

neue Form der Bewegung habe ich zuerst vor 2 Jahren in einem grösseren Werke versucht, und ich finde jetzt, dass das Princip von grosser Tragweite ist, und dass es allein im Stande ist die chemischen Vorgänge mit dem Gesetz der Erhaltung der Kraft in Einklang zu bringen. Zugleich ergibt sich, dass die Temperatur eines Gases nicht die ganze Summe der Bewegung vorstellt, welche darin enthalten ist, sondern dass die bei weitem grössere Menge derselben in den chemischen Qualitäten beruht, die nicht auf das Thermometer wirken und nicht übertragbar sind, wie die Wärmebewegung

77. Friedr. Mohr: Ueber die metallische Natur des Wasserstoffs.

(Vorgelegt in der Sitzung von Hrn. C. A. Knop.)

Th. Graham*) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass Palladium als Wasserstoffpol in einer Zersetzungszelle verwendet, an Volumen und Gewicht zunimmt, dabei aber seine metallische Natur behält. Während der Wasserstoff sich auf Platin und anderen Metallen frei entwickelt, wird er hier von dem Palladium festgehalten und in seine Substanz aufgenommen. Der neue Körper ist unbedenklich als eine chemische Verbindung anzusehen, weil der Wasserstoff seine gasförmige Natur verloren hat. Es ist dies schon das zweite Mal, dass man aus der Erhaltung der metallischen Eigenschaft auf die metallische Natur des gasförmigen Körpers geschlossen hat. Das erste Mal geschah dies bei dem Ammonium, NH_4 , welches in Quecksilber aufgenommen, dieses in schwammiges, aufgetriebenes Amalgam verwandelte.**) Auch hier ist die Darstellung des unbekanntten Körpers Ammonium im metallischem oder im reinen Zustande nicht gelungen. Es wird deshalb von Graham angenommen, dass der Wasserstoff an sich ein metallischer Körper sei, der aber bei den uns zugänglichen Temperaturen verflüchtigt sei, und dabei haben wir als Analogie die Thatsachen, dass Quecksilber, Zink, Kalium, Natrium wirkliche Metalle sind, aber durch Hitze in Dämpfe verwandelt werden, wobei sie keine Eigenschaft eines Metalles mehr besitzen. Das flüchtigste aller Metalle ist das Quecksilber, und da wäre allerdings ein sehr grosser Sprung von dem bei 360° kochenden Quecksilber zu dem bei keiner Temperatur und keinem uns erreichbaren Druck zu einer Flüssigkeit zu verdichtenden Wasserstoff. Aufwärts sind die Sprünge nicht so gross. Der Schwefel, welcher zwar nicht als Metall erscheint, aber durch die Reihe Selen, Tellur, Arsen, Antimon als ein metallähnlicher Körper angesehen werden kann, verflüchtigt sich nicht weit

*) Ann. Chem. Pharm. 150, 358.

**) Landolt, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI. 846.

von dem Siedepunkt des Quecksilbers, und es kommen nun die andern eben genannten Stoffe in einer Reihe, und wir können annehmen, dass im Knallgasgebläse alle Metalle, selbst Eisen und Platin, die Gasform annehmen, und dann aufhören, Metalle im gewöhnlichen Sinne zu sein. Es liegt also nichts Ungereimtes in der Annahme, dass der Wasserstoff bei irgend einer uns unzugänglichen Temperatur als Metall erscheinen könne.

Dass sich Wasserstoff im freien Zustande nicht mit Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon verbindet, habe ich in meiner mechanischen Theorie der Affinität aus seinem Gaszustand erklärt und dafür eine Reihe Thatsachen angeführt. Wenn nämlich die fertigen Verbindungen dieser Körper mit Wasserstoff durch eine glühende Röhre geleitet werden, so zerfallen sie wieder in ihre Elemente, und der Wasserstoff nimmt sein ursprüngliches Volum wieder an. Wenn also Wärme, die beim Act der Zersetzung als Molekularbewegung eintritt, die fertige Verbindung wieder zerstört, so hindert dieselbe Molekularbewegung, wenn sie im freien Gase vorhanden ist, die Entstehung der Verbindung. Wird dagegen der Wasserstoff in unmittelbarer Berührung des zweiten Körpers entwickelt, so kann er sich mit ihm verbinden, ehe er die ihm natürliche Gasform angenommen hat. Hat er aber nur den Weg von $\frac{1}{1000}$ Millimeter zurückzulegen, ebe er an den zweiten Körper kommt, so tritt die Verbindung nicht mehr ein. Die Wirkung des *status nascendi* beruht also darauf, dass der gasförmige Körper noch nicht seine natürliche Molekularbewegung angenommen haben darf, wenn er sich mit einem andern Körper verbinden soll, d. h. er muss eben aus einer flüssigen Verbindung durch eine andere Affinität ausgeschieden werden. So zersetzt auch Wasserstoffgas nicht das Kupferoxyd im Kupfervitriol, wohl aber wenn es mitten in der Kupferlösung ausgeschieden wird (Daniell'sche Kette.) Ganz dieselbe Bewandniss hat es auch mit dem Palladium-Wasserstoff. Wenn die fertige Verbindung durch Hitze zerstört wird und gasförmigen Wasserstoff ausgiebt, so kann der natürliche Wasserstoff nicht in die Verbindung eintreten, sondern nur dann, wenn der Wasserstoff noch keine Gasform angenommen hat. Alle die andern Körper, welche mit Wasserstoff sich verbinden, von Schwefel, Phosphor bis zum Antimon, sind selbst flüchtige Stoffe und hier überwindet die flüchtige Natur des Wasserstoffs die träge des andern Körpers, aber auch hier giebt sich die Einwirkung des Metalloids zu erkennen, indem die Wasserstoffverbindungen um so weniger flüchtig sind und um so leichter durch Wärme zerstört werden, als der zweite Körper selbst weniger flüchtig ist. So wird Antimonwasserstoff von einer niedern Temperatur zerstört als Arsenwasserstoff, und dieser ebenso gegen die folgenden. Im Palladium-Wasserstoff hat aber die feuerbeständige Natur des Palladiums über die flüchtige des Wasserstoffs den Sieg

