Im vollständig gereckten Zustand ständen die großen Moleküle mit den Spitzen oder Polen einander gegenüber; beim nachfolgenden Wiedererwärmen würden sie durch das gespannte Netzwerk der kleinen Moleküle mehr oder weniger in die alte Stellung zurückgezogen.

Vom Werthe dieser Hypothese habe ich selber keine sehr hohe Meinung, und wenn ich sie dennoch nicht zurückhalte, so geschieht es in der Absicht und Hoffnung, besser Begründetes hervorzulocken.

Tübingen 6. Juni 1868.

XIV. *Ueber die Einsaugung von Wasserstoff durch Metalle; von Th. Graham.*

(*Compt. rend. T. LXVI, p. 1014.*)

Bei den von mir schon veröffentlichten Versuchen über die Einsaugung (*occlusion*) des Wasserstoffs durch Palladium, Platin und Eisen, habe ich nachgewiesen ¹⁾, daß die Absorption des Gases in niedriger Temperatur sehr unsicher ist, daß sie aber nicht verfehlt sich einzustellen, sobald man das Metall, sey es in Schwammform oder in zusammengehämmerter Masse, erhitzt oder sobald man es in einer Atmosphäre des Gases langsam und vollständig erkalten läßt. Ich schrieb dies der Nothwendigkeit zu, eine absolut reine Metallfläche anzuwenden, der wesentlichen Bedingung zur ersten Absorptionswirkung, wie das, nach Faraday's Beobachtungen, der Fall ist bei blatt- oder drahtförmigem Platin, wenn es die Verbrennung eines Gemenges von Sauerstoff- und Wasserstoffgas bewirken soll. Kürzlich hat sich mir indeß eine neue Methode, diese Metalle in niedriger Temperatur mit Wasserstoff zu beladen, dargeboten, die nicht ohne Interesse ist.

Wenn man eine Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure

1) Siehe *Ann. Bd. CXXIX, S. 576.*

Poggendorff's Annal. Bd. CXXXIV.

stellt, so findet an deren Oberfläche eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt, aber keine Aufsaugung oder Zurückhaltung des Gases. Diefes negative Resultat war wegen der krystallinischen Structur des Zinks zu erwarten. Taucht man aber eine Palladiumplatte in dieselbe Säure und setzt sie mit dem Zink in Berührung, so beladet sie sich sogleich stark mit dem Wasserstoff, welcher sich an ihre Oberfläche begiebt. Die von einer ziemlich dicken Palladiumplatte innerhalb einer Stunde, bei 12° C., absorbirte Menge beträgt das 173fache des Volums der letzteren¹⁾.

Noch auffallender war die Absorption des Wasserstoffs als man sich der Palladiumplatte in verdünnter Säure als negative Elektrode einer Bunsen'schen Batterie von sechs Zellen bediente. Während der Sauerstoff sich lebhaft am positiven Pol entwickelte, war am negativen Pol die Gasentwicklung, wegen der Aufsaugung des Wasserstoffs durch das Palladium, zwanzig Secunden lang ganz unterbrochen. Die absorbirte Menge stieg auf 200,4 Vol., und übertraf um Vieles diejenige, welche dieselbe Platte, erhitzt und darauf in einer Atmosphäre von Wasserstoff erkaltet, einsaugte, nämlich 90 Vol. Bemerkenswerth ist: dafs der Wasserstoff, obwohl er ohne Zweifel in die ganze Masse des Palladiums eindringt und sie imprägnirt, dennoch keine Neigung zeigt, das Metall im Vacuo zu verlassen und zu entweichen, wenigstens nicht bei der Temperatur seiner Absorption. So wurde eine dünne Palladiumplatte, die nach dem obigen Verfahren mit Wasserstoff beladen worden, gewaschen, mit Leinwand abgetrocknet und darauf vor der Lampe in einer luftleeren Glasröhre eingeschlossen. Als man nach Verlauf von zwei Monaten die Röhre unter Quecksilber zerbrach, fand sie sich vollkommen luftleer. Keine Spur von Wasserstoff war in der Kälte (etwa 12°) entwichen; allein bei einer Temperatur von 100° C. und darüber

