

Schliesslich sei es gestattet, der Firma W. C. Heräus in Hanau den aufrichtigsten Dank zu übermitteln für die Liebenswürdigkeit und Geduld, mit welcher sie alle unsere weitgehenden Wünsche betreffend Herstellung, Aenderung und Reparatur der erforderlichen Platinapparate erfüllt hat, sowie für die grosse Liberalität, welche sie uns dadurch erwies, dass sie von jeder Kostenberechnung für die Façon abgesehen hat.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

574. Victor Meyer: Der Molecularzustand des Calomeldampfes.

(Eingegangen am 10. November.)

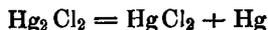
Vor kurzem führten W. Harris und ich¹⁾ eine erneute Untersuchung über den Molecularzustand des Calomels aus, welche im Wesentlichen ergab:

1. Das Calomel hat bei den verschiedensten Temperaturen die dem Werthe Hg_1Cl_1 entsprechende Dampfdichte.

2. Dasselbe zeigt im Dampfzustande nicht die chemische Reaction der Quecksilberoxydul — sondern diejenigen der Oxydsalze.

3. Calomel, welches in einer porösen Thonzelle, die sich in einem mit Gas gefüllten Gefässe befindet, verdampft, giebt, neben Sublimatkrystallen, Quecksilbertröpfchen in relativ erheblicher Menge.

Hieraus ergibt sich, dass der Dampf des Calomels aus Quecksilber und Quecksilberchlorid zusammengesetzt ist; das gänzliche Ausbleiben der Mercurreaction beweist, dass die Zersetzung beim Verdampfen eine vollständige ist. Wir folgerten weiter, dass die Molecularformel des Calomels im festen Zustande nicht $HgCl$ sondern Hg_2Cl_2 sei, dass es aber beim Verdampfen gemäss der Gleichung



zerfällt.

Diese Formel entspricht derjenigen des dem Calomel sehr ähnlichen Kupferchlorürs, welches sicher Cu_2Cl_2 zu formuliren ist, da es in weiten Temperaturintervallen constant die für Cu_2Cl_2 berechnete Dampfdichte zeigt.

Hr. M. Fileti erinnert nun soeben in einer, im Journal für praktische Chemie²⁾ erschienenen Notiz daran, dass er schon im

¹⁾ W. Harris u. V. Meyer, diese Berichte 27, 1482.

²⁾ N. F. 50 (1894), S. 222.

Jahre 1881 zu einem, nach seiner Meinung entscheidenden und zwar entgegengesetzten Resultate gelangt sei, dass uns aber seine, in der *Gazetta chimica*¹⁾ erschienene Abhandlung entgangen sei.

In der That hatten wir leider die Arbeit Fileti's übersehen und ich bedauere dies umso mehr, als wir bemüht gewesen sind, in der Einleitung zu unserer Arbeit einen vollständigen historischen Ueberblick über die Literatur des Gegenstandes zu geben. Ich beile mich daher, Hrn. Collegen Fileti für unser literarisches Versehen um Entschuldigung zu bitten²⁾.

Was nun aber die Sache selbst anbelangt, so vermag ich den Versuchen Fileti's Beweiskraft für die vorliegende Frage nicht zuzuerkennen.

Derselbe hat gefunden:

1. Dass Calomel, in einer Atmosphäre von sublimathaltiger Luft verdampft, die der Formel HgCl entsprechende Dampfdichte zeigt.

2. Dass das Calomel, bei Gegenwart von Sublimat verdampft, eine in den Dampf eingeführte, vergoldete, von kaltem Wasser durchströmte Kupferröhre nicht zu amalgamiren vermag.

Aus diesen Beobachtungen folgert er, dass das Calomel die einfache Formel HgCl besitze und unzersetzt verdampfe.

Diese Schlussfolgerung halte ich für unzutreffend. Dass das Calomel in einer Atmosphäre welche, neben Luft, etwas Sublimatdampf enthält, dieselbe Dampfdichte zeigt, wie in jeder anderen Atmosphäre, beweist nur, dass die Gegenwart einer gewissen Menge von Sublimatdampf in der, die Birne erfüllenden Luft (in Fileti's Versuch ca. 9 ccm Sublimatdampf auf ca. 90 ccm Luft) die thatsächlich nachgewiesene, beim Verdampfen so ausserordentlich leicht eintretende Zersetzung des Calomels in Quecksilber und Quecksilberchlorid nicht aufzuheben vermag. Ich zweifle nicht, dass es auch mit Hülfe grosser Mengen Sublimatdampf schwer sein würde, dies Ziel zu erreichen.