davon getragen; die neue Verbindung ist fest und kein Gas. Ob aber überhaupt ein Körper mit Wasserstoff eine Verbindung eingeht, kann nur auf dem Wege der Erfahrung gesucht und gefunden werden. Es ist vorauszusehen, dass, wenn ein Platin-, ein Iridiumwasserstoff beständen, sie wahrscheinlich auch fest sein würden. Der Kohlenwasserstoff entsteht weder durch direkte Verbindung noch im *status nascendi*, sondern durch einen Vorgang im Leben der Pflanze, der von allen uns der räthselhafteste ist.

Wenn in einer voltaischen Zersetzungszelle sich Palladium-Wasserstoff bildet, so muss der Strom für eine gleiche Menge ausgeschiedenen Sauerstoffs um etwas stärker sein, als wenn der Wasserstoff an einer Platinelectrode gasförmig abgeschieden wird. In dem ersten Falle wird ein Theil des Stromes nicht verwendet, der im zweiten Falle dazu dient, dem Wasserstoff seine Gasform wieder zu geben. Derjenige Antheil des Stromes, der sich im Leitungsdrahte in jedem Zeitdifferential in Wärme umsetzt, wirkt auf die Galvanometernadel; dagegen derjenige Antheil, welcher in den Zersetzungsprodukten eine Verwendung als lebendige Kraft (Gaszustand) findet, kann nicht auf die Nadel wirken, weil er sonst zwei Wirkungen hätte, was gegen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft anstösst.

Der Versuch kann nur durch Messung der in einer einfachen galvanischen Zelle frei werdenden Wärme und Wägung des galvanisch verbrauchten Zinkes angestellt werden, denn bei Einschaltung eines Galvanometers ist jede Wärmemessung unmöglich. In einem Becherglase combinirt man eine amalgamirte gewogene Zinkplatte mit einer dünnen Palladiumplatte und verdünnter Schwefelsäure von gemessener Temperatur. Das amalgamirte Zink darf von der Schwefelsäure nicht angegriffen werden, ohne mit der Palladiumplatte in Contact zu stehen. Nachdem das Becherglas mit schlecht wärmeleitenden Stoffen umgeben ist, die Temperatur durch ein eingesenktes Thermometer festgestellt ist, lässt man die Zink- und Palladiumplatte sich berühren, und lässt die Wirkung so lange vor sich gehen, bis das Thermometer 6 bis 8° C. gestiegen ist. Man zieht die Zinkplatte rasch heraus, spült sie mit destillirtem Wasser ab und stellt sie zum Trocknen und Wägen hin. Reducirt man nun die Flüssigkeit, Glas, Zink, Palladium nach ihrer spezifischen Wärme auf Wasserwerthe, so erhält man die freigewordene Wärme in Wärmeeinheiten von 1 Grm. auf 1° C. Hat man nun das Zink zurückgewogen, so kann man die entwickelte Wärme in Einheiten auf 1 Aequivalent Zink (82,5 Grm.) berechnen. Macht man nun denselben Versuch mit einer Platinplatte statt des Palladiums, so erhält man die Summe der Wärme für den Fall, dass aller Wasserstoff gasförmig entwickelt wurde. Man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass die Summe der freiwerdenden Wärme für eine gleiche Menge Zink bei den Versuche mit Palladium grösser

sein wird, als bei Platin, weil im ersten Falle mit Platin der Wasserstoff keine Gasform angenommen hat.

