

**XIV. Ueber das hydrogenirte Palladium;
von HH. L. Troost und P. Hautefeuille.**

(Compt. rend. T. LXXVIII, p. 686.)

Die merkwürdige, von Graham entdeckte Eigenschaft des Palladiums, bis zum 982fachen seines Volums Wasserstoff zu absorbiren, ist diesem Chemiker anfangs als ein der Lösung oder Verdichtung nahestehendes Phänomen erschienen, für welches er den Namen *Occlusion* ersann.

Später nahm Graham an, daß Palladium bilde mit dem Wasserstoff eine Legirung „zu gleichen Aequivalenten“. Diese Meinung ist ausgesprochen in der Abhandlung, in welcher er feststellt, daß das mit dem 800 bis 900fachen seines Volums beladene Palladium eine merklich geringere Dichte als das reine Metall besitzt, daß die Zähigkeit und die elektrische Leitungsfähigkeit abnehmen, wie im Allgemeinen bei den gewöhnlichen Legirungen und daß der Magnetismus zunimmt wie bei dem mit einem sehr magnetischen Metall verbundenen Palladium.

Diese Schlüsse von Graham sind im Allgemeinen angenommen worden, obwohl er selbst bemerkt, daß das Maximum des fixirten Wasserstoffs 982 Vol. nur 0,772 Aequ. Wasserstoff auf 1 Aequ. Palladium entspricht ($H = 1$, $Pa = 106,5$).

In einer neueren Abhandlung hat Hr. Favre, wie Graham angenommen, „daß der Wasserstoff sich zu seinem Aequ. Palladium fixire“, sich darauf stützend, daß innerhalb der Gränzen seines Versuchs ¹⁾ das Metall beim Absorbiren gleicher Gewichte Wasserstoff beinahe gleiche Wärmemengen entwickle.

Wir wollen zeigen, daß das Phänomen verwickelter ist, als man bisher geglaubt hat.

1) Hr. Favre hat nicht die Gasvolumen angegeben, welche seinen Bestimmungen entsprechen.

Wir wollen successive folgende zwei Punkte untersuchen: 1) Bildet der Wasserstoff eine wahrhafte Verbindung mit dem Palladium oder löst er sich bloß in diesem Metall? 2) Im Fall eine Verbindung stattfindet, welche Form hat sie?

Das Studium der Spannungen, welche der bei verschiedenen Temperaturen aus dem hydrogenirten Palladium entwickelte Wasserstoff besitzt, wird uns die nöthigen Elemente liefern, um diese beiden Fragen frei von jeder Hypothese zu beantworten. In der That weiß man, daß die Verbindungen, welche direct aus einem starren und einem gasigen Körper gebildet werden, unter dem Einfluß der Wärme eine theilweise Zersetzung erleiden, gemessen für jede Temperatur durch eine unveränderliche und von der Menge des unzersetzten Products unabhängige Spannung, nämlich die Dissociations-Spannung der chemischen Verbindung. Diejenigen Körper dagegen, die Gase gelöst haben, wie das mit Kohlensäure beladene Wasser, oder diejenigen, welche sie condensirt haben, wie der mit Wasserstoff beladene Platinschwamm, senden Gase aus, welche für eine selbe Temperatur Spannungen haben, die mit dem Sättigungszustand der Materie veränderlich sind. Durch das Studium dieser Spannungen sind wir dahin gelangt, die gleichzeitige Entstehung einer festen Verbindung und einer Lösung des Wasserstoffs zu erkennen.

Das am negativen Pol eines Voltameters mit Wasserstoff beladene Palladium wurde in eine Glasröhre gebracht, die einerseits mit einem Manometer und anderseits mit einer Sprengel'schen Pumpe verbunden war; letztere gestattete nach Bedarf ein Vacuum herzustellen und darauf im Laufe des Versuchs bestimmte Gasvolumen auszuweisen¹⁾.