1) Nicht unpassend ist es wohl hiebei zu erinnern an die von Wöhler schon 1825 entdeckte merkwürdige Eigenschaft des Palladiums, Kohlenstoff aus einer Weingeistflamme aufzunehmen. (Siehe dies. Annalen Bd. III, S. 71.)

entwickelten sich 333 Volume des Gases aus dem Metall.

Ein ähnliches Resultat erhielt man, als man einen hohlen Palladiumcylinder von 115 Mllm. Länge, 12 Mllm. Durchmesser und 1 Mllm. Dicke als negative Elektrode in angesäuertem Wasser anwandte und das Innere des Cylinders mittelst eines Sprengel'schen Aspirators luftleer hielt. Es drang, selbst nach mehreren Stunden, keine Spur von Wasserstoff in dieß Innere, obwohl das Gas ohne Zweifel in bedeutender Menge von der Außenfläche des Cylinders absorbiert worden war und die ganze Masse desselben imprägnirt hatte.

Es scheint also, daß die Flüchtigkeit des Wasserstoffgases, sobald es vom Palladium absorbiert worden, gänzlich unterdrückt ist, und daß es selbst in beträchtlicher Menge in dem Metalle enthalten seyn kann, ohne bei niedriger Temperatur irgend eine merkliche Spannung zu zeigen. Der Wasserstoff hört also im Einsaugungszustand auf, ein Gas zu seyn, was für eine Idee man sich übrigens auch von seinem physischen Zustand machen möge. Zu demselben Schluß gelangt man durch eine andere Reihe von Versuchen, welche beweisen, daß der Wasserstoff, um vom Palladium und selbst vom Eisen *ingesaugt* zu werden, nicht unter einem starken Druck zu stehen braucht, sondern schon bei einem hohen Grad von Verdünnung leicht von den Metallen absorbiert wird.

Der von dem Palladium eingesaugte Wasserstoff läßt sich leicht austreiben, wenn man die Stellung des Metalls in der Zersetzungszelle umkehrt, so daß sich daran der Sauerstoff entwickeln muß. Die Austreibung des Wasserstoffs erfolgt ebenso rasch wie zuvor die Einsaugung desselben durch das Palladium; das Metall wird durch diese Behandlung vollständig vom Gase befreit. — Wenn man das mit Wasserstoff beladene Palladium an der Luft liegen läßt, so geschieht es zuweilen, daß es sich plötzlich erhitzt und somit durch freiwillige Oxydation sein Gas vollständig verliert.

Auch das Platin kann sich, wie das Palladium, durch Volta'sche Action mit Wasserstoff beladen, aber gewöhnlich ist die absorbirte Gasmenge geringer. Die Wasserstoffmenge, welche in einer Zersetzungszelle durch altes Platin von der Gestalt einer Röhre, die in Wanddicke einem gewöhnlichen Tiegelchen gleichkam, absorbirt wurde, betrug 2,19 Vol. Das Gas läßt sich ebenfalls austreiben und oxydiren, wenn man die Stelle des Platins in der Zersetzungszelle umkehrt. Das eingesaugte Wasserstoff ertheilt dem Platin sein wohlbekanntes Polarisationsvermögen, welches es behält, wenn man es mit reinem Wasser wäscht, dann in Leinwand abtrocknet und in verdünnte Säure stellt. Die Hitze, welche nöthig ist, um den vom Platin absorbirten Wasserstoff auszutreiben, kommt der Rothgluth sehr nahe, obgleich er bei niedrigerer Temperatur absorbirt worden ist.

