

Dampfdrucke des Quecksilbers und einiger Quecksilberverbindungen bei niedrigen Temperaturen

Von

Alfred Stock und Wilhelm Zimmermann

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Die Tatsache, daß schon winzige Quecksilberdampfmen gen bei langer Einwirkung Gesundheitsstörungen verursachen, machte für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet die genaue Feststellung der Sättigungsdrucke des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen, auch unterhalb 0°, wünschenswert, damit man z. B. jederzeit Luft von bekanntem kleinen Quecksilbergehalt herstellen kann. Das bisherige Schrifttum gibt hierfür keine genügende Auskunft.

Bei der Kleinheit der in Frage kommenden Tensionen — bei 0° Größenordnung 10^{-4} mm — versagt die unmittelbare manometrische Messung, wenn sie auch gelegentlich versucht wurde (3)¹. Morley (10) und Pfaundler (11) sättigten einen Gasstrom mit Quecksilber und ermittelten den Quecksilbergehalt aus dem Gewichtsverlust des Sättigungsgefäßes oder nach Bindung des Quecksilbers an Blatt Silber; ihre Versuche erstreckten sich nach unten bis +15° ($8 \cdot 10^{-4}$ mm). Knudsen (6) ließ in einem evakuierten Glasapparat bei der Versuchstemperatur gesättigten Quecksilberdampf durch eine kleine Öffnung bekannter Größe eine bestimmte Zeit lang in einen gekühlten Raum einströmen und bestimmte das kondensierte Quecksilber in einer Kapillare; er fand die 0°-Tension $1.846(-4)$ mm². Egerton (1) wiederholte auf Veranlassung von Nernst die Messungen mit Öffnungen aus Platin, Eisen und Quarz; Ergebnis: 0° $1.89(-4)$ mm, +15.5° $6.46(-4)$ mm. Knudsen leitete später (7) die 0°-Tension auch auf Grund der Wärmebewegung der Moleküle aus der Bewegung einer vom Quecksilberdampf getroffenen Platte ab: $2.2(-4)$ mm. Desselben „absoluten Manometers“ bediente sich Hill (5); er kam zu $3.5(-4)$ mm für 0°. Haber und Kerschbaum (2) berechneten die Dampfdrucke aus dem Abklingen eines schwingenden Quarzfadens; sie fanden für +17°, die niedrigste von ihnen benutzte Temperatur, $7.8(-4)$ und $1.01(-3)$ mm. Volmer und Estermann (13) bestimmten die kleinen verdampften Quecksilbermengen, indem sie diese kondensierten und

¹ Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Schriftenverzeichnis am Schluß.

² Im folgenden wird nur der Exponent der Zehnerpotenz in Klammern angeführt.

die elektrische Leitfähigkeit des Beschlages maßen; unter Zugrundelegung des ersten 0° -Wertes von Knudsen ($1.846(-4) \text{ mm}$) fanden sie für -20° $2.12(-5) \text{ mm}$, für -64° $4.107(-8) \text{ mm}$. Von derselben Knudsen'schen Zahl für 0° ausgehend, leitete Poin-dex-ter (12) aus der Änderung der Ionisation des Quecksilberdampfes den Sättigungsdruck für -20.5° zu $1.84(-5) \text{ mm}$, für -63.7° zu $1.56(-8) \text{ mm}$ ab.

Eine weitere Reihe von Arbeiten berechnete aus den bei höheren Temperaturen manometrisch bestimmten Tensionen Dampfdruckformeln und wendete diese auf tiefe Temperaturen an. So kam H. Hertz (4), der die Tensionen oberhalb $+40^\circ$ bestimmte ($40^\circ : 6.3(-3) \text{ mm}$), zur Gleichung

$$\log p = 10.59271 - 0.847 \log T - \frac{3342}{T},$$

Men-zies (9) mit Benutzung anderer Tensionswerte zu

$$\log p = 9.957094 - 0.665240 \log T - \frac{3283.92}{T}.$$

Van Laar (8) stellte neuerdings die Dampfdruckgleichung auf:

$$\log p = 7.985 - \frac{3167.0}{T} - 0.000135 T;$$

sie liefert für 0° $p = 2.25(-4) \text{ mm}$.

Diese Gleichungen befriedigen mehr oder minder in dem Temperaturgebiet, dem die der Berechnung zugrunde gelegten Tensionen entstammen. Ihre Anwendung zu Extrapolationen für niedrige Temperaturen ist wegen der Änderungen der spezifischen Wärmen unsicher. Wie unten gezeigt wird, stimmen dort Versuch und Berechnung nicht mehr miteinander überein.

