

Es gaben die Salpetersäurereaction des Graphites nicht und erwiesen sich daher als Graphitite die folgenden Vorkommnisse:

1. Das Vorkommniss von Altstadt in Mähren.
2. Das Vorkommniss von Storgård, Finnland.
3. Das Vorkommniss von Irkutsk, Sibirien.
4. Das Vorkommniss von Karsok, Omenask Fjord, Grönland.
5. Das Vorkommniss von Wake County, Nord-Carolina.
6. Das Vorkommniss von Takaschimiza, Kreis Fuen, Provinz Etschin, Japan.
7. Das Vorkommniss von Levigliani, Apenninen.
8. Das Vorkommniss vom Diedelkopf, Tirol.

Mit den in der oben citirten Abhandlung angeführten Vorkommnissen habe ich jetzt insgesamt 31 untersucht. Davon waren sechszehn Graphit und fünfzehn Graphitit. — Auch eine auf künstlichem Wege gewonnene Substanz, welche als Graphit galt, habe ich untersucht. Nach G. Rose geht der Diamant, wenn er bei Abschluss der Luft sehr stark erhitzt wird, in Graphit über<sup>1)</sup>. Ich habe dieses Experiment wiederholt. Nach circa 25 Minuten dauerndem, sehr starkem Erhitzen eines Diamantkryställchens bei — übrigens wohl nicht ganz vollkommenem — Luftabschluss war der Diamant auf seiner Oberfläche mit einer schwärzlich-grauen Schicht bedeckt, welche sich unter dem Mikroskop als aus Kügelchen oder vielmehr hohlen Halbkügelchen von starkem Graphit- resp. Metallglanze und graphitgrauer Farbe bestehend erwies. Diese graphitgrauen Kügelchen schienen eine krystalline Structur zu besitzen, gaben aber die Salpetersäurereaction des Graphites nicht, waren also auch kein Graphit.

---

### 28. Theodor Wilm: Ein Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hatte Woehler<sup>2)</sup> einen einfachen Apparat vorgeschlagen, um die Beladung von Palladium mit Wasserstoff zu beobachten. — Obleich sich jene interessante Erscheinung auf die von Woehler angegebene Weise auch einem grösseren Publicum vor Augen führen lässt, so beansprucht dennoch die Vorbereitung und Ausführung eines solchen Versuches weit mehr Zeit, als für ein sicher und schnell auszuführendes Vorlesungsexperiment gewöhnlich zulässig

<sup>1)</sup> Monatsber. d. Berl. Akad. 1872, Juni, S. 516.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1715.

sein dürfte; dasselbe gilt in noch grösserem Masse von einer von H. Schiff<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Modification desselben Versuches.

In sehr einfacher und für ein grösseres Auditorium auch aus weiter Entfernung deutlich zu verfolgender Weise lässt sich die Occlusion des Wasserstoffs durch Palladium folgendermaassen zeigen.

Ein U-förmig gebogenes, unten in der Mitte zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen von gewöhnlichem Glase ist an einem Ende mit seinem rechtwinklig abgeboenen Schenkel mit den Waschflaschen verbunden, durch welche Wasserstoff, aus einem Kipp'schen Apparate entbunden, behufs Reinigung und Trocknung streicht. Auf dem anderen Schenkel des U-Röhrchens ist vermittelt eines dickwandigen Stückchens Kautschuckrohres ein absolut dicht schliessender Glashahn so aufgesetzt, dass sich die möglichst eben abgeschnittenen und rund abgeschmolzenen Mündungen berühren, um die Gasdiffusion möglichst gering zu machen.

Das Palladium wird in Schwammform angewendet, am besten, wie es aus dem leicht rein zu erhaltenden, gelben, krystallinischen Salz, dem Palladosammoniumchlorid,  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , durch mässiges Glühen an der Luft und zuletzt kurze Zeit in einer Wasserstoffatmosphäre resultirt.