Dass aber der Dampf des Calomels bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat auf eine vergoldete abgekühlte Röhre nicht amal-

¹⁾ 1881, 11, 341.

²⁾ Als mildernder Umstand möge angeführt werden, dass wir uns über die Literatur durch Nachschlagen im »Jahresbericht« orientirten, dass aber im Sachregister des Jahresberichtes für 1881 die Fileti'sche Arbeit unmöglich gefunden werden kann. Es kommt in demselben weder »Quecksilberchlorür« noch »Calomel« oder »Kalomel« vor, ebenso wenig ist darin die Arbeit unter »Dampfdichte« oder »Dissociation« aufgeführt. Man kann dieselbe nur finden, wenn man im Autorenregister den Namen des Verfassers aufschlägt, was natürlich für denjenigen, welcher sich über die Literatur des Gegenstandes erst orientiren will, unmöglich ist.

gamierend wirkt, erscheint durchaus verständlich, und zwar aus folgendem Grunde:

Besteht der Dampf desselben, wie Harris und ich aus unseren Versuchen folgern, aus $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$, so wird bei Anwesenheit von überschüssigem Sublimat die Amalgamirung ebenso wenig zu Stande kommen, wie bei Annahme der Formel HgCl . Mit dem Golde trifft nämlich bei diesem Versuche gleichzeitig zusammen:

1. Eine grössere Menge von Quecksilberchlorid.
2. Eine kleinere Menge von Quecksilber.

Da nun diese beiden Körper an der abgekühlten Röhre sich wieder zu Calomel umsetzen, so ist für das vorübergehend frei werdende Quecksilber keine Gelegenheit vorhanden, auf das kalt gehaltene Gold einzuwirken.

Der Versuch Fileti's lässt nur erkennen, dass, wie man es erwarten musste, Quecksilberdampf bei Gegenwart eines Ueberschusses von Sublimatdampf seine Fähigkeit verliert, kaltes Gold zu amalgamiren. Es war leicht, die Richtigkeit dieser Erwartung durch den Versuch zu prüfen. — Ich habe, wie Fileti, eine vergoldete Kupferröhre angewandt, welche von kaltem Wasser durchströmt war. Ich gab derselben eine U-förmige Gestalt, um die Durchströmung mit Wasser zu erleichtern. Ihre lichte Weite beträgt 8 m.

Nun liess ich, in der von Fileti beschriebenen Weise, 0.06 g Quecksilberchlorid und 0.02 g metallisches Quecksilber verdampfen und den Dampf gegen die Röhre strömen. Es trat keine Amalgamirung auf. Hieraus folgt, dass auch in dem Fileti'schen Versuche eine Amalgamirung unmöglich eintreten konnte, welches auch immer die Molecularformel des Calomels sei. Denn wenn selbst frei angewandtes Quecksilber bei Gegenwart von überschüssigem Sublimatdampf das Gold nicht angreift, so ist dies von dem, aus dem Calomel abgeschiedenen Quecksilber natürlich ebenso wenig zu erwarten.

Um die Wirksamkeit des Apparates und die Empfindlichkeit der von mir benutzten Gold-Kupferröhre zu controliren, habe ich 0.02 g metallisches Quecksilber bei Gegenwart von 0.1 g Salmiak in dem Apparate unter den gleichen Bedingungen verdampft und dabei eine äusserst intensive Amalgamirung der Röhre constatirt. Diese erschien zu mehr als $\frac{2}{3}$ ihrer Länge silberweiss, während sie bei dem früher beschriebenen Versuche ihre goldgelbe Farbe völlig bewahrt hatte. Sie war damals nur mit etwas sublimirtem weissem Salze bedeckt, welches sich leicht entfernen liess, während die amalgamirte Röhre nur durch längeres Erhitzen über einer kleinen Flamme wieder goldgelb gemacht werden konnte.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.