Bei unseren Versuchen wurde eine größere Luftmenge bei Atmosphärendruck mit Quecksilberdampf gesättigt, das Quecksilber durch Kühlen mit flüssiger Luft quantitativ kondensiert und nach Überführen in Quecksilber(II)-chlorid analytisch bestimmt. Die mit Natronkalk und Kalziumchlorid vorbehandelte Luft durchstrich zunächst ein „Übersättigungsgefäß“³, in dem sie sich bei höherer Temperatur mit Quecksilber sättigte, dann das auf der Versuchstemperatur ($+10^\circ$, 0° , -20° , -60°) gehaltene⁴ „Sättigungsgefäß“, weiter das in flüssiger Luft stehende „Kondensationsgefäß“ (zwei hintereinander geschaltete U-Rohre von je 125 cm^3 Inhalt⁵) und schließlich eine geeichte Gasuhr. An allen Verbindungsstellen stieß Glas an Glas, so daß eine Bindung von Quecksilber durch Schwefel des Gummis vermieden wurde.

³ Drei in einem Thermostaten befindliche Kolben mit flachen quecksilberbedeckten Böden. Die Luft wurde dicht über die Quecksilberflächen geleitet; Eintauchen der Zuleitungsrohre erwies sich wegen der dabei unvermeidlichen Druckschwankungen als unzulässig.

⁴ Temperaturmessung mit Tensionsthermometer; vgl. Stock, Z. Elektrochem. 29, 1923, S. 354.

⁵ Vier Kugeln von je 50 cm^3 Inhalt; Zu- und Ableitungsrohre so angebracht, daß eine kräftige Durchmischung und eine möglichst wirksame Berührung des Luftstromes mit den gekühlten Wandungen erzielt wurden.

⁶ Gelegentliche Prüfung durch Hinterschalten eines zweiten Kondensationsgefäßes zeigte, daß die Kondensation schon im ersten quantitativ erfolgte.

Das Quecksilber wurde mit Chlorwasser aufgenommen, elektrolytisch auf einem Golddraht niedergeschlagen⁷ und gewogen, manchmal noch hinterher vom Gold abdestilliert und kolorimetrisch mit Diphenylkarbazon bestimmt⁸. Bei den kleinsten Mengen beschränkten wir uns auf die Kolorimetrie; doch erfolgte auch dann die erste Abscheidung des Quecksilbers elektrolytisch auf Gold, wodurch sich die Genauigkeit der Analyse gegenüber der einfachen Ausfällung auf Kupferdraht steigern ließ. Das kürzlich für die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen von J. Bodnár und E. Szép⁹ empfohlene Verfahren, das auf der Vereinigung des Quecksilbers zu einem Tropfen und dessen mikrometrischer Messung beruht, wurde uns erst gegen Abschluß der Versuche bekannt und ist von uns noch nicht genügend erprobt.

Messungsergebnisse: Es bedeuten *A* Temperatur des „Übersättigungsgefäßes“, *B* diejenige des „Sättigungsgefäßes“, *C* die Luftmengen (18°), *D* die Liter Luft je Stunde, *E* die gefundene Quecksilbermenge (* = kolorimetrisch bestimmt), *F* den aus *C* und *E* berechneten Quecksilber-Sättigungsdruck¹⁰.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>		<i>E</i>	<i>F</i>
+70°	+10°	100 l	40 l/Stde.		0·607 mg	0·000549 mm
+70°	+10°	100 „	50 „		0·608 „	0·000550 „
+50°	0°	337 l	30 l/Stde.		0·667 mg	0·000179 mm
+50°	0°	720 „	40 „	1·428 mg	1·428 „ *	0·000179 „
+50°	0°	480 „	45 „		0·950 „	0·000179 „
+45°	0°	1020 „	50 „		2·014 „	0·000179 „
+55°	0°	400 „	60 „	0·791 „	0·7918 „ *	0·000179 „
+45°	0°	416 „	65 „	0·825 „	0·8255 „ *	0·000179 „
+30°	-20°	715 l	35 l/Stde.	0·257 mg	0·2581 mg*	0·0000325 mm
+50°	-20°	542 „	40 „		0·200 „	0·0000334 „
+30°	-20°	542 „	50 „		0·196 „	0·0000327 „
+30°	-20°	591 „	50 „		0·213 „	0·0000326 „
+30°	-20°	535 „	60 „	0·196 „	0·1967 „ *	0·0000332 „

⁷ Vgl. A. Stock und R. Heller, Z. ang. Chem. 39, 1926, S. 466.

