

Abschließend kann — abgesehen von allen Detail-Fragen — noch einmal festgestellt werden, daß beim Übergang vom kurzwelligen zum längerwelligen UV eine sprunghafte Änderung des Inaktivierungsmechanismus für Coli-Bakterien eintritt, die sich mit Hilfe verschiedener Kriterien eindeutig nachweisen läßt. Es erscheint uns bemerkenswert, daß sich hier vielleicht besonders deutlich die langwellige Grenze

einer quantenhaften Absorption in der un stetigen Änderung biologischer Prozesse unmittelbar ausdrückt.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für vielseitige Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Heinz Pichl für sorgfältige technische Assistenz und Herstellung der Abbildungen.

²⁵ Anm. b. d. Korr.:

Inzwischen wurden auf Veranlassung der Autoren von H. Pichl Absorptionsmessungen an Coli-Bakterien und Nucleinsäuren mit verbesserter Methodik durchgeführt (unveröffentlichte Diplom-Arbeit). Dabei wurde die Streuung durch Verwendung einer Ulbrichtschen Kugel eliminiert. Im längerwelligen Bereich ergab sich die echte Absorption der Bakterien dabei als geringer als in Abb. 6 dargestellt. Dadurch ändert sich die in Abb. 7 wiedergegebene Quantenausbeute für Bakterien-Absorption wie

folgt:

$m\mu$	η
302	$3,0 \cdot 10^{-7}$
313	$1,9 \cdot 10^{-8}$
334	$2,4 \cdot 10^{-9}$
366	$1,0 \cdot 10^{-9}$

Der charakteristische Verlauf der η -Kurve in Abb. 7 und die daraus gezogenen Folgerungen bleiben hierdurch im wesentlichen unverändert.

NOTIZEN

Über die Hydrolyse des Quecksilber(II)-chlorids (Über Quecksilberhalogenide VI) ¹

Von Klaus Damm und Armin Weiss

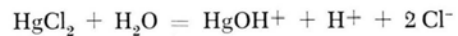
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **10** b, 534—535 [1955]; eingeg. am 5. Juli 1955)

Über die Hydrolyse des Quecksilber(II)-chlorids in wässrigen Lösungen und die in den Lösungen vorliegenden Ionen liegen eine größere Anzahl von Untersuchungen vor². Von diesen Deutungsversuchen galt bisher das im wesentlichen von Luther³ aufgestellte Schema als am wahrscheinlichsten. Danach enthält eine gesättigte Lösung von HgCl_2 bei 25°C neben undissoziierten HgCl_2 -Molekeln ($0,26 \text{ Mol/l}$) $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mole/l HgCl}^+$, $3,3 \cdot 10^{-4}$

Mole/l H^+ , $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mole/l Cl}^-$, $1 \cdot 10^{-8} \text{ Mole/l Hg}^{++}$ und $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ Mole/l HgCl}_4^{--}$.

Eigene Untersuchungen des p_{H} -Wertes und der Leitfähigkeit ergaben jedoch, daß die nach Luther errechneten p_{H} -Werte zu hoch, die Leitfähigkeiten zu niedrig sind. Die Deutung der Versuchsergebnisse weist darauf hin, daß die Hydrolyse nach dem Schema



verläuft. Die Ionen HgOH^+ und Cl^- stehen nach



in einem Gleichgewicht, das weitgehend nach links verschoben ist.

In der wässrigen Lösung liegen die Ionen HgOH^+ , HgCl^+ , Cl^- , HgCl_3^- , HgCl_4^{--} und H^+ neben undissoziierten HgCl_2 -Molekeln vor. Die Ionen HgCl_3^- stehen mit $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{--}$ im Gleichgewicht. In der gesättigten HgCl_2 -Lösung ist die Menge der $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{--}$ -Ionen allerdings noch zu vernachlässigen.

Als Gleichgewichts-Konstante ergaben sich für die verschiedenen Ionen:

$$\begin{aligned} [\text{HgOH}^+] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{HgCl}_2]^{-1} &= 4,0 \cdot 10^{-13}, \\ [\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{HgCl}_3^-]^{-1} &= 0,27, \\ [\text{HgCl}_2] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{HgCl}_4^{--}]^{-1} &= 9,3 \cdot 10^{-3}, \\ [\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{HgCl}_2]^{-1} &= 4,0 \cdot 10^{-14}, \\ [\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{HgCl}^+]^{-1} &= 1,6 \cdot 10^{-7}, \\ [\text{HgCl}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{HgOH}^+]^{-1} \cdot [\text{Cl}^-]^{-1} &= 6,0 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

Zur Errechnung der Gleichgewichts-Konstanten waren außer den Leitfähigkeitsmessungen und p_{H} -Messungen in HgCl_2 -Lösungen entsprechende Untersuchungen an den Chloroquecksilber(II)-säuren $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ und H_2HgCl_4 und an den Natriumchloromercuraten(II) $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ und

¹ A. Weiss, G. Nagorsen u. A. Weiss, Z. Naturforschg. **9** b, 327 [1954].

² Miahle, Ann. Chim. Phys. [3] **75**, 177 [1842]; Wackenroder, Wied. Ann. **41**, 317; M. LeBlanc, u. A. A. Noyes, Z. physik. Chem. **6**, 389 [1890]; E. Beckmann, **6**, 460 [1890]; H. Ley, **30**, 193 [1899]; R. Luther, **36**, 402 [1091]; H. Morse, **41**, 709 [1902]; E. Richards u. W. Archibald, **40**, 385 [1902]; M. S. Sherill, **43**, 705 [1903]; R. Luther, **47**, 107 [1904]; J. Sand u. F. Breest, **59**, 428 [1907]; B. H. Buttler u. J. T. Hewitt, J. chem. Soc. [London] **93**, 1405 [1908]; C. Drucker, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **18**, 236 [1912]; W. Herz u. W. Paul, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 431 [1913]; R. C. Crymble, J. chem. Soc. [London] **105**, 658 [1914]; J. Kendall u. K. P. Monroe, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1790 [1917]; N. A. Yajnick u. Ram Lai Uberoy, **46**, 802 [1924]; A. Garrett u. A. Hirschler, **60**, 299 [1938]; H. Thomas, **61**, 920 [1939]; A. Garrett, **61**, 2744 [1939]; G. Ellendt u. K. Cruse, Z. physik. Chem. **201**, 130 [1952].

