**7. Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch
Palladium¹⁾;
von A. Winkelmann.**

Graham²⁾ beobachtete zuerst, dass das Palladium die Fähigkeit hat, grosse Mengen von Wasserstoff zu absorbiren. Diese Absorption war am grössten, wenn das Palladium die Kathode in einem Wasservoltameter bildete. Mit wachsender Temperatur nimmt die Absorption ab. Ferner fand Graham, dass das glühende Palladium von Wasserstoff durchdrungen wird; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur lässt ein Palladiumblech Wasserstoff durchwandern, wenn, wie Beetz³⁾ fand, auf der einen Seite des Bleches Wasserstoff elektrolytisch entwickelt wird. Die auf diese Weise durchtretende Menge ist indessen, wie früher Graham gezeigt hatte, so gering, dass sie sich nicht manometrisch nachweisen lässt.

Die Abhängigkeit der Diffusion des Wasserstoffs von dem Druck des diffundirenden Gases ist, soviel mir bekannt, bisher nicht näher untersucht. Diese Untersuchung bildet den Gegenstand der folgenden Arbeit.

§ 1.

Der zuerst benutzte Apparat ist in nachstehender Figur abgebildet. Das Glasrohr *ab* von 50 cm Länge und 0,94 cm innerem Durchmesser trägt das Palladiumrohr *cd*, bei *d* offen, bei *c* geschlossen, von 8 cm Länge und 0,15 cm innerem Durchmesser. Gegenüber dem Rohr *cb* befindet sich der Hahn *f*. Um das Rohr mit Wasserstoff zu füllen, neigt man dasselbe unter 50—60°, sodass *c* nach oben kommt, und lässt

1) In der med.-naturw. Gesellsch. zu Jena am 17. Mai 1901 im Auszuge mitgeteilt.

2) Th. Graham, Pogg. Ann. 136. p. 317. 1869.

3) W. Beetz, Sitzungsber. der Bayer. Akad. p. 157. 1878; Wied. Ann. 5. p. 1. 1878.

durch den Hahn *f* längere Zeit Wasserstoff eintreten. Dann wird, während der Durchgang des Gases fort dauert, *a b* wieder aufgerichtet und unter *a* eine hinreichend grosse Schale mit

Quecksilber gestellt. Schliesst man den Hahn *f* und stellt unter *c d* einen Bunsenbrenner, so steigt das Quecksilber in dem Rohre *a b* sehr rasch in die Höhe, wie folgendes Beispiel zeigt.

Zeit in sec	Quecksilber- höhe in cm	Zeit in sec	Quecksilber- höhe in cm
0	0	60	23,5
15	9	120	27,5
30	17	180	30,5
45	21	240	33,5

In den ersten 60 sec ist in dem obigen Beispiel das Quecksilber um 23,5 cm gestiegen; in den folgenden 60 sec aber bloss um 4 cm. Aus dieser starken Abnahme des weiteren Steigens geht hervor, dass der anfängliche Zustand des Rohres sich schnell ändert. Diese Aenderung wird durch eine Aenderung der Absorption und durch einen weiteren Umstand bedingt, der unten erwähnt wird. Wenn man deshalb die Diffusion allein beobachten will, muss man mit der Beobachtung so lange warten, bis ein stationärer Zustand eingetreten ist. Man kann dies einfach dadurch erzielen, dass man während

der ersten Zeit¹⁾ der Erwärmung des Palladiumröhrchens den Hahn f , der mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung steht, offen lässt. Der zweite Umstand, durch den die oben erwähnte Aenderung eintritt, beruht darauf, dass Palladium, das durch eine Leuchtgasflamme erhitzt wird, Kohlenstoff aufnimmt. Um die Berührung mit dieser Flamme zu verhindern, wurde über das Palladiumrohr ein beiderseits offenes Messingrohr gesteckt. Durch das Messingrohr wird gleichzeitig die Einschmelzstelle des Palladiumröhrchens, die leicht undicht wird, geschützt; hierfür ist es ferner zweckmässig, die Flamme des Bunsenbrenners noch mit einem conischen Rohr zu umgeben, sodass ein seitliches Ausschlagen der Flamme verhindert wird.