⁸ A. Stock und W. Zimmermann, Z. ang. Chem. 44, 1928, S. 547

⁹ Biochem. Ztschr. 263, 1929, S. 219.

¹⁰ Nach der von Herrn Dr. Egon Wiberg abgeleiteten Formel $F = \text{Konst.} \cdot \frac{E}{C}$.
Setzt man in die allgemeine Gasgleichung

$$p = \frac{g \cdot R \cdot T}{v \cdot M}$$

(*p* = Hg-Dampfdruck im Sättigungsgefäß; *g* = mg Hg-Gewicht; *R* = allgemeine Gaskonstante; *T* = Sättigungstemperatur absol.; *v* = Volum des Hg-Dampfes im Sättigungsgefäß; *M* = Milli-Molekulargewicht des Hg-Dampfes)

$$v = \frac{v_1 T}{T_1}$$

(*v* = Luftvolum; *T*₁ = Meßtemperatur absol.) ein, so erhält man die Gleichung

$$p = \frac{R T_1}{M} \cdot \frac{g}{v_1}$$

$$\text{d. i. F.} = 0\cdot09048 \frac{E}{C}$$

A	B	C	D	E	F
+30°	-60°	600 l	30 l/Stde.	0.033 mg	0.0000050 mm
+30°	-60°	509 „	40 „	0.027 „	0.0000048 „
+50°	-60°	600 „	50 „	0.031 mg	0.0000047 „
+40°	-60°	800 „	60 „	0.045 „	0.0000051 „
+25°	-60°	480 „	80 „	0.025 „	0.0000047 „

Für die Zuverlässigkeit der gefundenen Zahlen sprechen das übereinstimmende Ergebnis von Wägung und Kolorimetrie bei der Quecksilberbestimmung und die Konstanz der Tensionszahlen bei stark wechselnden Luftströmungsgeschwindigkeiten. Die von uns gefundenen Tensionswerte sind bei -20° schon wesentlich, bei -60° um fast zwei Zehnerpotenzen höher als die bisher im Schrifttum aufgeführten oder nach den angegebenen Tensionsgleichungen zu errechnenden. Zu berücksichtigen ist, daß das Quecksilber bei -60° fest ist; sein Sättigungsdruck müßte also eigentlich noch niedriger sein, als er aus den für die unterkühlte flüssige Form geltenden Dampfdruckformeln zu berechnen ist. Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung unserer und der anderen Tensionszahlen; an letzter Stelle sind die nach der Nernst'schen Näherungsformel berechneten¹¹ Zahlen angeführt.

	+10°	0°	-20°	-60°
Unsere Werte:	5.50 (-4) mm	1.79 (-4) mm	3.3 (-5) mm	4.9 (-6) mm
Berechnet n. Hertz (4) ..	5.10 (-4) „	1.94 (-4) „	2.2 (-5) „	8.5 (-8) „
„ „ Knudsen (6)	4.85 (-4) „	1.84 (-4) „	2.1 (-5) „	8.1 (-8) „
„ „ Menzies (9)	5.27 (-4) „	2.04 (-4) „	2.4 (-5) „	9.8 (-8) „
„ „ van Laar (8)	5.70 (-4) „	2.22 (-4) „	2.7 (-5) „	1.2 (-7) „
„ „ d. Nernst'sch.				
„ Näher.-Formel	5.94 (-4) „	2.34 (-4) „	2.9 (-5) „	1.4 (-7) „

Auch die auf Umwegen experimentell bestimmten Tensionen für die tiefsten Temperaturen (Volmer und Estermann (13) -20° 2.1(-5) mm, -64° 4.1(-8) mm; Poindexter (12) -20.5° 1.8(-5) mm, -63.7° 1.6(-8) mm) weichen von unseren Zahlen in ähnlicher Weise ab.

