher nicht als Argument für die einfache Formel HgCl angeführt werden, und da Verbindungen einwerthigen Quecksilbers sonst niemals beobachtet worden sind, so wird man dem Calomel die Formel Hg_2Cl_2 , welche der Zweiwerthigkeit des Quecksilbers Rechnung trägt, zuschreiben müssen. Beim Verdampfen zerfällt es vollständig nach der Gleichung $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$, wodurch sowohl die gefundene Dampfdichte, als alle Thatsachen, welche bisher mit Bezug auf das Verhalten des Calomeldampfes beobachtet sind, eine befriedigende Erklärung finden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

278. G. de Chalmot: Die natürlichen Oxycellulosen.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Heft 8 dieser Berichte befindet sich unter obiger Aufschrift ein Artikel von Cross, Bevan und Beadle, worin vorläufige Mittheilungen gemacht werden über Versuche, betreffend die Physiologie des Aufbaues der Oxycellulosen in der Pflanze.

Ich möchte hierzu bemerken, dass sehr ähnliche Versuche schon von mir gemacht und veröffentlicht sind (Amer. chem. Journ. 15, 276; 16, 218).

Die von mir veröffentlichten Resultate sind kurz folgende:

1. Bei der Keimung und dem darauf folgenden Wachsthum im Dunkeln von Maiskörnern und Erbsen nimmt die absolute Quantität und der procentische Gehalt der Furfurol liefernden Substanzen zu.

2. Die in den Samen vorrätliche Menge Furfurol liefernder Substanzen wird theilweise in die jungen Pflanzen übergeführt.

3. Bei der Keimung und dem darauf folgenden Wachsthum im Dunkeln von Samen von *Tropaeolum majus* nimmt die absolute Quantität der Furfurol liefernden Substanzen stark ab.

4. Der procentische Gehalt an Furfurol liefernden Substanzen nimmt zu in verschiedenen lebenden Pflanzenorganen. (Untersucht