§ 2.

Die Versuche wurden mit Glasröhren verschiedener Länge angestellt; bei dem ersten Versuch hatte das Rohr eine Länge von 50 cm.²⁾ Mit Hülfe eines Fernrohres wurden die Durchgangszeiten für die einzelnen Centimeterstriche bestimmt.

Im Folgenden ist eine Beobachtungsreihe (abgekürzt von 5 zu 5 cm) angegeben; in derselben stellt h die Höhe der Quecksilbersäule im Rohr über dem äusseren Quecksilberniveau dar, unter t stehen die Zeiten in sec.

Barometer 75,6 cm. Temperatur der Umgebung 18,0°.

$h^3)$ cm	t sec	Differenzen der Zeiten
8,33	0	
13,41	292,5	292,5
18,49	570,5	278,0
23,57	829	258,5
28,65	1072	243,0
33,73	1297,5	225,5
38,81	1510,5	213

1) Es ist mehrfach $\frac{1}{2}$ Stunde gewartet.

2) Ein solches Rohr eignet sich auch gut als Demonstrationsapparat; derselbe kann von Hrn. E. Gundelach in Gehlberg (Thüringen) bezogen werden.

3) Dass die Differenzen der h nicht gleich 5 cm, sondern 5,08 cm sind, ist darin begründet, dass beim Steigen des Quecksilbers in dem Glasrohre das äussere Niveau sinkt.

Um den Zusammenhang dieser Zahlen zu erkennen, kann man die naheliegende Annahme machen, dass die Menge des diffundirenden Gases proportional dem jeweiligen Druck im Innern des Rohres ist.

Bezeichnet man diesen Druck mit P , so hat man für die in der Zeit dt durchgehende Menge dm

$$(1) \quad dm = -a \cdot P \cdot dt.$$

Bezeichnet ferner B den Barometerstand, H die Höhe, q den Querschnitt des Glasrohres, V das Volumen, τ die Temperatur des Gases, so ist

$$m = \frac{C \cdot V \cdot P}{76(1 + \alpha \tau)},$$

wo C eine Constante bedeutet.

Ferner ist

$$P = (B - h),$$

$$V = q(H - h),$$

wenn man den Querschnitt q des Rohres als constant voraussetzt.

Daher

$$dm = -C\{H - h + B - h\}q \cdot dh$$

und deshalb aus (1)

$$a(B - h)dt = C \cdot q(H + B - 2h)dh.$$

Integriert man zwischen den Grenzen t_1 und t_0 bez. h_1 und h_0 , so ergibt sich

$$(2) \quad (H - B) \log \text{nat} \frac{B - h_0}{B - h_1} + 2(h_1 - h_0) = A(t_1 - t_0),$$

wenn $A = (a/C \cdot q)$ gesetzt wird.

Die Gleichung (2) liefert aus den bereits mitgetheilten Beobachtungen folgende Werte für A , wenn $h_0 = 8,33$ gesetzt wird.

h cm	A
8,33	—
13,41	0,02689
18,49	0,02770
23,57	0,02822
28,65	0,02865
33,73	0,02907
38,81	0,02933

Die Werte für A sind nicht constant, sondern wachsen mit wachsendem h und zwar in dem obigen Beispiel um etwa 9 Proc. Mit abnehmendem Druck des Gases diffundirt also eine grössere Gasmenge, als der Annahme entspricht, die der Gleichung (1) zu Grunde liegt.

Es möge hier gleich bemerkt werden, dass die Veränderung von A nicht in einem veränderlichen Rohrquerschnitt ihren Grund hat; denn eine Calibrirung des Rohres zeigte, dass die Caliberfehler nur einen verschwindenden Einfluss auf A haben.