Weiches Eisen, einige Zeit mit verdünnter Säure in Berührung gebracht, absorbirte 0,57 seines Volumens an Wasserstoff. Diese Beladung hielt sich in niedriger Temperatur und entwich im Vacuo erst als die Temperatur fast bis zur Rothgluth gesteigert worden. Dieser Versuch beweist, daß das Eisen, wie das Platin, sich in der Kälte nicht vom Wasserstoff durchdringen läßt, da die zur Austreibung des Gases erforderliche Temperatur sehr hoch ist ¹⁾.

Während der Wasserstoff vom Platin und vom Palladium als negative Elektrode angewandt, in beträchtlicher Menge absorbirt wird, beobachtet man keine Absorption des Sauerstoffs, wenn Platten derselben Metalle als positive Elektroden benutzt werden. Der Sauerstoff entwickelt sich in Fülle an der Oberfläche dieser Metalle, ohne darin condensirt zu werden. Eine Platinplatte, die mehrere Stunden lang als positive Elektrode gedient hatte und darauf im Vacuo erhitzt wurde, gab nur eine kleine Spur von Kohlensäure, aber kein Sauerstoffgas.

1) Bei dem sinnreichen Versuch des Hrn. Cailletet wird zwar ein dünnes Eisenblech in der Kälte vom Wasserstoff durchdrungen, allein, wie es scheint, nur zu Gunsten der penetrirenden Wirkung der Säure, die gleichzeitig in die Poren der Metalle eindringt (*Compt. rend.* 4. Mai 1868).

Die wohlbekannte Eigenschaft des Platinschwamms (oder eines gereinigten Platinblechs), einen Wasserstoffstrom an der Luft zu entzünden, scheint alleinig von dem Einfluß dieses Metalls auf den von ihm eingesaugten Wasserstoff herzurühren. Der Wasserstoff scheint sich zu polarisiren, während seine Anziehung zum Sauerstoff viel lebhafter wird. Indem ich der Akademie die nachfolgende Erklärung des Phänomens vorlege, muß ich wegen des rein speculativen Charakters der Hypothese, ihre Nachsicht in Anspruch nehmen. Wird das Gasmolekül des Wasserstoffs als eine Verknüpfung zweier Atome, als ein Wasserstoffhydrür, betrachtet, so folgt, daß es die Anziehung des Platins zum negativen oder chlorylösen Atom (*atome négatif ou chloryleux*) des Wasserstoffsmolekül ist, welche dieses dem Metalle anheftet. Es ist eine unvollkommen befriedigte Tendenz zur Bildung eines Platinhydrürs. Das Wasserstoffmolekül ist folglich polarisirt, mit seiner positiven oder basylösen Seite (*face positive ou basyleuse*) nach Außen gekehrt, und seine Anziehung zum Sauerstoff erhält zugleich einen lebhaften Impuls. Zwar werden die beiden Atome eines Wasserstoffmoleküls als untrennbar betrachtet; allein dieß ist nicht unverträglich mit der Ersetzung der fortgenommenen Atome durch andere, von den benachbarten Molekülen herstammende Wasserstoffatome, um den Affinitäten des Sauerstoffs zu genügen. Es ist bloß die Voraussetzung nöthig, daß ein Paar benachbarter Wasserstoffmoleküle zugleich auf ein einziges äußeres Sauerstoffmolekül reagire. Sie würden Wasser bilden und dennoch ein Paar Atome oder ein einziges Molekül Wasserstoff noch mit dem Platin verknüpft übrig lassen.

Die Oxydation des Alkohols, des Aethers und analoger Körper unter Einfluß des Platins scheint auch, in jedem Falle, eine unmittelbare Folge der Polarisation des Wasserstoffs oder irgend eines andern in diesen Substanzen enthaltenen oxydirbaren Stoffs zu seyn, wie das bei der Verbrennung des Wasserstoffs selbst der Fall ist.