1) Da das mit Gas gesättigte Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff entläßt, so muß man, wenn man das gesammte Volum des absorbirten Gases genau kennen will, das Metall bei Herausnahme aus dem Voltameter in einen kleinen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Ballon bringen, der mit einem Entwicklungs-

Wenn man in der Nähe von 100° operirt und successive wachsende Gasmengen fortnimmt, so erhält man mit geschmolzenem Palladium und mit Palladiumschwamm die in folgender Tafel, welche die bei verschiedenen Sättigungsgraden beobachteten Spannungen angiebt, enthaltenen Resultate:

Geschmolzenes Palladium		Spannung	Palladiumschwamm	
Temperaturen	Wasserstoffvolum fixirt im Metall		Wasserstoffvolum fixirt im Metall	Spannung
100°,2	809 Vol.	1428 ^{mm}	775 Vol.	715 ^{mm}
99,8	743	909	743	493
100	700	598	718	361
100	672	454	684	247
100,5	642	353		
99,8	610	238	608	227
100	595	225	590	225
100,1	402	230	300	224

Diese Tafel zeigt uns: 1) daß so lange das fixirte Wasserstoffvolum größer ist als das 600fache Volum des Palladiums, der Druck sehr rasch abnimmt bei jeder Entziehung von Wasserstoffgas, was der Charakter einer Lösung ist; 2) daß der Druck constant wird, was der Charakter einer Verbindung ist, sobald nicht mehr als 600 Volume Gas vorhanden sind, welche $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasserstoff auf 1 Aeq. Palladium entsprechen. Von diesem Punkte an verhält sich das hydrogenirte Palladium wie eine feste Verbindung, die der Dissociation fähig ist und deren Spannung nur von der Temperatur abhängt, nach Art des von Hrn. Debray untersuchten kohlen sauren Kalks.

rohr versehen ist. Man versetzt den Ballon in die Siedtemperatur des Wassers und sammelt das entweichende Gas. Nach dem Erkalten kann man das Metall in den manometrischen Apparat bringen, ohne Verlust an Gas befürchten zu dürfen. Diese vorläufige Operation ist unerläßlich, wenn man mit geschmiedetem Metall operirt, weil dieses, aus dem Voltameter genommen, sich an der Luft in Folge der Verbrennung von Wasserstoff rasch erhitzt.

Um diese Unveränderlichkeit des Drucks, welche eine Verbindung charakterisirt, besser hervortreten zu lassen, geben wir die Resultate eines in der Nähe von 160° angestellten Versuchs.

Temperaturen	Wasserstoffvolum fixirt im Palladium	Spannungen der festen Verbindung
160°	589 Vol.	1475^{mm}
161	574	1500
160,5	480	1480
161	290	1482
160	200 ¹⁾	1480

Aus Beobachtungsreihen, gemacht zwischen 20 und 180° haben wir gelernt, daß innerhalb dieser Temperaturgränzen das Phänomen denselben Charakter bewahrt, d. h. daß die Spannung unverändert bleibt, so lange das fixirte Wasserstoffvolum nicht 600 Volume übersteigt, was der Formel Pa^2H entspricht. So haben wir die folgenden Zahlen erhalten, nach denen man die Curve der Dissociationsspannungen der Verbindung construiren kann.

Temperatur	Dissociationsspannung d. Verbind. Pa^2H	Temperatur	Dissociationsspannung d. Verbind. Pa^2H
20°	10^{mm}	100°	232^{mm}
30	16	110	836
40	25	120	467
50	36	130	624
60	50	140	812
70	65	150	1104
80	106	160	1475
90	160	170	1840

- 1) Wir haben demnach in dem erwähnten Versuch zwei Drittel des Wasserstoffs fortnehmen können, ohne daß die Spannung abnahm. Wenn man die letzten Spuren von Pa^2H zersetzt hat, bleibt das Palladium mit gelöstem Wasserstoff gesättigt. Wir treten alsdann in die Bedingungen eines Lösungsphänomens und neue Fortnahmen

Bemerkungen. — Die in dieser Tafel enthaltenen Zahlen wurden mit einem Palladiumdraht erhalten. Der Draht wurde für diese Bestimmungen vortheilhafter als die Lamelle befunden, weil man die Spannungsgränze rascher erreicht. Uebrigens führt eine Lamelle, obwohl langsamer, zu denselben Resultaten. — Geschmolzenes und geschmiedetes Metall zeigen in Bezug auf die Spannungen keine Verschiedenheiten. — Das Metall verhält sich auch gleich, es mag durch die Säule oder durch längeres Verweilen in Wasserstoff mit diesem beladen worden seyn.