Von grossem Einfluss für den gleichmässigen Gang der Diffusion ist die Constanz der Temperatur des erwärmten Palladiumröhrchens. Da über diese Constanz keine unmittelbare Beobachtung vorliegt, könnte man versucht sein, das Wachstum von A einer Veränderung des Gasdruckes zuzuschreiben. Es hat sich aber bei zahlreichen Versuchen jedesmal der gleiche Gang von A herausgestellt, sodass die eventuelle Variation des Gasdruckes nicht als Ursache hierfür herangezogen werden kann. Trotzdem ist es möglich, dass das Palladiumröhrchen Temperaturänderungen erfahre und dass diese für das Wachstum von A , wenn auch nur in sehr geringem Maasse, mitwirken. Der durch das Palladiumrohr diffundirende Wasserstoff wird erst in dem Rohre selbst erwärmt. Setzt man eine constante Wärmezufuhr für das Palladiumrohr voraus, so wird die Temperatur des Rohres eine bestimmte Höhe T erreichen, wenn keine Wasserstoffdiffusion stattfindet. Tritt aber diese Diffusion ein, so wird die Temperatur niedriger als T werden und zwar um so mehr, je mehr Wasserstoff in der Zeiteinheit durch das Rohr diffundirt. Es ist bekannt, dass die Diffusion durch Palladium unter sonst gleichen Umständen gleichzeitig mit der Temperatur zunimmt. Wendet man dies auf den vorliegenden Fall an, so ergibt sich, dass im Anfang des Versuches bei grösserem Druck des Wasserstoffes die Temperatur des Palladiumrohres niedriger ist, als später, wenn der Druck des Wasserstoffes abgenommen hat, oder dass die Diffusion des Wasserstoffes schliesslich stärker ist als sie nach der Gleichung (1) sich ergibt. In welchem Maasse die Temperaturänderung von Einfluss ist, lässt sich nicht unmittelbar erkennen; nach der Menge des Wasserstoffes, die in der Zeit-

einheit durch das Röhrchen hindurchtritt und die später für einen speciellen Fall angegeben wird, wird man nur einen minimalen Einfluss erwarten können; eine Erklärung für den oben mitgeteilten Gang der Grösse A lässt sich hierdurch nicht geben.

Um den Beobachtungen gerecht zu werden, kann man versuchen, in die Gleichung (1) eine unbekannte Potenz z des Druckes P einzuführen.

Setzt man deshalb

$$(3) \quad dm = -a \cdot P^z \cdot dt,$$

so wird unter den gleichen Voraussetzungen wie früher das Integral

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} (B - h_0)^{1-z} \left\{ \frac{2(B - h_0)}{2-z} + \frac{H-B}{1-z} \right\} \\ - (B - h_1)^{1-z} \left\{ \frac{2(B - h_1)}{2-z} + \frac{H-B}{1-z} \right\} \end{array} \right. = A(t_1 - t_0).$$

Diese Gleichung liefert in Verbindung mit einer zweiten ebenso gebauten folgende Resultate für die bereits mitgeteilte Versuchsreihe.

Tabelle I.

	$H = 48 \text{ cm.}$	$z = 0,71$	
	$B = 75,6 \text{ cm.}$	$\log A = 0,96514 - 2.$	
$h \text{ cm}$	$t \text{ sec}$	$t \text{ sec}$	Differenz
	beob.	ber.	beob.—ber.
8,33	0	0	0
13,41	292,5	290,6	+ 1,9
18,49	570,5	567,2	+ 3,3
23,57	829,0	829,4	- 0,4
28,65	1072	1075,4	- 3,4
33,73	1297,5	1303,3	- 5,8
38,81	1510,5	1510,4	+ 0,1

Die Differenzen der letzten Reihe überschreiten nur einmal die zulässigen Beobachtungsfehler. Bei später ausgeführten Versuchen wurden die Differenzen noch geringer.

§ 3.

Ich unterlasse aber die weiteren Versuchsreihen hier mitzuteilen, da die Formel (3), nach welcher die diffundierende

Menge nicht proportional dem Drucke P , sondern proportional einer Potenz von P vor sich geht, einen rein empirischen Charakter trägt, und sich nicht einsehen lässt, weshalb die Grösse der Diffusion nicht proportional dem wirksamen Drucke sein soll. Bei einer Besprechung dieses Sachverhaltes mit Hrn. Straubel wies dieser auf die Möglichkeit hin, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt und dass nur die dissociirten Molecüle des Wasserstoffs, d. h. die Atome, befähigt seien, die Palladiumwand zu passiren. Setzt man voraus, dass der Druck der dissociirten Molecüle p_1 sei, der der nicht dissociirten Molecüle p , so ist der Gesamtdruck P

$$(5) \quad P = p_1 + p.$$

Der wirksame Druck p_1 ist unter diesen Umständen kleiner als der Gesamtdruck P und lässt sich so bestimmen.