³ R. Luther, Z. physik. Chem. **47**, 107 [1904].



$\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{OH}$ herangezogen worden. Die Übereinstimmung unserer Gleichgewichts-Konstanten mit denen von Sillen⁵ aus EMK-Messungen an Lösungen, welche 0,01 Mol/l Hg^{2+} und 0,5 Mol/l ClO_4^- neben wechselnden Mengen Cl^- enthielten, ist durchaus befriedigend.

Die Existenz von HgOH^+ -Ionen wird durch Elektrolyseversuche gesättigter HgCl_2 -Lösungen gestützt. An der Kathode scheidet sich zu Beginn der Elektrolyse neben Hg und Hg_2Cl_2 weißes, licht-empfindliches, chlorfreies, amorphes $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ ab, welches sich beim Trocknen sofort schwarz färbt unter Zersetzung zu HgO und Hg .

Ein direkter Nachweis der HgOH^+ -Ionen läßt sich durch Ausfällung des HgOH^+ -Reineckates $\text{HgOH} \cdot [\text{Cr}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{NH}_3)_2]$ aus einer wässrigen HgCl_2 -Lösung mit $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ erbringen. Das Hydroxomercuryl-Reineckat $\text{HgOH} \cdot [\text{Cr}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{NH}_3)_2]$ fällt aus wässrigen HgCl_2 -Lösungen bei p_{H^+} -Werten von 3,0—4,5, wenn man nur etwa $1/5$ — $1/4$ der stöchiometrisch zur quantitativen Ausfällung des gesamten Quecksilbers als neutrales Reineckat $\text{Hg} \cdot [\text{Cr}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{NH}_3)_2]$ erforderlichen Menge an $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ zugibt. Das Hydroxomercuryl-Reineckat läßt sich durch überschüssiges $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ in das neutrale Quecksilber(II)-Reineckat überführen.

Die chemischen Analysen ergaben für das Hydroxomercuryl-Reineckat einen Cr_2O_3 -Gehalt von 14,7—15,6% (theoret. 14,18%), für das neutrale Quecksilber(II)-Reineckat 18,19% (theoret. 18,16%). Der etwas zu hohe Cr_2O_3 -Gehalt des Hydroxomercuryl-Reineckates muß auf eine Verunreinigung des Präparates mit Quecksilber(II)-Reineckat zurückgeführt werden. In den Elektronenmikroskop-Bildern des Hydroxomercuryl-Reineckates waren nämlich neben den mehr plättchen-förmigen Kristallen dieser Verbindung vereinzelt Kristalle des stäbchen-förmigen $\text{Hg}(\text{II})$ -Reineckates zu beobachten. Auch in den Röntgendiagrammen des HgOH -Reineckates waren ganz schwach die stärksten Interferenzen des $\text{Hg}(\text{II})$ -Reineckates zu beobachten. Die HgOH -Reineckat-Niederschläge enthielten nur Spuren von Cl .

Die größere Beständigkeit der Gruppierung — HgOH gegenüber der Gruppierung — HgCl geht auch aus den Anionenaustausch-Versuchen an Mercarbidchlorid und Mercarbidhydroxyd hervor⁴.

⁵ L. G. Sillen, Svensk. Kem. Tidskr. 58, 52 [1946]; L. G. Sillen u. G. Infeldt, 58, 61 [1946]; A. Jonsson, I. Quarfort u. L. G. Sillen, Acta chem. Scand. 1, 479 [1947]; L. G. Sillen, 1, 473 [1947]; B. Lindgreen, A. Jonsson u. L. G. Sillen, 1, 479 [1947]; P. Bethge, I. Jonevall-Westö u. L. G. Sillen, 2, 828 [1948]; L. G. Sillen, 3, 539 [1949]; S. Hietanen u. L. G. Sillen, 6, 747 [1952].

⁴ A. Weiss u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann danken wir für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung. Herrn cand. chem. A. Künschner sind wir für die Mitarbeit bei einigen Versuchen zur Darstellung des HgOH -Reineckates zu Dank verpflichtet.

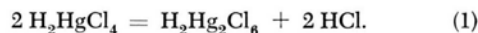
Zur Kenntnis der Chloroquecksilber(II)-säuren (Über Quecksilberhalogenide VII)¹

Von Klaus Damm und Armin Weiss

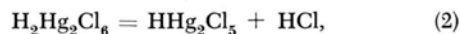
Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 10 b, 535—537 [1955]; eingeg. am 5. Juli 1955)

Die Chloroquecksilber(II)-säuren H_2HgCl_4 , HHgCl_3 , HHg_2Cl_5 sind schon lange bekannt². Sie bilden sich beim Einleiten von HCl in wässrige HgCl_2 -Lösungen. Beim Sättigen mit HCl scheidet sich dabei die Säure H_2HgCl_4 in nadeligen, wasserhaltigen Kristallen ab, die an der Luft unter Abgabe von HCl in die Säure $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ übergeht nach dem Schema



Die Säure $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ zerfällt unter weiterer HCl -Abgabe zu HgCl_2 und HCl . Bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure kristallisiert dagegen zunächst die Säure HHg_2Cl_5 nach



welche sich wiederum unter HCl -Abgabe zu HgCl_2 zersetzt.