Nachdem man ungefähr 3—4 g Palladiumschwamm in die kugelförmige Erweiterung der U-Röhre gebracht hat, erhitzt man in einem Strome trocknen Wasserstoffgases erst das Metall, darauf die ganze U-Röhre zur Entfernung des gebildeten Wassers vorsichtig mit der Flamme eines gewöhnlichen Gasbrenners. Nachdem die Luft längst sowohl aus dem Röhrchen als auch aus dem Palladiumschwamm verdrängt ist, gelingt es selbst bei recht starkem Gasstrom und während das Metall noch eine sehr hohe Temperatur besitzt, in den seltensten Fällen, eine constant brennende Wasserstoffflamme jenseits des Glashahnes anzuzünden; nur wenn bei starker Gaszufuhr der Austritt des Wasserstoffs durch den Glashahn auf ein Minimum reducirt wird, so dass der Wasserstoff über dem Palladium sich unter einem gewissen Drucke befindet, lässt sich eine kleine constant brennende Flamme erhalten, während man bei ganz geöffnetem Glashahn nur eine Reihe explosionsartig aufbrennender und sofort verlöschender Flammen beobachtet.

Nachdem der Palladiumschwamm noch kurze Zeit stärker aber noch weit unter Rothgluth erhitzt worden ist, wobei er erfahrungsgemäss keinen Wasserstoff occludiren kann, hört man auf zu erwärmen und schliesst nach einigen Secunden den Glashahn an einem Schenkel der U-Röhre.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1727.

Jetzt beobachtet man die intensive Occlusionerscheinung, indem bei ungehindertem Wasserstoffzutritt aus dem Kipp'schen Apparate, trotz des absolut dichten Verschlusses durch den Glashahn des U-Rohres, der Wasserstoffstrom, in ursprünglicher Kraft in den geschlossenen Apparat einströmend, vom sich allmählich abkühlenden Palladium mehrere Minuten lang aufgenommen wird. Nach und nach wird der Wasserstoffstrom langsamer und hört endlich ganz auf, wenn nach vollständiger Abkühlung der Palladiumschwamm genugsam beladen ist. Erhitzt man nun neuerdings das mit Wasserstoff beladene Metall, während noch einerseits der Zutritt des Gases aus dem Kipp'schen Apparat wie von Anfang an derselbe bleibt, andererseits der Glashahn am U-Rohr geöffnet ist, so kann man nun eine langgestreckte, starke und constant brennende Flamme von Wasserstoff an der Mündung des Glashabnes anstecken, welche sich aber sofort bedeutend verkleinert und schnell erlischt, sowie das Erhitzen der den Metallschwamm enthaltenden Kugel unterbrochen wird; dieser Umstand allein schon ist sehr geeignet, die bei der geringsten Abkühlung des noch sehr heissen Schwammes sofort beginnende intensive Occlusion von Wasserstoff zu veranschaulichen.

Der Versuch dauert nur wenige Minuten und lässt sich mit einem auf angegebene Weise mit Palladiumschwamm beschickten Röhrchen beliebig oft wiederholen. Etwas störend wirkt nur nach beendigter Occlusion und nachdem der Glashahn, sowie das andere Ende des U-Röhrchens dicht verschlossen worden, die allmähliche Bildung von einem Wasserbeschlag in beiden Schenkeln über dem Palladium. Es kann dies nur eine Folge der unvermeidlichen Diffusion von Wasserstoff und des Austausches desselben gegen Luft durch die noch so gut schliessenden Kautschukverbindungen sein; daher man, falls der Versuch nach längerer Zeit wiederholt werden soll, immer erst die oben beschriebene Trocknung der Röhre und ihres Inhalts durch Erhitzen in trockenem Wasserstoffstrom auszuführen gezwungen ist.

St. Petersburg, im December 1891.

Laboratorium der Kaiserl. Ingenieur-Akademie.