Daraus, daß ein Gas bei niederer Temperatur von ei-

nem Metall absorbirt wird, folgt noch nicht, wie ich schon bemerklich machte, dafs es bei derselben Temperatur im Vacuo entweichen müsse. Häufig ist zu seiner Austreibung ein viel höherer Wärmegrad erforderlich als zu seiner Absorption. Diefs gilt besonders von dem vom Eisen eingesaugten Kohlenoxyd. Das Gußeisen ist zu dergleichen Versuchen viel zu poröse und gestaltet durch Gasdiffusion dem Kohlenoxydgas, wie anderen Gasen, einen leichten Durchgang. Selbst mit Schmiedeeisen ist die Beobachtung schwierig, wegen der langen Zeit, während welcher diefs Metall fortfährt das Kohlenoxyd zu entlassen, mit dem es von Natur versehen ist. Allein ein Rohr von Schmiedeeisen, welches zuvor von seinem natürlichen Gase befreit worden ist, entläßt das Kohlenoxyd im Vacuo nur sehr langsam (verglichen mit dem Wasserstoff), obwohl das Volum, welches diefs Metall vom Kohlenoxyd zu absorbiren vermag, bedeutend ist, auf 4 Volume steigt, was das von demselben Metall eingesaugte Wasserstoffvolum übertrifft. Das Kohlenoxyd beginnt Eisen von 1^{mm},7 Dicke erst merklich zu durchdringen, wenn die Temperatur eine bedeutende Höhe erreicht hat; bei guter Rothgluth beträgt der Durchgang in einer Minute

des Kohlenoxyds 0,284 CC. pro Quadratmeter

» Wasserstoffs 76,500 CC. » »

Das Palladium gestattet am besten, das Verhalten des Wasserstoffs im Einsaugungszustand in einem colloidalen Metall zu studiren, da die absorbirte Menge des Gases beträchtlich ist. In der Form eines schwammigen Pulvers absorbirt das Palladium 655 Volume Wasserstoff, und so beladen läßt es im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur nichts entweichen, sondern erst, wenn die Temperatur bis 100° gesteigert worden ist. Geschmiedetes Palladiumblech absorbirt ganz eben so viel Gas. Allein in günstigster Beschaffenheit zur Absorption bekommt man das Palladium, wenn man es durch Wirkung der Säule aus einer Lösung seines Chlorürs, etwa 1,6 auf 100 Wasser, als compactes Metall niederschlägt. Das Palladium gehört nicht zu den Metallen, welche sich auf diese

Weise leicht fällen lassen. Allein man erhält es doch in glänzenden Lamellen, wenn man einen dünnen Platindraht und eine einzige grofse Zelle anwendet. Nach einer gewissen Zeit löst das Palladium sich ab, und zeigt an der Seite, wo es mit dem Platin in Bertührung war, eine glänzende Metallfläche, dagegen auf Seite der Säure eine matte Oberfläche, die an metallisches Arsen erinnert. So dargestellt, enthält es keinen eingesaugten Wasserstoff. Allein, als man die dünnen Metallhäutchen bis 100° in Wasserstoffgas erhitze und darin eine Stunde lang einem langsamen Erkalten aussetzte, enthielten sie 982,14 Vol. des Gases, gemessen bei 11° und unter 756 Millm. Barometerdruck. Diefs ist die stärkste Wasserstoff-Absorption, welche ich beobachtet habe. Das so beladene Palladium läfst im Vacuo bei gewöhnlicher Temperatur einige Spuren von Wasserstoff entweichen, doch äufserst langsam. Sie entsprechen den Zahlen