Diese Zahlen zeigen, daß die Verbindung Pa^2H bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich Gas entläßt. Die Wasserstoffspannungen, welche die Zersetzung der Verbindung begränzen, wachsen anfangs langsam; allein von 140° an verrathen sich sehr schwache Temperaturveränderungen durch ein sehr rasches Wachsen des Drucks. Zwischen 130° und 140° wird die Spannung dem atmosphärischen Drucke gleich.

Diese Verbindung kann demnach nicht bei einer Temperatur über 130° bereitet werden. Die bequemste Temperatur zu ihrer Darstellung ist die des siedenden Wassers, bei welcher die Dissociationsspannung geringer ist als ein Drittel des atmosphärischen Drucks.

Kurz, unsere Versuche stellen fest, daß das Palladium mit dem Wasserstoff eine bestimmte Verbindung von der Formel Pa^2H bildet. Ist diese Verbindung einmal gebildet, so kann sie Wasserstoff auflösen nach Art des Platins und in veränderlicher Menge, je nach seinem physischen Zustand. Diese Eigenschaft der Verbindung Pa^2H erklärt die Verschiedenheit der numerischen Resultate, die Graham erhielt, je nachdem er das Palladium als Draht oder als Schwamm anwandte.

In einer künftigen Mittheilung werden wir zeigen, daß Kalium und Natrium Verbindungen bilden, deren Formeln

des Gases müssen eine sehr rasche Abnahme des Drucks herbeiführen. Diefß leuchtet aus folgenden drei Bestimmungen hervor:

Temperaturen	Gasvolum	Spannungen
161°	62 Vol.	734 ^{mm}
160	38	435
161	29	391

$K^2 H$ und $Na^2 H$ sind ($K = 39$, $Na = 23$). Diese Verbindungen bilden mit dem hydrogenirten Palladium $Pa^2 H$ eine Reihe parallel derjenigen, von welcher Hr. Wurtz das erste Glied in der Verbindung des Kupfers mit dem Wasserstoff $Cu^2 H^2$ ($Cu = 63,5$) entdeckt und Kupferhydrür genannt hat.

**XV. Ueber die Refraction der Gase;
von Hrn. Mascart.**

(Compt. rend. T. LXXVIII, p. 417.)

Gestützt auf die Emissionshypothese hat Newton den Schluß gezogen, daß die *Brechkraft* eines Körpers oder der Ueberschuß $n^2 - 1$ des Quadrats des Brechungsindex über die Einheit proportional seyn müsse der Dichte dieses Körpers d. h. der Masse der Volumseinheit. Diefß Gesetz der Brechkräfte erwies sich fehlerhaft fast bei allen Anwendungen, die man davon auf starre und flüssige Körper zu machen gesucht hat; allein man nimmt gemeiniglich an, daß es für Gase richtig sey. Da die Undulationslehre bisher nicht erlaubt hat, dieß Gesetz auf theoretische Betrachtungen zurückzuführen, so ist von Interesse zu sehen, bis zu welchem Punkt es der Erfahrung entspricht. Da die Brechung der Gase sehr schwach ist, wenigstens unter den Umständen, unter welchen man operiren kann, so ist die Brechkraft $n^2 - 1$ fast das Doppelte der Differenz $n - 1$, die ich Kürze halber *Brechungsüberschuß* nennen will. Nimmt man überdieß die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac an, so kann man die Veränderungen der Brechung eines Gases mit der Temperatur und dem Druck ausdrücken durch die Formel

$$\frac{(n - 1)(1 + \alpha t)}{H} = \frac{n_0 - 1}{760},$$