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen der Verbindung $\text{H}_2\text{HgCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erwiesen, daß diese Säure monoklin kristallisiert. Die Zelldimensionen betragen $a = 24,7 \text{ \AA}$, $b = 4,16 \text{ \AA}$, $c = 51,2 \text{ \AA}$ und $\beta = 101^\circ$. Die Dimensionen der Elementarzelle erinnern an das Kaliumsalz dieser Säure³ mit $a = 8,27 \text{ \AA}$ ($a_{\text{H}_2\text{HgCl}_4} = 3,0 \cdot 8,2,3 \text{ \AA}$), $b = 11,63 \text{ \AA}$ ($c_{\text{H}_2\text{HgCl}_4} = 4,5 \cdot 11,3,7 \text{ \AA}$) und $c = 8,89 \text{ \AA}$ ($b_{\text{H}_2\text{HgCl}_4} = 0,5 \cdot 8,9,0 \text{ \AA}$). Die Intensitäts-Verhältnisse in den Weissenbergaufnahmen legen den Schluß nahe, daß die große Elementarzelle der Säure $\text{H}_2\text{HgCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ durch eine Überstruktur bedingt ist. Danach erscheint für das 3-Hydrat in Analogie zu $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Formulierung $(\text{H}_3\text{O})_2 \cdot \text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sinnvoll.

Infolge des hohen HCl -Druckes über den kristallisierten Säuren mußten die Präparate zu den Röntgenaufnahmen in Quarzkapillaren eingeschmolzen werden. Andere Gläser wurden durch die starke Säure angegriffen.

Beim Übergang der Säure $(\text{H}_3\text{O})_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nach Gl. (1) bleiben die Einkristalle erhalten. Die Identitätsperiode in der Nadelachse (4,16 \AA) bleibt gleichfalls unverändert. Auch die Säure HHg_2Cl_5 besitzt in der Nadelachse eine ähnliche Identitätsperiode von 4,23 \AA .

Eine Gitterkonstante von 4,0—4,4 \AA oder ein ganzzahliges Vielfaches davon tritt bei fast allen bisher untersuchten

¹ K. Damm u. A. Weiss, Z. Naturforsch. 10 b, 534 [1955].

² J. Davy, Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. 361 [1822]; Boullay, Ann. Chim. Phys. 34, 243 [1827]; A. Ditte, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 91, 987 [1880]; 92, 354 [1881]; G. Neumann, Mh. Chem. 10, 236 [1889]; Ber. Wien. Acad. 98, 227 [1889].

³ C. H. MacGillavry, J. de Wilde u. J. M. Bijvoet, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrograph. Abt. A, 100, 212 [1938].

ten Chloromercuraten(II) auf. Sie wird bedingt durch das allgemeine Bauprinzip dieser Verbindungen, nach dem jedes Quecksilberatom von zwei näheren und vier fernerer Chloratomen so umgeben ist, daß jeweils verzerrte Oktaeder entstehen (Abb. 1 f). Diese Oktaeder können zu Einfachketten, Doppelketten, Bändern, Schichten oder 3-dimensionalen Gerüsten kondensiert sein. Die Abb. 1 gibt

In den verdünnten wäßrigen Lösungen der Chloro-quecksilber(II)-säuren liegen im wesentlichen HgCl_3^- -Ionen vor. Die Verbindung H_2HgCl_4 bildet bei Konzentrationen über 0,2 Mol/l wahrscheinlich auch HgCl_4^{2-} -Ionen.

Nach der Titrationskurve verhält sich die Säure $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ in verdünnten Lösungen wie eine starke Säure.

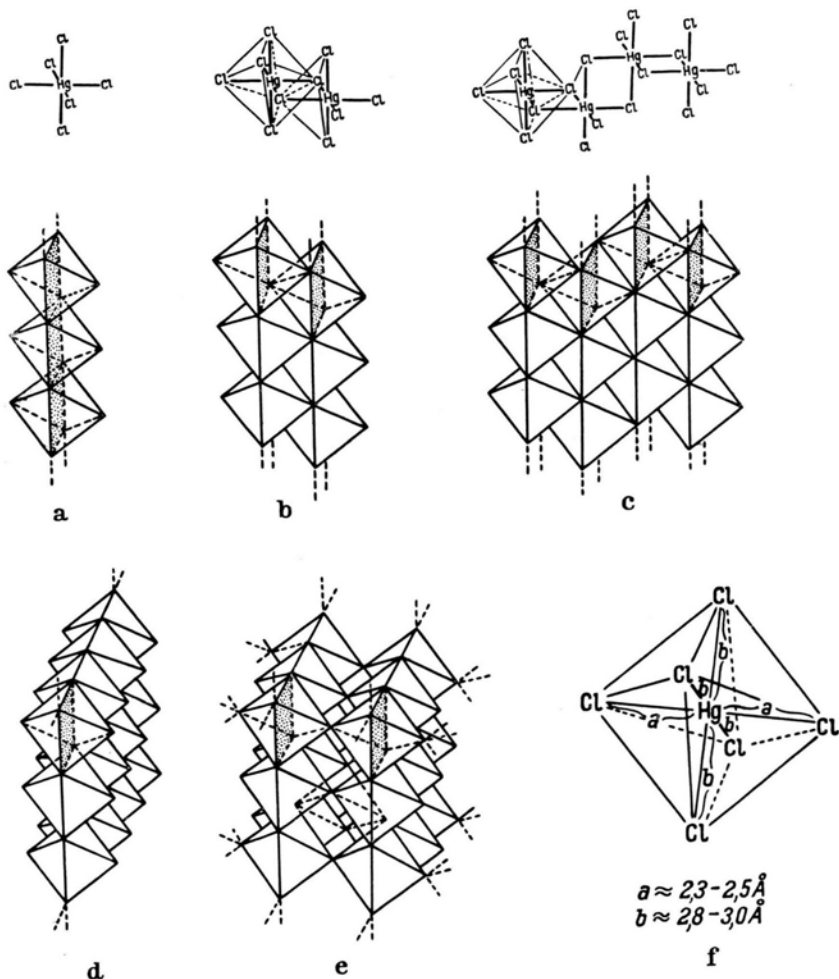


Abb. 1. Allgemeines Bauprinzip der Chloromercurate(II) und Chloro-quecksilber(II)-säuren.