Das Gesetz der Massenwirkung¹⁾ liefert eine Beziehung des Druckes p_1 und p , nämlich

$$(6) \quad \frac{p_1^2}{p} = K,$$

wo K eine Constante bezeichnet.

Aus (5) und (6) ergibt sich

$$p_1 = \sqrt{K} \left\{ \sqrt{P + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}} \right\}.$$

Setzt man deshalb entsprechend der Gleichung (1)

$$(7) \quad dm = -a \cdot p_1 \cdot dt,$$

so erhält man

$$a \sqrt{K} \left\{ \sqrt{P + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}} \right\} dt = C \cdot q (H + B - 2h) dh.$$

Berücksichtigt man, dass

$$P = B - h,$$

so ergibt sich

$$\frac{\{H - B + 2(B - h)\} dh}{\sqrt{B - h + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}}} = \frac{a \cdot \sqrt{K}}{C \cdot q} dt,$$

1) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie p. 352. 1893.

und daraus durch Integration

$$(8) \quad \begin{cases} (H - B) \sqrt{\frac{K}{4}} \log \operatorname{nat} \frac{y_0}{y_1} + (H - B + K)(y_0 - y_1) \\ + 3 \sqrt{\frac{K}{4}} (y_0^2 - y_1^2) + \frac{2}{3} (y_0^3 - y_1^3) = A' (t_1 - t_0), \end{cases}$$

wenn

$$y_0 = \sqrt{B - h_0 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$$y_1 = \sqrt{B - h_1 + \frac{K}{4}} - \sqrt{\frac{K}{4}},$$

$$A' = \frac{a \sqrt{K}}{C \cdot q}$$

gesetzt wird.

Die Gleichung (8) liefert mit einer zweiten ebenso gebauten die Grössen K und A' .

Die früher schon mitgeteilte Versuchsreihe ergibt

Tabelle II.

$$\frac{K}{4} = 12,25, \quad H = 48 \text{ cm},$$

$$\log A' = 0,22824 - 1, \quad B = 75,6 \text{ cm}.$$

h cm	t sec beob.	t sec ber.	Differenz beob.—ber.
8,33	0	0	0
13,41	292,5	289,1	+ 3,4
18,49	570,5	566,1	+ 4,4
23,57	829,0	828,6	+ 0,4
28,65	1072,0	1074,0	- 2,0
33,73	1297,5	1301,6	- 4,1
38,81	1510,5	1510,4	+ 0,1

Eine zweite Versuchsreihe mit dem gleichen Apparate ergab

Tabelle III.

$$\frac{K}{4} = 23,04, \quad H = 48 \text{ cm},$$

$$\log A' = 0,36206 - 1, \quad B = 75,6 \text{ cm}.$$

h cm	t sec beob.	t sec ber.	Differenz beob.—ber.
8,33	0	0	0
13,41	247,0	246,3	+ 0,7
18,49	483,0	482,0	+ 1,0
23,57	706,0	706,3	- 0,3
28,65	915,5	917,7	- 2,2
33,73	1112,5	1110,6	+ 1,9
38,81	1297,5	1297,8	- 0,3

Während in den beiden obigen Versuchsreihen die Höhe H des Glasrohres kleiner als die Barometerhöhe B war, wurde jetzt ein Rohr mit einer beträchtlich grösseren Höhe benutzt; dasselbe wurde mit der Quecksilberpumpe verbunden, um mit Wasserstoff gefüllt zu werden.

