

297. K. H. Geib und P. Harteck: Festes Quecksilberhydrid.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 26. August 1932.)

Zusammenfassung: Durch Einwirkung von H-Atomen auf Hg-Dampf bei tiefen Temperaturen entsteht ein Reaktionsprodukt, welches bis zu 70 % HgH (und 30 % Hg) enthält.

Nach den banden-spektroskopischen Untersuchungen von Hulthén¹⁾ beträgt die Dissoziationswärme des HgH-Moleküls im Gas 0.37 ± 0.01 Volt = 8500 ± 200 cal. Mit Hilfe des Nernstschen Theorems läßt sich das Gleichgewicht zwischen Hg-Dampf und H-Atomen berechnen:

$$\log \frac{[\text{Hg}][\text{H}]}{[\text{HgH}]} = -\frac{8500}{4.57 T} + 1.5 \log T - \frac{1}{4.57 T} \int_0^T \frac{E_{\nu}}{T^2} dT + \Sigma i + \Sigma g.$$

Das dritte Glied auf der rechten Seite kann vernachlässigt werden, da der Schwingungsfreiheitsgrad vom HgH ($\beta_{\nu} = 1880$) bei den uns interessierenden Temperaturen (200–300° absol.) noch nicht angeregt ist. Σi ist die Summe der chemischen Konstanten, Σg die der Quanten-Gewichte²⁾. Die Rechnung ergibt, daß bei einem H-Atom-Partialdruck von 10^{-4} Atm. = 0.076 mm, bei 300° absol. das Gleichgewicht auf der Seite des Hg liegt ($\lg [\text{Hg}]/[\text{HgH}] = 0.8$). Bei 200° absol. liegt es jedoch schon fast ganz auf der HgH-Seite ($\lg [\text{Hg}]/[\text{HgH}] = -2.55$). Die soeben ausgeführte Rechnung ließ es aussichtsreich erscheinen, das als Bandenträger bekannte HgH auszufrieren und so in festem Zustande herzustellen^{3–5)}. Zu diesem Zwecke wurden Wasserstoffatome und durch ein Vakuum-Mantelrohr Hg-Dampf in einem Wasserstoffstrom als Trägergas bei der Temperatur der flüssigen Luft zusammengebracht. Um ein Auskondensieren des Hg-Dampfes im Vakuum-Mantelrohr zu verhindern, war dieses innen mit einer Heizspirale versehen. Die Apparatur war sonst die gleiche, wie die in der anschließenden Arbeit beschriebene⁶⁾. Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß betrug annähernd 0.5 mm. Die H-Atome wurden in großem Überschuß gegen Hg-Dampf zugesetzt. Das Trägergas des Hg-Dampfes hatte beim Verlassen des Vakuum-Mantelrohres etwa eine Temperatur von 100°. Die Hg-Atome gelangten durch Diffusion in Temperatur-Gebiete, bei denen sie praktisch keinen Dampfdruck besitzen; da sie jedoch zur Kondensation auch zunächst Dreierstöße benötigen, so kann die HgH-Bildung mit der Kondensation konkurrieren und sie sogar bei entsprechender H-Atom-Konzentration übertreffen.

Die Versuche liefen etwa 1 Stde., wobei sich ein schwarzes Reaktionsprodukt gleichmäßig an der Gefäßwand absetzte. Dann wurde die flüssige Luft vom Reaktionsgefäß gegen ein Kohlensäure-Bad vertauscht. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das HgH vollständig unter Abgabe von H₂. Der

¹⁾ B. Hulthén, Ztschr. Physik **32**, 32 [1925] und Landolt-Börnstein (H. Sponer).

²⁾ Über die Berechnung vergl. A. Eucken, Physikal. Ztschr. **30**, 818 [1929], und H. Ulich, Chem. Thermodynam., S. 201 ff.

³⁾ Wegen der Darstellung von Metallhydriden an den Oberflächen von Metallen durch H-Atome vergl. E. Pietsch u. F. Seufferling, Naturwiss. **19**, 574 [1931]; ferner

⁴⁾ A. Klemenc u. F. Patat, Ztschr. physikal. Chem. **188**, 65 [1931].

⁵⁾ G. Schultze u. E. Müller, Ztschr. physikal. Chem. (B) **6**, 267 [1929].

⁶⁾ K. H. Geib u. P. Harteck, B. **65**, 1551 [1932].

Wasserstoff wurde volumetrisch bestimmt und das Quecksilber gewogen. Hieraus läßt sich der HgH-Gehalt des Reaktionsproduktes errechnen. Die Zersetzung des HgH begann bei -125^0 und war bei -100^0 beendet. Versuche mit Hg-Dampf und nicht aktiviertem Wasserstoff gaben gar keinen Effekt, so daß Adsorption von H_2 an Hg-Staub nicht in Betracht kommt.

Eine Reihe von Versuchen wurden mit verschiedenen weiten Reaktionsgefäßen unternommen (30 mm, 50 mm, 70 mm). In der Tabelle sind die gefundenen HgH-Konzentrationen des Reaktionsproduktes angegeben. Man sieht, daß mit zunehmender Rohrweite der Prozentgehalt an Quecksilberhydrid zunimmt. Da eine teilweise Kondensation des Hg-Dampfes nicht zu vermeiden sein dürfte, wird man wohl nicht weit über 70% HgH vordringen können. Daß im weiten Gefäß das Reaktionsprodukt höherprozentig an HgH ist, spricht für eine homogene Bildung in der Gasphase. Weitere Versuche sollen aufgeführt werden.

Tabelle.

	Weite d. Reaktionsgefäßes mm	Versuchsdauer Min.	Das Reaktionsprodukt		
			zerfiel in Millimole Hg	H_2	enthielt % HgH
1	50	90	4.63	0.82	35
2	50	60	0.39	0.065	33.5
3	50	60	1.05	0.175	33.5
4	50	25	0.41	0.110	53.5
5	50	60	1.10	0.190	35
6	30	45	0.20	0.040	40
7	50	50	0.60	0.166	55
8	50	90	1.07	0.315	59
9	50	60	0.77	0.245	63.5
10	70	60	1.19	0.43	72.3

Dem einen von uns (K. H. Geib) wurde die Arbeit durch ein Notgemeinschafts-Stipendium ermöglicht.

298. K. H. Geib und P. Hardeck: Eine neue Form von H_2O_2 .

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 26. August 1932.)

Zusammenfassung: Bei der Einwirkung von H-Atomen auf O_2 bei tiefen Temperaturen entsteht ein Produkt, in dem das Atomverhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff 1 : 1 ist. Unter teilweiser Zersetzung wandelt es sich bei -115^0 in normales Wasserstoff-superoxyd um. Das Reaktionsprodukt wird als eine neue Form von H_2O_2 angesehen.

Wasserstoffsuperoxyd entsteht bei einer Anzahl von Darstellungsmethoden durch Einwirkung von H-Atomen auf molekularen Sauerstoff. So erhält man H_2O_2 a) durch kathodische Reduktion von O_2 ¹⁾, b) bei stiller Entladung durch Knallgas (97% H_2 , 3% O_2) in einem Bade von flüssiger Luft, c) durch Einwirkung photochemisch erzeugter H-Atome auf O_2 ³⁾,

¹⁾ M. Traube, Ber. Preuss. Akad. Wiss. 1887, 1041.

²⁾ F. Fischer u. M. Wolf, B. 44, 2956 [1911].

³⁾ vergl. z. B. Literatur-Angabe bei W. Frankenburg u. H. Klinkhardt, Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 421 [1932].