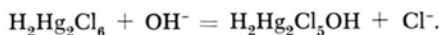
a) Einfachkette $[\text{HgCl}_4^{2-}]_n^3$. Nach ³ sind im K_2HgCl_4 die Oktaeder auch in der Kettenrichtung verzerrt, so daß Hg_2Cl_6 -Baugruppen angedeutet sind. b) Doppelkette $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}]_n^5$. c) Band $[\text{Hg}_2\text{Cl}_5^-]_n$. d) Schicht $[\text{HgCl}_3^-]_n^6$. e) 3-dimensionales Gerüst. $[\text{HgCl}_2]_n^7$. Im HgCl_2 sind die Oktaeder besonders stark verzerrt, so daß das allgemeine Bauprinzip nicht ohne weiteres ersichtlich ist. f) Schema eines einzelnen Oktaeders. 2 Hg-Cl-Abstände 2,2–2,5 Å, 4 Hg-Cl-Abstände 2,8–3,4 Å.

einen schematischen Überblick über die wichtigen Bautypen. Die Art des beständigsten Kondensationstypes wird jeweils durch die Größe und Ladung der Kationen bestimmt.

⁵ A. Weiss u. K. Damm, Z. Naturforschg. **9 b**, 82 [1954].

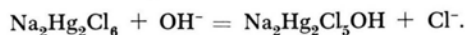
⁶ E. J. Harmsen, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrograph., Abt. A **100**, 208 [1938].

In konzentrierten Lösungen (ca. 2-m.) sinkt der p_{H} -Wert bei Laugenzugabe zunächst ab. Dieser Abnahme des p_{H} -Wertes entspricht die Reaktion



Die Säure $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{OH}$ ist anscheinend eine stärkere Säure als $\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$. Die Bildung dieser Säure in konzentrierten Lösungen verläuft analog der Bildung des Na-

triumsalses ⁴ in konzentrierten Lösungen von $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ bei Zusatz von Lauge nach



Versuche, die Wasserstoffatome der Chloroquecksilber(II)-säuren mit Diazomethan durch Methylgruppen zu ersetzen, schlugen fehl.

Beim Erhitzen von HgCl_2 mit Äthylchlorid unter Druck bilden sich allerdings nadelige Kristalle der Zusammensetzung $\text{HgCl}_2 \cdot x \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Diese Kristalle zersetzen sich jedoch unter normalem Druck sofort zu HgCl_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

⁴ K. Damm u. A. Weiss, Z. Naturforschg. **10** b, 534 [1955].

⁷ H. Braekken, L. Harang, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrograph., Abt. A, **68**, 132 [1928]; H. Braekken, W. Scholten, **89**, 448 [1934]; G. Godenic, Archiv Kemijä **22**, 14 [1950].

Zur Kenntnis des Natriumhydroxochloromercurats(II) $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{OH}$ (Über Quecksilberhalogenide VIII) ¹

Von Armin Weiss und Klaus Damm

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **10** b, 537 [1955]; eingeg. am 5. Juli 1955)

Bei der Untersuchung des Dreistoff-Systems HgCl_2 - NaOH - H_2O hatten wir ein basisches Chloromercurat(II) der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Hg}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$ beobachtet ². Die präparative Darstellung dieser Verbindung erfolgt am einfachsten durch langsames Zutropfen von 4,5 ml 30-proz. Natronlauge zu einer Lösung von 27,7 g HgCl_2 und 5,8 g NaCl in 8,5–10 ml Wasser. Nach jedem Laugen-zusatz muß so lange gewartet werden, bis das zunächst ausgeschiedene Quecksilberoxyd wieder gelöst ist. Die Temperatur soll während der Reaktion 15° C nicht übersteigen, da sonst Quecksilber(II)-oxychloride entstehen.

Die Verbindung läßt sich aus konzentrierten Lösungen von $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ umkristallisieren. Sie bildet farblose, watteartige, z. T. mehrere Zentimeter lange, gut biegsame Fasern. Durch Wasser und wasser-haltige organische Lösungsmittel wird sie zu rotem $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ zersetzt.

Die Dichte beträgt etwa 3,1₇. Die Dichtebestimmung erfolgte pyknometrisch unter Tetrachlorkohlenstoff. Sie gelang nicht mit großer Genauigkeit, da keine Flüssigkeit aufgefunden werden konnte, unter der bei längerem Stehen keine Zersetzung eintrat oder in der die Verbindung völlig unlöslich war. Auch bei dem unter Tetrachlorkohlenstoff aufbewahrten Präparat konnten nach 24 Stdn. im Röntgenbild neben den Interferenzen des basischen Chloromercurats(II) die Interferenzen von HgO und HgCl_2 beobachtet werden. Es wurde daher Wert darauf gelegt, die Dichtebestimmung möglichst rasch auszuführen.

¹ VII. Mitt.: K. Damm u. A. Weiss, Z. Naturforschg. **10** b, 535 [1955].

² A. Weiss u. K. Damm, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

	Die Analyse ergab:		Für $\text{Na}_4\text{Hg}_4\text{Cl}_{10}\text{O}$ errechnen sich:		Für $\text{Na}_4\text{Hg}_4\text{Cl}_{10}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ errechnen sich:	
	%		%		%	
Na	7,4	7,29	7,4	7,18		
Hg	62,4	63,4	62,4	62,4		
Cl	27,7	28,1	27,7	27,7		

Die Gewichtsprozentbeziehen sich auf die über P_4O_{10} getrocknete Einwaage. Die Analysendaten ließen keine sichere Entscheidung zu, ob eine wasser-haltige oder wasser-freie Verbindung vorliegt.