Tabelle IV.

$$\frac{K}{4} = 0,0605, \quad H = 117,0 \text{ cm},$$

$$\log A' = 0,16234 - 1, \quad B = 75,6 \text{ cm}.$$

h cm	t sec beob.	t sec ber.	Differenz beob.—ber.
6,20	0	0	0
16,36	754,5	757,2	— 2,7
26,52	1494,5	1498,9	— 4,4
36,68	2207	2207,3	— 0,3
46,84	2900	2891,5	+ 8,5
57,00	3568	3563,3	+ 4,7
67,16	4266	4266,3	— 0,3

Die vorstehende Beobachtungsreihe ist sehr weit geführt, da die zuletzt beobachtete Höhe nur um 8,43 cm vom Barometerdruck absteht.

Schliesslich wurde noch eine Anordnung getroffen, bei der das Gasvolumen während des Versuches als constant betrachtet werden konnte. In ein Rohr von etwa 50 cm Länge und 0,69 qcm Querschnitt wurde ein engeres Rohr von 0,0049 qcm Querschnitt eingekittet; die Querschnitte der beiden Rohre verhalten sich also wie 140,8:1. Die Beobachtung wurde ausgeführt während das Quecksilber in dem engen Rohre um etwa 40 cm in die Höhe stieg. Hierdurch tritt eine Volumenverminderung um 0,196 ccm ein, während das Gesamtvolumen 34,5 ccm war. Die gesamte Volumenänderung beträgt demnach nur 0,0057 des ursprünglichen Volumens und kann vernachlässigt werden.

Setzt man $V = \text{const.}$, so erhält man statt der Gleichung (8)

$$(9) \quad \sqrt{\frac{K}{4}} \log \text{nat} \frac{y_0}{y_1} + (y_0 - y_1) = A''(t_1 - t_0),$$

wo y_0 und y_1 die gleiche Bedeutung wie früher haben, und A'' eine neue Constante bezeichnet.

Das enge Rohr war in Millimeter geteilt; es wurde die Stellung des Quecksilbers von 300 zu 300 sec abgelesen. Die Füllung mit Wasserstoff wurde auch hier mit Hilfe der Quecksilberpumpe gemacht.

Tabelle V.

$$\frac{K}{4} = 7,502, \quad B = 75,67 \text{ cm.}$$

$$\log A'' = 0,39941 - 3,$$

h cm	t sec beob.	t sec ber.	Differenz beob.—ber.
16,55	0	0	0
24,36	300	300,5	— 0,5
31,42	600	601,1	— 1,1
37,72	900	897,8	+ 2,2
43,42	1200	1198,1	+ 1,9
48,56	1500	1503,7	— 3,7
53,01	1800	1804,6	— 4,6
56,76	2100	2095,0	+ 5,0

Vergleicht man die beobachteten und berechneten Werte in den mitgeteilten Versuchsreihen, so ergibt sich eine genügende Uebereinstimmung. Es folgt deshalb aus diesen Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Diffusion des Wasserstoffs durch das Palladium in hoher Temperatur in Form von Atomen vor sich geht; denn nur dann lassen die Versuche sich mit dem Satze vereinigen, dass die diffundierte Menge proportional dem wirksamen Drucke ist.

Hr. C. Hoitsema¹⁾ kommt bei der Untersuchung der Absorption von Wasserstoff durch Palladium ebenfalls zu dem Resultat, dass der Molecularzustand des gelösten Wasserstoffs unter gewissen Bedingungen einatomig sei. Er sagt: „Die Annahme liegt also nahe, dass Wasserstoff in Palladium unter geringem Druck sich lösend, einatomige Constitution annimmt; dagegen diejenige von H_2 bei grösserem Wasserstoffgehalt, bei grösserer Dichte.“

§ 4.

In den mitgeteilten Versuchsreihen zeigen die Werte von K beträchtliche Unterschiede. Berechnet man aus denselben die

1) C. Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chem. 17. p. 40. 1895.

