

oder aber das entwickelte Gas war noch mit dem bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyanalium gleichzeitig gebildeten Schwefelkohlenstoffe verunreinigt. Allerdings war das Kohlenoxysulfid nach der Angabe des Entdeckers gereinigt worden; derselbe empfiehlt nämlich, das Gas durch eine lange, Scheiben von ungeschwefeltem Kautschuck enthaltende Röhre zu leiten. Allein ich überzeugte mich bald, daß die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff auf diese Weise nur äußerst schwierig hinweggenommen werden. Die Idee lag nahe, das Kohlenoxysulfid durch das Triäthylphosphin selbst zu reinigen. Zu dem Ende wurde eine ziemlich lange Röhre mit Baumwolle gefüllt, durch welche man eine Auflösung von Triäthylphosphin in Aether laufen ließ. Diese Röhre wurde dann mit dem Entwicklungskolben, welcher für die Darstellung des Kohlenstoffoxysulfids diente, verbunden. Nachdem das Gas einige Zeit durch die triäthylphosphingetränkte Baumwolle gestrichen war, hatten sich die dem Eintritt desselben zunächst liegenden Schichten intensiv roth gefärbt; diese Färbung wurde in den weiter liegenden Schichten schwächer und schwächer; über die Mitte hinaus war sie nicht mehr wahrnehmbar.

Das so gereinigte Gas wurde in Cylindern über Quecksilber aufgefangen. Es erwies sich als reines Kohlenoxysulfid; von Natronlauge wurde es unter Bildung von Natriumcarbonat und Natriumsulfid alsbald absorbirt. Triäthylphosphin, mittelst einer gekrümmten Pipette in das über Quecksilber abgesperrte Gas eingespritzt, lieferte, wie zu erwarten stand, keine Spur mehr der rothen Krystalle.

Das Triäthylphosphin kann also nach wie vor als empfindlichstes Reagens auf Schwefelkohlenstoff verwendet werden.

Der Kohlenstoffoxysulfid ist in Triäthylphosphin etwas löslich. Die Phosphorbase absorbirt beiläufig ihr eigenes Volum des Gases.

### 30. J. C. Poggendorff: Ueber das galvanische Verhalten des Palladiums.

In seiner merkwürdigen Arbeit über das Hydrogenium hat Graham unter Anderem gezeigt, daß das Palladium, wenn es Wasserstoff einsaugt, sich ausdehnt, und wenn es denselben verliert, noch stärker zusammenzieht. Ein Palladiumdraht, der anfangs 609<sup>mm</sup>,144 maß, verlängerte sich durch vollständige Sättigung mit Wasserstoff um 9<sup>mm</sup>,77, und kam nach Austreibung des Gases auf 599<sup>mm</sup>,444 zurück, verkürzte sich also um 9<sup>mm</sup>,7.

Beide Erscheinungen lassen sich, sobald man gerade keine numerischen Bestimmungen verlangt, in sehr demonstrativer Weise darthun, wenn man das Palladium auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff imprägnirt, und sich dabei einer sehr dünnen Platte be-

dient. Ich wandte eine Platte an, welche bei  $118^{\text{mm}},0$  Länge und  $28^{\text{mm}},0$  Breite nur  $0^{\text{mm}},1$  dick war, und  $8^{\text{mm}},0$  entfernt von einer Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure stand.

Verbindet man dieses Plattenpaar mit einer kleinen Grove'schen Batterie von zwei Elementen in der Weise, daß sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muß, so sieht man dasselbe schon nach wenigen Minuten sich vom Platin abbiegen und ganz beträchtlich krümmen. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat diese Krümmung ihr Maximum erreicht. Nun tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, vermöge welcher die Platte sich anfangs gerade richtet, dann noch mehr dem Platin zu biegt, und endlich mit demselben in Berührung kommt, wodurch denn der elektrolytische Proceß seine Endschafft erreicht. Der Grund dieser doppelten Krümmung der Palladiumplatte ist offenbar einfach der, daß sich zuerst ihre dem Platin zugewandte Seite und später die andere mit Wasserstoff sättigt.

Ist hierdurch die Ausdehnung des Palladiums bei Aufnahme von Wasserstoff dargethan, so läßt sich andererseits die Zusammenziehung des Metalls bei Austreibung des Gases fast noch augenfälliger machen. Dazu ist nur erforderlich, daß man die Platte, nachdem sie auf das Maximum ihrer ersten Krümmung gekommen ist, aus der Flüssigkeit nimmt, abspült, abtrocknet und über eine Weingeistflamme bringt. So wie sie hinreichend heiß geworden ist, krümmt sie sich in entgegengesetztem Sinn, außerordentlich rasch und so stark, daß sie förmlich aufgerollt erscheint.

Schließlich mag noch bemerkt sein, daß, wiewohl es Graham und Würtz nicht geglückt ist, auf rein chemischem Wege ein Palladiumhydrür darzustellen, doch eine solche Verbindung durch den elektrolytischen Proceß gebildet zu werden scheint. Denn die verdünnte Schwefelsäure, in welcher dieser Proceß vorgenommen wird, färbt sich intensiv braun, ohne sich zu trüben oder etwas abzusetzen. Eine Lösung von ätzendem Kali oder Ammoniak, welche, nach einer vor vielen Jahren von mir gemachten Beobachtung, durch das Tellur eine so schön und tief rothe Färbung bekommt (Monatsberichte d. Acad. f. 1848), bleibt dagegen mit Palladium wasserklar und ungefärbt.

## Correspondenzen.

31. Ch. Friedel, aus Paris den 20. Februar 1869.

Die Sitzung der Academie des Sciences vom 15. bot mehrere interessante Mittheilungen. Hr. Wurtz hat die Arbeit des Hrn. Salet, von welcher ich schon in meinem letzten Briefe der Gesellschaft Mittheilung gemacht habe, überreicht. Ich füge noch ein sehr