Palladium	1,0020	99,27 Grm.
Wasserstoff	0,0073	0,72 "
		<hr/> 109,00

d. h. dem Verhältnifs von 1 Aeq. Palladium auf 0,772 Aeq. Wasserstoff¹⁾ oder angenähert dem von gleichen Aequivalenten, Pd H. Allein die Idee einer festen chemischen Verbindung ist hier aus mehreren Gründen unstatthaft. Das Palladium zeigt sich nach der Einsaugung des Wasserstoffs sichtbar unverändert. Die Hydrüre gewisser Metalle sind übrigens wohl bekannt, z. B. das des Kupfers (Würtz), das des Eisens (Wanklyn); allein beide sind pulverförmige Substanzen, die keine metallische Eigenschaft besitzen. Man kann sogar Palladiumhydrür darstellen, kann es aber wegen seiner grofsen Instabilität nicht aufbewahren. Entsprechend dem Verfahren des Hrn. Würtz zur Bereitung des Kupferhydrürs, liefs man salpetersaures Palladiumoxyd mit Schwefelsäure sieden und erhielt dadurch ein rothes krystallinisches Salz, schwefelsaures Palladiumoxyd. Eine Lösung dieses Salzes in überschüssiger Schwefelsäure behandelte man

1) H = 1, Pd = 106,5.

mit unterschwefligsaurem Natron. Es fiel ein schwarzes Pulver nieder, welches sich bald bei 0° zersetzte, unter Entwicklung einer bedeutenden Menge von Wasserstoffgas. Der endliche Rückstand war reines Palladium, welches das gewöhnliche schwarze amorphe Ansehen hatte, ohne irgend eine Spur von Krystallisation. Es ist sonderbar, daß der Niederschlag von Palladium keinen eingesaugten Wasserstoff enthielt, selbst nachdem er erhitzt und auf gewöhnliche Weise einer Atmosphäre von Wasserstoff gesetzt worden war. Das so bereitete Palladiumschwarz absorbiert keine merkliche Menge von diesem Gase.

Ich bin daher zu glauben geneigt, daß dem Durchgang des Wasserstoffs durch ein Metall immer eine Verdichtung oder Einsaugung des Gases vorangeht. Man muß jedoch annehmen, daß die Schnelligkeit der Durchdringung nicht proportional ist dem Volum des eingesaugten Gases, sonst würde das Palladium viel permeabler seyn bei niederer als bei höherer Temperatur. Eine Palladiumplatte wurde bei 267° ihres Wasserstoffs vollständig beraubt; allein nichts desto weniger blieb sie permeabel; und ihre Permeabilität stieg sogar bei noch höheren Temperaturen, ohne dadurch zugleich für andere Gase permeabel zu werden. Ein schlagender Versuch war folgender. Man leitete ein Gemenge von gleichen Volumen Wasserstoff und Kohlensäure durch eine kleine Palladiumröhre von 3 Mllm. innerem Durchmesser und $0^{\text{mm}},30$ Wanddicke. Von der Außenfläche dieser Röhre entwickelten sich im Vacuo bei Rothglühhitze mit ungeheurer Geschwindigkeit 1017,54 CC. in der Minute pro Quadratmeter. Diefs Gas trübte Barytwasser nicht; es war reiner Wasserstoff.

Die bei diesen hohen Temperaturen vom Metall zurückbehaltene Wasserstoffmenge kann nicht merklich seyn; allein desungeachtet glaube ich, daß eine vorhanden ist, und daß durch das Metall hin eine Art von rascher Cementation stattfindet. Diese ungemeine Beweglichkeit ist eine sonderbare Eigenschaft des Wasserstoffs, die sich anschließt an die wichtige Entdeckung der HH. Sainte-Claire-Deville

und Troost über den Durchgang dieses Gases durch Eisen- und Platinplatten bei hohen Temperaturen. Der rasche Durchgang desselben Gases durch eine dünne Kautschuckplatte scheint nach anerkannten Principien erklärlicher zu seyn.

Kautschuck von wenigstens 1 Mllm. Dicke, zuvor mit Wasserstoff imprägnirt, verliert, der Luft ausgesetzt, in der kürzesten Zeit sein Gas vollständig. Eine Röhre von 2 Mllm. Wanddicke, durch welche man eine Stunde lang hintereinander einen Strom von Wasserstoff und Kohlensäure leitete, hielt zurück:

Wasserstoff 0,0113 Vol.