Größen p_1 , die den Druck der dissociirten Molecüle darstellen für den anfänglichen Gesamtdruck P , so ergibt sich:

Tabelle	K	P (cm)	p_1 (cm)	p (cm)
II	49,00	67,27	37,92	29,35
III	92,16	67,27	45,15	22,12
IV	0,2420	69,30	3,98	65,32
V	30,008	59,12	29,70	29,42

In dieser Zusammenstellung ist zu bemerken, dass nur die beiden ersten Werte (Tab. II u. III) sich auf das gleiche Palladiumröhrchen beziehen. Die Differenzen der p_1 sind hier vermutlich durch die verschiedene Temperatur des Palladiumröhrchens in den beiden Versuchsreihen bedingt. Von den beiden anderen Versuchsreihen (Tab. IV u. V) zeigt besonders die erste einen sehr kleinen Wert von p_1 . Es ist wahrscheinlich, dass dies durch die Temperatur des Röhrchens nicht allein verursacht ist, sondern dass das Palladium dieses Röhrchens eine andere Beschaffenheit durch Verunreinigung mit anderen Metallen eventuell auch Kohlenstoff besessen hat.

Um die Temperatur des Palladiumröhrchens während des Versuches sicherer in der Hand zu haben, als es mittels einer Gasflamme möglich ist, wurde versucht, das Palladium elektrisch zum Glühen zu bringen. Die Versuche schlugen aber fehl, weil die Einschmelzstelle des Röhrchens in dem Glase immer sehr bald undicht wurde.

§ 5.

Bestimmt man die Gasmenge, die durch die Oberfläche des Röhrchens in der Zeiteinheit durchtritt, so liefern die verschiedenen Versuche aus den bereits angegebenen Gründen verschiedene Werte. Um einen Wert wenigstens annähernd zu erhalten, möge der Versuch aus Tab. III, der die stärkste Diffusion zeigte, benutzt werden. Nimmt man an, dass die Oberfläche des Röhrchens auf eine Länge von 3 cm durchlässig war, so findet man unter Berücksichtigung folgender Daten:

Wandstärke des Röhrchens	0,0102 cm,
Durchmesser „ „	0,175 „

dass bei Atmosphärendruck durch 1 qcm Oberfläche des Palladiums, das 0,0102 cm dick war, in 1 Sec. 0,0080 ccm Wasserstoff durchtritt.

Zur Vergleichung möge eine Beobachtung von Graham angeführt werden, die sich auf glühendes Platin bezieht. Graham¹⁾ fand, dass durch 1 qm glühendes Platin in 1 Min. 489,2 ccm Wasserstoff diffundiren. Bezieht man diese Angabe auf Quadratcentimeter und Secunden, so findet man, dass beim glühenden Platin, das 0,11 cm dick war, durch 1 qcm in 1 Sec. 0,000815 ccm Wasserstoff hindurchtreten. Wenn man annimmt, dass die diffundirte Gasmenge umgekehrt proportional der Wandstärke des Metalles ist, würde der Graham'sche Versuch für ein 0,01 cm dickes Platin 0,00815 ccm Wasserstoff pro Quadratcentimeter und Secunde liefern. Diese Zahl ist ein wenig grösser, als die oben für Palladium angegebene, wobei aber zu bemerken ist, dass das Platin bei Graham viel höher erwärmt war, als das Palladium in unseren Versuchen. Für letzteres Metall, das „bis dicht an die Rotglühhitze“ erwärmt war, giebt Graham²⁾ an, dass bei einer Schichtdicke von 0,1 cm pro Quadratmeter 423 ccm in 1 Min. diffundiren. Dies liefert pro Secunde, Quadratcentimeter und 0,01 cm Dicke 0,00705 ccm, eine Zahl, die etwas kleiner als die hier gefundene ist.

Fasst man das Resultat der mitgetheilten Versuche kurz zusammen, so ergibt sich:

Die durch glühendes Palladium diffundirende Menge Wasserstoff ist nicht proportional dem jeweiligen Druck des Wasserstoffs; vielmehr wird mit abnehmendem Druck die Gasmenge grösser, als dieser Annahme entspricht. Setzt man voraus, dass eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt, und dass die diffundirende Gasmenge dem Druck der dissociirten Molecüle proportional ist, so werden die Versuche genügend dargestellt. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass durch glühendes Palladium bei den hier in Betracht gezogenen Temperaturen nur die Atome, nicht aber die Molecüle des Wasserstoffs hindurchtreten.

Jena, im Juni 1901.

1) Th. Graham, Pogg. Ann. 129. p. 580. 1866.

2) l. c. p. 602.

(Eingegangen 24. Juni 1901.)