Der einzige Grund, dem Wasserstoff unter uns unbekanntem Verhältnissen die Natur eines Metalles beizulegen, liegt in der metallischen Beschaffenheit des Palladiumwasserstoffs, überhaupt in der Beobachtung, dass metallähnliche Körper nur aus Metallen bestehen, dass aber nichtmetallische Körper, Schwefel, Selen, Phosphor bei ihrer Verbindung im Allgemeinen die metallische Beschaffenheit aufheben. Nun ist allerdings die Scala der Eigenschaften der Metalle vom Lithium bis zum Iridium eine sehr grosse. Bleiglanz erscheint uns ebenso metallisch, wie regulinisches Antimon, ohne dass wir darum den Schwefel zu den Metallen rechnen können.

Das Metallähnliche des Wasserstoffs liegt also eigentlich nur in seiner grossen Molekularbewegung, wodurch er in gewisser Beziehung dem Kalium nahe tritt, welches eine noch grössere hat. Das erste geht aus der grossen lichtbrechenden Kraft des Wasserstoffs hervor, wie ich an einer andern Stelle (diese Berichte S. 152) nachgewiesen habe. Dass das Kalium eine noch grössere Molekularbewegung hat, geht aus dem Umstand hervor, dass es das Wasser unter Wärmeentwicklung zersetzt. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass das Kaliumatom 39,11 wiegt, während der Wasserstoff nur 1 wiegt, und da jedenfalls immer ein Atom Kalium an die Stelle eines Atoms Wasserstoff tritt, wenn eine sauerstoffhaltige Verbindung zersetzt wird, so folgt daraus, dass wenigstens ein ganzes Atom Kalium mehr Molekularbewegung besitzt, als ein Atom Wasserstoff. Es bleibt nun immer möglich, dass Kalium an sich weniger Molekularbewegung besitzt, als Wasserstoff, dass es aber durch sein 39,11faches Gewicht, welches zur Wirkung kommt, dieses Defizit reichlich ersetzt. Ebenso ist fraglich, ob Caesium und Rubidium an sich basischer sind als Kalium, da sie jedesmal mit ihrem weit grösseren Atomgewicht einfallen. Die Zersetzung des Wassers durch Kalium, oder, wie es die neuere Chemie nennt, die Vertretung des Wasserstoffs durch Kalium im Wasser, ist ein sehr verwickelter Vorgang, von dessen Einzelheiten wir noch keine Rechenschaft geben können. Zuerst wird Wärme entwickelt, weil der Sauerstoff im Kali viel feuerbeständiger geworden ist, als er im Wasser war, sodann weil Kali weniger flüchtig ist, als Kalium. Es wird Wärme verbraucht, weil der Wasserstoff sein Volumen, seine Spannung und Permanenz, seine Verbrennungswärme wieder angenommen hat; es wird Wärme frei, weil sich das Kali im Wasser löst und in dieser Lösung das Wasser weniger flüchtig ist, als es im reinen Zustand war; es wird endlich Wärme verbraucht, weil in der Kalilösung das Wasser einen niedrigeren Gefrierpunkt angenommen hat. Es liegen also 5 Momente vor, welche die Wärme-

entwicklung beeinflussen von denen 3 positiv, 2 negativ sind. Die Differenz dieser beiden Gruppen ist die wirklich freiwerdende Wärme.

Eine vollständige Mechanik des chemischen Vorganges würde die Bestimmung dieser einzelnen Grössen zur Aufgabe haben.

78. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXX; vorgetragen vom Verf.)

Eudiometer mit beweglichen Funkendrahnten. [26]

Die öftere Wiederholung des Versuches der Zersetzung des Phosphorwasserstoffs, welchen ich der Gesellschaft in der letzten Sitzung gezeigt habe, hat zur Construction eines einfachen Apparates geführt, der sich mit grosser Sicherheit und Leichtigkeit handhaben lässt, und welcher die Anstellung einiger sehr merkwürdigen Versuche gestattet.

Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass man bei der Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom, die Electricität von Kohle zu Kohle überspringen lassen muss, um die Zerstörung des Apparates durch die Bildung leicht schmelzbaren Phosphorplatin zu vermeiden. Das

Einschmelzen von Kohlespitzen in einem Eudiometerrohre bietet grosse Schwierigkeiten; eine höchst unangenehme Operation ist aber auch das Reinigen des Apparates, nachdem sich der Phosphor an der Kohle und an den Glaswänden des Rohres angesetzt hat. Diese Schwierigkeiten sind alsbald beseitigt, wenn man in einer Entfernung von 5 bis 6 Centimeter von der Wölbung des Eudiometers zwei kurze enge Ansatzröhren anschmilzt, welche rechtwinklich zur Achse der Röhre einander gegenüber stehen, wie das der eingedruckte Holzschnitt zeigt, welcher den Apparat in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse darstellt. An den Enden dieser Röhrchen sind kleine Stahlkappen aufgekittet, auf welche Schlusschrauben von Stahl mit Hilfe von Lederachei-