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen um [010] (= Faserachse) ergaben eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 11,1_1 \text{ \AA}$; $b = 3,7_6 \text{ \AA}$; $c = 18,1_5 \text{ \AA}$. Da (00l)- und (0kl)-Interferenzen nur mit $l = 2n$ auftraten, stehen die beiden Raumgruppen D_{2h}^5 — $Pmna$ und C_{2v}^4 — $Pmac$ zur Auswahl. Mit der experimentell sicher etwas zu hoch bestimmten Dichte (die additiv errechnete Dichte ist größer als die experimentell gefundene Dichte; das in geringem Maße zersetzte Präparat sollte daher zu hohe Werte ergeben haben!) errechnen sich 1,1₆ Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da in den Raumgruppen D_{2h}^5 und C_{2v}^4 nur 8-, 4- und 2-zählige Punktlagen zur Verfügung stehen, sollte die Formeleinheit mindestens zwei gleichwertige O-Atome enthalten. Dies spricht dafür, daß die Verbindung wasser-haltig ist, und läßt in Verbindung mit der Bildung aus $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_6$ und NaOH die Formel $\text{Na}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{OH}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle wahrscheinlich werden.

Die Identitätsperiode in der Faserrichtung ist mit 3,8 Å etwas kleiner als bei den reinen Chloromercuraten(II) und den Chloroquecksilber(II)-säuren mit 4,0–4,4 Å. Diese Verkürzung der Achse erscheint beim gleichen Bauprinzip plausibel, da beim Eintritt der kleineren OH-Ionen an Stelle der größeren Cl-Atome in die Hg_2Cl_6 -Doppelketten der mittlere Hg-Hg-Abstand in der Kettenrichtung abnehmen muß. Die theoretisch zu erwartende Verdoppelung oder Vervierfachung der Identitätsperiode durch den Einbau von OH an Stelle von Cl wurde allerdings nicht beobachtet.

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann danken wir für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung.

Zur Kenntnis des Quecksilber(II)-oxychlorids $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{HgO}$ (Über Quecksilberhalogenide X) ¹

Von Armin Weiss, Günter Nagorsen und Alarich Weiss

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **10** b, 537–539 [1955]; eingeg. am 5. Juli 1955)

In der Literatur ist von verschiedenen Autoren das Quecksilber(II)-oxychlorid $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO}$ als eigelbe Verbindung beschrieben worden, während von anderen die Existenz dieser Verbindung bestritten wurde ².

¹ IX. Mitt.: A. Weiss u. K. Damm, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² Fußnote siehe Seite 538.

Bei unseren eigenen Versuchen erhielten wir diese Verbindung in einer wasser-haltigen Form, die wir zunächst als $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ formulieren wollen, als hellgelbes feinkristallines Präparat.

Für die *Darstellung* gibt man zu einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung von 1,8 Molen HgCl_2 teilweise und unter gutem Schütteln eine wässrige Suspension von 1 Mol frisch gefälltem, sorgfältig ausgewaschenem HgO in 200 ml H_2O . Nach 3—5 Min. langem Schütteln wird der hellgelbe Bodenkörper abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter Lichtausschluß getrocknet. Bei längerer Einwirkungsdauer der HgCl_2 -Lösung auf den Bodenkörper entsteht bei Raumtemperatur in geringem Maße das Trichlormercuryloxoniumchlorid $[(\text{ClHg})_3\text{O}]\text{Cl}$, welches nur schwierig durch Schlämmen abgetrennt werden kann. Beim Arbeiten bei erhöhter Temperatur zersetzt sich die Verbindung. Unter 40°C entsteht unter Grünfärbung ein Gemenge von $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ neben unzersetztem $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, über 40°C bildet sich unter Braun- oder Schwarzfärbung $\text{HgCl}_2 \cdot 4 \text{HgO}$. Makroskopisch gut sichtbare Kristallplättchen von $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhielten wir neben der rhombischen schwarzen Modifikation von $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ bei der Hydrolyse von HgCl_2 -Lösungen mit Erdalkali-hydrogencarbonat-Lösungen.

Mehrere Millimeter lange Säulen konnten wir erhalten durch die Hydrolyse konzentrierter HgCl_2 -Lösungen an Kationen-Austauschern, die als austauschfähig gebundene Kationen Mg^{2+} bzw. Ca^{2+} enthielten. Am besten bewährte sich dabei feingepulverter Batavit³. Der Batavit tauscht die in der HgCl_2 -Lösung vorhandenen H-Ionen gegen Mg-Ionen aus und führt zum Fortschreiten der Hydrolyse. Die Ausbildung von 3—4 Millimeter langen Kristallen dauerte etwa 18 Monate.

Die *Analysen* der Verbindung ergaben einen Hg-Gehalt von 85,6₃ bis 86,3₃% (theoret. 85,4₂% für $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) und einen Chlorgehalt von 7,6₃% (theoret. 7,55%). Sämtliche Präparate enthielten etwas Wasser, welches sich auch beim Trocknen über P_4O_{10} bei 25°C nicht entfernen ließ. Der Wassergehalt schwankte zwischen 0,58 und 1,72%, entsprechend 0,3—0,9 Molen $\text{H}_2\text{O}/\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO}$. Er war um so höher, je niedriger die Darstellungstemperatur des Präparates und je geringer die Konzentration der HgCl_2 -Lösung bei der Darstellung gewählt worden waren. Auf einen Gehalt an Wasser bis zu 0,3 Molen pro $\text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO}$, das über konzentrierter Schwefelsäure nicht entfernt wird, hatte bereits Millon⁴ hingewiesen. Andere Autoren haben dieses Wasser vernachlässigt. Wir halten es aber für wahrscheinlich, daß das Wasser, welches bei der Trocknung über P_4O_{10} nicht entfernt wird, in Form von Hydroxylgruppen gebunden ist. Dabei berücksichtigen wir auch den