Kohlensäure 0,2200 „

Die Absorption des Wasserstoffs steht also zu der der Kohlensäure im Verhältniß 1 : 20; allein die Geschwindigkeit, mit welcher das erstere Gas durch die Kautschukplatte geht, verhält sich zu der des letzteren wie 1 : 2,5 d. h. der Wasserstoff bewegt sich mit acht Mal größerer Geschwindigkeit als durch die Dichtigkeit seiner Lösung angedeutet wird. Allein die Diffusibilität der Kohlensäure verhält sich zu der des Wasserstoffs wie 1 : 4,7. Der rasche Durchgang des Wasserstoffs durch das Kautschuck erklärt sich also zum Theil durch die Schnelligkeit mit welcher das Gas, vermöge der Gasdiffusion, der einen Oberfläche des Blattes zugeführt und von der anderen fortgenommen wird. Ueberdies gehen die beiden Gase vermöge ihrer Diffusibilität als *Flüssigkeiten* durch die Substanz des Kautschucks. Nimmt man an, dafs in dieser Form die Diffusibilität des Wasserstoffs die der Kohlensäure um eben so viel übertreffe als im Gaszustand, so hat man, wie mir scheint, eine genügende Erklärung von dem raschen Durchgang des Wasserstoffs durch das Kautschuck.

Die Flüssigkeitsdiffusion influencirt gleichfalls auch die rasche Zerstreuung des Wasserstoffs bei hoher Temperatur durch ein weiches colloïdales Metall wie Palladium und Platin. Bekanntlich ist die Flüssigkeitsdiffusion der Salze in Wasser bei 100° sechsmal schneller als bei 0°. Wenn die

Diffusion des flüssigen Wasserstoffs in demselben Verhältniß mit der Temperatur steigt, so muß diese Bewegung bei Rothgluth viel rascher seyn. Obgleich die absorbirte Menge verringert (oder der Durchgang verengt) seyn könnte, so könnte doch der Ausfluß der Flüssigkeit beschleunigt werden. Alle diese Erscheinungen sind verträglich mit der Lösung eines flüssigen Wasserstoffs im coloïdalen Metall. Die auflösende Aflinität der Metalle scheint sich auf Wasserstoff und Kohlensäure zu beschränken; von anderen Gasen werden sie nicht merklich durchdrungen.

**XV. Ueber die Sonnenstrahlung;
von Hrn. J. L. Soret.**

(*Compt. rend. T. LXVI, p. 810.*)

Bei Verfolgung meiner schon kurz beschriebenen Untersuchungen über die Sonnenwärme mittelst des Aktinometers ¹⁾, habe ich neulich einige Beobachtungen über die Natur der von der Atmosphäre absorbirten Strahlen gemacht.

Ich maß die Intensität der Sonnenstrahlen, theils indem ich sie frei auf das Thermometer des Aktinometers fallen ließ, theils indem ich sie zuvor durch eine etwa 5 Centim. dicke Schicht von destillirtem Wasser leitete. Diefs Wasser war in einem an beiden Enden durch Glasplatten verschlossenen Rohre enthalten.

Sey T die Temperatur-Erhöhung des Thermometers im ersten Fall, und t die im zweiten ²⁾, so wird das Verhält-

1) *Compt. rend. T. LXV, p. 526* (23. Sept. 1867).

2) Damit t genau das Maas der von dem mit Wasser gefüllten Rohre nicht absorbirten Wärme gäbe, müßte wegen der Reflexionen an den Trennungsflächen der Mittel eine Berichtigung angebracht werden; allein da diese Berichtigung proportional ist der durchgelassenen Wärmemenge, so würde sie die Schlüsse aus den weiterhin angegebenen Resultaten nicht abändern.