Anhangsweise haben wir noch einige Messungen der 0°-Tensionen von Quecksilber(II)-Chlorid, -Jodid, -Oxyd und -Sulfid vorgenommen¹². Versuchsordnung entsprechend der oben beschriebenen. Präparate „puriss. Merck“; HgS aus reinstem HgCl₂ durch Fällen mit H₂S. Es wurden je zwei Versuche mit demselben Präparat ausgeführt, das für den zweiten im „Übersättigungsgefäß“ blieb; Tensionsunterschiede ergaben sich dabei nicht. Die Kondensate enthielten augenscheinlich kein Queck-

¹¹ Aus den Tensionen 82.08 mm für 253.87°; 586.76 mm für 342.61°; 2624.3 mm für 434.33° (Menzies [9]) berechnet:

$$\log p = -\frac{2997.3}{T} + 1.75 \log T - 0.00093818 T + 3.3320.$$

¹² Die vorhandenen Angaben beziehen sich nur auf höhere Temperaturen. K. Stelzner und G. Niederschulte (Verh. d. D. Physik. Ges. 7, 1905, S. 159) fanden für 100° bei HgCl₂ 0.1 mm (60° 3.0(-3) mm), HgJ₂ 2.3(-2) mm, HgBr₂ 9.0(-2) mm, HgCl 8.9(-2) mm; J. Rinse (Rec. trav. chim. Pays-Bas 47, 1928, S. 28 und 33) bei HgS für 333° 1.1 mm, für 651° 2385 mm, bei HgJ₂ für 130° 0.2 mm, für 347° 684 mm.

silber, sondern bestanden aus den Ausgangsstoffen. Die nachstehende, der obigen Tabelle entsprechende Zusammenstellung gibt unter *E* die Menge des in der sublimierten Verbindung enthaltenen Quecksilbers. *F*, die daraus wie oben berechnete Quecksilbertension, ist zugleich die Tension der betreffenden Verbindung, wobei vorausgesetzt ist, daß der Dampf aus einfachen Molekülen besteht.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>		<i>E</i>	<i>F</i>
HgCl₂	+50°	0°	1200 l	40 l/Stde.		0·0145 mg*	0·0000011 mm
	+50°	0°	751 „	60 „		0·0091 „ *	0·0000011 „
HgJ₂	+50°	0°	1125 l	40 l/Stde.		0·0043 mg*	0·00000035 mm
	+50°	0°	956 „	60 „		0·0036 „ *	0·00000034 „
HgO	+50°	0°	1446 l	50 l/Stde.	0·064 mg	0·0649 mg*	0·0000040 mm
	+50°	0°	1239 „	60 „	0·057 „	0·0570 „ *	0·0000042 „
HgS	+50°	0°	1354 l	60 l/Stde.	nicht nachweisbar ¹³	—	—
	+70°	0°	2010 „	60 „	eben qualitativ nachweisbar ¹⁴	—	—

Die Flüchtigkeit nimmt also in der Folge HgO — HgCl₂ — HgJ₂ — HgS ab. Bei den drei ersten ist sie noch so groß, daß die Dämpfe, sofern sie sich physiologisch ähnlich verhalten wie Quecksilberdampf gleicher Konzentration, bei langer Einwirkung die Gesundheit schädigen können (was für Sublimat wiederholt nachgewiesen ist). Das Sulfid hat einen zu kleinen Dampfdruck, als daß es bei Zimmertemperatur Gesundheitsstörungen befürchten ließe. In diese Form muß man Quecksilberdampf zu verwandeln suchen, wenn man ihn unschädlich machen will.

Wir danken der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und Fräulein Hertha Rothermel für ihre Hilfe bei den Analysen.

Literaturverzeichnis.

1. A. C. Egerton, *Phil. Mag.* 33, 1917, S. 39.
2. F. Haber und F. Kerschbaum, *Z. Elektrochem.* 20, 1914, S. 296.
3. E. B. Hagen, *Ann. Physik* 16, 1832, S. 610.
4. H. Hertz, *Ann. Physik* 17, 1832, S. 193.
5. C. F. Hill, *Physical Rev.* 18, 1921, S. 113.
6. M. Knudsen, *Ann. Physik* 29, 1909, S. 179.
7. M. Knudsen, *Ann. Physik* 32, 1910, S. 809.
8. J. J. van Laar, *Z. ang. Chemie* 171, 1923, S. 72.
9. A. W. C. Menzies, *Z. physikal. Chem.* 130, 1927, S. 90.
10. E. W. Morley, *Z. physikal. Chem.* 49, 1904, S. 100.
11. L. Pfaundler, *Ann. Physik* 63, 1897, S. 36.
12. F. E. Poindexter, *Physical Rev.* 26, 1925, S. 859.
13. M. Volmer und J. Estermann, *Ztschr. Physik* 7, 1921, S. 1.

¹³ Grenze der Nachweisbarkeit: etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mg Hg.

¹⁴ Unter 10^{-5} mg Hg.