² Grouvelle, Ann. Chim. Phys. [1] 17, 42 [1821]; Millon, Ann. Chim. Phys. [3] 18, 372 [1846]; Millon, J. prakt. Chem. 40, 23 [1847]; G. Andre, Ann. Chim. Phys. [6] 3, 119 [1884]; G. Andre, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 104, 431 [1887]; K. Thümmel, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 223, 919 [1885]; 227, 589 [1889]; H. Arctowski, Z. anorg. allg. Chem. 9, 186 [1895]; N. Tarugi, Gazz. chim. ital. 31, 313 [1901]; E. P. Schoch, Dissertation, Chicago 1903; J. S. van Nest, Dissertation, München 1909.

dem $\text{Hg}(\text{OH})_2$ entsprechenden Zerfall der Verbindung bei noch niedriger Temperatur. Als Grenzformel mit dem höchsten $\text{Hg}(\text{OH})_2$ -Gehalt ergibt sich die Formel $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{HgO}$. Die wasser-ärmeren Formen enthalten mehr HgO auf Kosten des $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

Die Verbindung ist in Wasser wenig löslich. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung scheidet sie sich wieder ab. Gibt man zur wässrigen Lösung geringe Mengen HCl , dann scheidet sich zuerst die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{HgO}$ ab. Später kristallisieren Verbindungen, die einen höheren Gehalt an HgCl_2 und einen geringeren Gehalt an H_2O aufweisen. Dies läßt sich gut mit unserer Annahme vereinen, daß das Wasser in der Verbindung als $\text{Hg}(\text{OH})_2$ gebunden ist. Es sind dann diese OH-Gruppen z. T. durch Cl ersetzbar. Die Röntgendiagramme dieser verschiedenen Präparate stimmen überein. Die Verbindung besitzt also eine merkliche *Phasenbreite*, die nach unseren bisherigen Versuchen bis zu den Grenzformen $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{HgO}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Hg}[(\text{OH})_{0,8}\text{Cl}_{1,2}] \cdot 2 \text{HgO}$ reicht. Die bisherigen Versuche ließen noch nicht entscheiden, ob die nicht mit Sicherheit bekannte Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ die obere Grenze im HgCl_2 -Gehalt dieser Phase darstellt.

Es ist darauf hinzuweisen, daß innerhalb der Grenzen dieser Phase die Zusammensetzung der Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ liegt, wenn man von dem Gehalt an OH-Gruppen oder Wasser absieht. Diese bekannte Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ besitzt aber andere Eigenschaften als unsere Phase und erinnert mehr an das stärker basische $\text{HgCl}_2 \cdot 4 \text{HgO}$.

Die *Dichte*-Bestimmung wurde pyknometrisch unter Toluol durchgeführt. Die Dichte ergab sich zu 7,9₈ g/cm³.

Pulver-Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigten, daß die Verbindung monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^1 - P2/m$ kristallisiert. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu $a = 6,77 + 0,01 \text{ \AA}$, $b = 6,94 + 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,26 + 0,01 \text{ \AA}$ und $\beta = 90,0^\circ$. Es führten jedoch nur einige sehr schwache, lediglich auf extrem überbelichteten Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen sichtbare Interferenzen ließen sich rhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 6,77 \text{ \AA}$, $b = 3,47 \text{ \AA}$ und $c = 4,13 \text{ \AA}$ indizieren und erfüllten die Bedingung: $h0l$ nur für $h = 2n$, $hk0$ nur für $h + k = 2n$, $0kl$ nur für $k = 2n$ und hkl nur für $h + k = 2n$.

Mit der Dichte von 7,98 errechnen sich für die monokline Elementarzelle 2 Formeleinheiten. Für die rhombische Pseudozelle ergäben sich 0,5 Formeleinheiten, also 2 Hg-Atome. Da die Auslöschung der Pseudozelle der Symmetrie C_{mmm} entspricht, sollten die beiden Hg-Atome in ihr die speziellen Punktlagen 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ besetzen.

Die Abweichung von der rhombischen Symmetrie und die Vergrößerung der Elementarzelle muß durch die Cl- und O-Atome bewirkt werden. Es treten jedoch so we-

³ A. Weiss u. U. Hofmann, Z. Naturforschg. 6b, 405 [1951].

⁴ Millon, Ann. Chim. Phys. [3] 18, 372 [1846]; J. prakt. Chem. 40, 23 [1847].

nige zusätzliche Interferenzen auf, daß eine sichere Festlegung der Cl-Atome und O-Atome bisher nicht gelang.

Daß die zusätzlichen, schwachen Interferenzen auf Umweganregung beruhen, erscheint unwahrscheinlich, da sie sowohl mit CuK α - als auch mit FeK α -Strahlung beobachtet werden konnten.

Im Licht färben sich die Kristalle langsam schwarz. In stark zersetzten Präparaten lassen sich elementares Quecksilber und Quecksilber(I)-Ionen nachweisen. Diese photo-

chemische Zersetzung findet auch im Röntgenlicht statt. Sie machte es unmöglich, durch noch längere Belichtungszeiten die von Cl und O allein bedingten, zusätzlichen Röntgen-Interferenzen deutlicher zu erfassen. Die wässrige Suspension der Verbindung fördert die photochemische Oxalatzersetzung, die mit HgCl₂ allein nur bei gleichzeitiger Gegenwart von gefärbten Ionen, wie z. B. Fe³⁺ (Edersches Photometer), abläuft.

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann und Herrn Prof. Dr. H. Witte danken wir für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung.

BESPRECHUNGEN

Glutathione. Proceedings of the Symposium. Von S. Colowick, A. Lazarow, E. Racker, D. R. Schwarz, E. Stadtman und H. Waelsch. Verlag Academic Press, New York 1954. X, 341 S. mit mehreren Abb.; Preis geb. US-\$ 7.50.

Die chemischen und biologischen Eigenschaften des Tripeptids Glutathion haben seit der Entdeckung durch Hopkins das besondere Interesse aller Biochemiker gewonnen. Der vorliegende Band gibt die Ergebnisse einer Arbeitstagung wieder, die ausschließlich die zusammenfassende Darstellung aller bis jetzt gewonnenen Erkenntnisse über die Biochemie des Glutathions zum Ziele hatte. In 34 Einzeldarstellungen verschiedener Autoren werden die chemischen Eigenschaften (z. B. allgemeine Eigenschaften von Mercaptanen und Disulfiden, Reaktionsfähigkeit der SH-Gruppen im Glutathion, Synthesen des Glutathions), die Methoden der Isolierung und Identifizierung (Papierchromatographie von Glutathion, die klassischen Methoden des Nachweises, histochemische Untersuchungen), die biochemischen Mechanismen (z. B. Biosynthese, Beziehungen zu Transpeptidierungs-Reaktionen, Wirkung als Coenzym im Intermediärstoffwechsel, Beziehungen zum Wachstum), allgemeine physiologische Wirkungen und klinische Aspekte (z. B. Beziehungen zu endokrinen Reaktionsmechanismen, Schutzwirkung gegenüber Röntgenstrahlen, Schutzwirkung gegenüber Kaliumüberdosierung, die Rolle von Glutathion bei menschlichen Erkrankungen) zusammenfassend dargestellt und diskutiert. Hervorzuheben ist der ausgezeichnete Überblick über die bisherigen Kenntnisse zur Stellung des Glutathions als Coenzym im Intermediärstoffwechsel, vor allem bei Umpeptidierungs-Reaktionen. Das Symposium gibt einen nachdrücklichen Eindruck von der riesigen Erweiterung der Arbeiten über den Eiweißstoffwechsel, betont vor allem den gegenwärtigen Standpunkt der Kenntnisse, die auf keinem Gebiet einen abgeschlossenen Status erreicht haben. Der größte Wert des Buches liegt in dem genauen Bericht aller Diskussionsbemerkungen, die häufig den Charakter kleiner Originalmitteilungen haben. Zusammen mit den sorgfältigen und vollständigen Literaturhinweisen ergibt sich nicht nur eine Übersicht über die Biochemie des Glutathions, sondern auch eine Darstellung der wichtigsten gegenwärtig aktuellen Probleme des intermediären Stoffwechsels überhaupt. Die wiederholten Stellungnahmen der führenden Vertreter der Stoffwech-

selchemie zu grundsätzlichen und methodischen Problemen lassen das Buch für alle Biochemiker, die sich einen authentischen Überblick über den gegenwärtigen Stand aller irgendwie mit dem Glutathion zusammenhängenden Stoffwechselprobleme verschaffen wollen, unentbehrlich erscheinen.

G. Hillmann, Tübingen.

Radioaktive Isotope in Klinik und Forschung. Von K. Fellingner und H. Vetter. Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1955. 244 S. mit 162 Abb.; Preis geb. DM 37. —

Der vorliegende Bericht über die Vorträge beim Gasteiner internationalen Symposium 1954 gibt dem Kliniker eine sehr gute, gedrängte Übersicht von dem heutigen Stand der Anwendung radioaktiver Isotope in der Klinik. Er zeigt weiter die Probleme und Richtung der weiteren Forschung auf. Die Vorträge der einzelnen Berichtersteller zu einem bestimmten Arbeitsgebiet sind deshalb besonders wertvoll, weil sie immer auch aus eigener Erfahrung berichten und kritisch sichten können. Am Ende jedes Vortrages ist zur weiteren Orientierung über eine bestimmte Fragestellung auch die entsprechende Literatur angegeben. Nach Vorträgen über die Probleme der Strahlenbiologie, Meßtechnik, Autoradiographie, Dosierung, Strahlenschutz und radioaktiver Entseuchung wird eine Einführung in die Problematik der Anwendung radioaktiver Badegüter gegeben. Sodann folgen Erfahrungsberichte über die verschiedene Verwendung, Applikationsart sowie Dosierung künstlich radioaktiver Isotope in der Klinik zu therapeutischen und diagnostischen Zwecken (z. B. ¹³¹I zur Diagnose und Therapie von Schilddrüsenerkrankungen oder als Durchblutungstest im Gewebe nach intramuskulärer Injektion; ³²P bei Blutkrankheiten, ¹⁹⁸Au in der Krebstherapie wie Pleura- und Peritonealkarzinose und bei leukämischen Erkrankungen, ⁶⁰Co und ³²P in der lokalen Krebstherapie usw.). Die weiteren Vorträge sind der Grundlagenforschung in der Medizin mittels radioaktiver Substanzen gewidmet. Den eigenen Besitz der vorliegenden Übersicht werden sich besonders auch die wissenschaftlich tätigen Assistenten wünschen. Leider ist das Buch gerade für diesen großen Leserkreis wie z. Z. die meisten in Deutschland erscheinenden wissenschaftlichen Werke zu teuer.

G. Seybold, Tübingen.

Quantenbiologie. Einführung in einen neuen Wissenszweig. Von Friedrich Dessauer. Springer-Verlag, Berlin 1954. IV, 178 S. mit 43 Abb.; Preis DM 18.60.

Wohl kaum ein anderer lebender Wissenschaftler hat in gleichem Maße wie der Verfasser bei der Begründung und Entwicklung der „Quantenbiologie“ mitgewirkt. Um so verdienstvoller ist es daher, daß nun aus seiner Feder ein Büchlein vorliegt, welches in der Disposition alles enthält, was für den Biologen über das Gebiet der Treffertheorie zu erfahren als wichtig erscheint. Dabei wird dem Leser nicht nur nach Art eines Lehrbuches ein bestimmtes Wissen vermittelt. Der Autor versteht es vielmehr, aus unmittelbarem persönlichen Erleben heraus seine Darstellung mit Bemerkungen aus der geschichtlichen Entwicklung der Treffertheorie zu würzen. In der Einführung wird das Stoffgebiet von verschiedenen Seiten beleuchtet und umrissen. Sein Formalismus ist Gegenstand eines zweiten Kapitels. Einem weiteren Abschnitt ist die Anwendung der Treffertheorie in der Genetik vorbehalten. Die Darstellung neuerer Ergebnisse und Probleme, Bemerkungen über die Anwendung physikalischer Gedankengänge und mathematischer Formalismen auf biologische Probleme sowie ein Gedenkblatt für W. Caspari schließen das Werk ab.

Der Biologe wird freudig zu diesem Bändchen greifen, um es als Einführung in ein ungemein anregendes und sein Denken befruchtendes modernes Forschungsgebiet zu verwenden. Bei seinem Studium dürfte er jedoch an manchen Stellen stutzen. Dazu zählt die wenig präzise Anwendung der in der Genetik üblichen Terminologie. Erbmerkmale und Erbanlage ebenso wie Gen und Chromomer werden häufig miteinander verwechselt (S. 99). Daneben ergeben sich sachliche Unrichtigkeiten als Widersprüche zu modernen Arbeiten vor allem amerikanischer Forscher. Die Behauptung (S. 85), daß an allen Objekten alle bekannten Mutationen, die auch spontan auftreten, durch Bestrahlung ausgelöst werden können, ist durch Auffindung absolut UV- und röntgen-resistenter Gene mit spontaner Mutationsrate für *Escherichia coli* und teilweise auch *Salmonella typhimurium* widerlegt. Die Angabe (S. 86), es sei als sicher anzunehmen, daß die mutationserzeugende Wirkung überwiegend eine direkte sei, erscheint bei Berücksichtigung einer ganzen Anzahl amerikanischer Arbeiten der Arbeitskreise um Demerec und Ryan sowie anderer Bakteriengenetiker doch sehr fragwürdig. Der Verfasser stellt ferner fest (S. 94), daß die spontanen und induzierten Mutationen einander entsprechen, während Untersuchungen von Bryson und Davidson schon 1951 zum gegenteiligen Ergebnis kamen.

Die Anwendung des treffertheoretischen Formalismus auf die Mutationsgenetik ist gerade in letzter Zeit in ein Stadium intensivster Diskussion getreten. Es steht zu hof-

fen, daß die Neuauflage des vorliegenden Büchleins diese in der vorliegenden Auflage kaum oder nur am Rande berücksichtigten Arbeiten zur Grundlage einer Zusammenstellung und Sichtung unserer heutigen Kenntnisse macht. Dadurch würde das Kapitel über neuere Ergebnisse und Probleme und damit das ganze Werk erheblich an Aktualität gewinnen.

So hat uns der Verfasser als Altmeister des behandelten Forschungsgebietes eine anregend geschriebene Einführung in die biologische Anwendung der Treffertheorie geschenkt. Freilich sind durch experimentelle Arbeiten der letzten Zeit manche dieser Anwendungen wieder fraglich geworden.

F. Kaudewitz, Tübingen.

The Physiology of Insect Metamorphosis. Von V. B. Wigglesworth. Cambridge, University Press 1954. 152 S. 45 Abbildungen.

Es ist immer sehr dankenswert, wenn ein Forscher, der auf einem Feld fruchtbare Arbeit leistet, in Buchform eine Übersicht über die eigenen Ergebnisse gibt und sie kritisch einordnet in die Gesamtheit der Resultate, die auf dem Gesamtgebiet auch von anderen gewonnen worden sind. Wigglesworth macht uns ein solches Geschenk. Er selbst hat an der Wanze *Rhodnius* 1934 eine Periode der intensiven Erforschung der Physiologie der Insektenmetamorphose eröffnet und folgerichtig fortschreitend entscheidende Schritte in der Lösung des Metamorphoseproblems getan. Er kann in dem Literaturverzeichnis, das er seinem Buch beigibt, 22 wichtige eigene Arbeiten anführen. Es umfaßt im ganzen 386 Nummern. Das zeigt schon, wie umfassend alles zusammengetragen ist, was auf dieses Problem unmittelbar Bezug hat und seiner Einordnung in die allgemeine Problematik dient. Mit ungemainer Sorgfalt ist die Geschichte der Untersuchung der Insektenmetamorphose von ihren frühesten Etappen an aufgerollt. Die Eigenart des „Polymorphismus“ in der Insektenentwicklung birgt die Probleme, die gestellt sind. Die Zusammenwirkung eines dreigliedrigen hormonalen Systems mit dem Nervensystem in der Folge der Differenzierungsphasen macht die Entwicklungsphysiologie der Metamorphose zu dem reichlichsten Modell für die hormonale Kontrolle der Entwicklung überhaupt. Durch das „Naturexperiment“ der Abwandlung des Modells in den Insektengruppen mit hemimetaboler und holometaboler Entwicklung wird es einzigartig lehrreich. Wigglesworth bietet die Probleme, die in verschiedenen Insektengruppen ermittelten Ergebnisse und den Stand der Problemlösungen in meisterhaft klarer und knapper Form. Die Abbildungen geben auch dem Fernerstehenden ausreichende Anschauung. Jeder Entwicklungsphysiologe, Genetiker, Hormonforscher und Entomologe wird für das ausgezeichnete Buch dankbar sein.

Alfred Kühn, Tübingen.