

Das Verhalten des Wasserstoffes zu Blei und anderen Metallen

von

G. Neumann und F. Streintz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. December 1891.)

In der letzten gemeinschaftlichen Untersuchung wurde zur Erklärung von physikalischen Erscheinungen, welche an der negativen Platte eines Secundärelementes auftreten, die Annahme gemacht, dass Blei die Fähigkeit besitze, Wasserstoff zu absorbiren.¹

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diese Annahme zu beweisen. Wir versuchten den Beweis nach zwei verschiedenen Methoden zu erbringen: erstens durch Untersuchung des auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff versehenen Metalles und zweitens dadurch, dass geschmolzenes Blei, durch welches ein Strom des Gases geleitet worden war, auf dieses geprüft wurde. Die letztere Methode, welche nach ihrem Erfinder die Graham'sche genannt werden kann, wurde dann auf eine Reihe anderer Metalle, und zwar auf Palladium, Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt und Aluminium ausgedehnt.

1. Verhalten des Wasserstoffes zu Blei.

In jüngster Zeit sind über diesen Gegenstand zwei Arbeiten erschienen;² es möge uns gestattet sein, eine Kritik derselben voranzuschicken. Cantor will durch titrimetrische Messungen

¹ Streintz und Neumann, Wied. Ann., 41, 1890, S. 106 ff.

² M. Cantor, Monatshefte für Chemie, XI, 1890, S. 433 und H. Strecker, Inaug. Dissert., Berlin 1891, Springer.

erwiesen haben, dass eine Occlusion von Wasserstoff durch Blei unmöglich sei. Seine Untersuchungsweise beruht auf der von Aron¹ und Frankland² bei der Ladung von Secundärelementen beobachteten Concentrationsänderung des Elektrolytes. Er füllt ein eigens hergerichtetes Element, in welchem Platin die Anode und ein Theil der negativen Platte eines Accumulators der El. Pow. Stor. Comp. die Kathode bildet, mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure von bekannter Concentration. Nachdem nun das Element geladen und die während dieses Processes entwickelte Quantität Wasserstoff und Sauerstoff getrennt gemessen war, wird in einer gewogenen Vorprobe titrimetrisch die procentische Zusammensetzung und dann die Gesammtmenge Schwefelsäure des Elektrolytes ermittelt.

Mit Hilfe der so gewonnenen Zahlen berechnet nun Cantor die nach der Ladung im Elektrolyte vorhandene Quantität Wasser und die derselben äquivalente Menge Wasserstoff, welche zu dem während der Elektrolyse entwickelten addirt, einen Schluss auf die Beschaffenheit der Kathode nach der Ladung gestattet. Ist nämlich die berechnete und die während der Ladung entwickelte Wasserstoffmenge zusammen kleiner als das Quantum Wasserstoff des ursprünglichen Elektrolytes, so ist Wasserstoff von der Kathode occludirt, ist sie gleich, so ist nichts aufgenommen worden.

Ohne Zweifel hätte eine auf dieser Überlegung basirende Untersuchung zu brauchbaren Resultaten führen müssen, wenn nicht Herr Cantor bei ihrer Durchführung einige Fehler begangen hätte. Er hat nämlich, um bei der Vorprobe Durchschnittszahlen für den SO_3 -Gehalt des Elektrolytes zu bekommen, den Zellinhalt mittelst einer Pipette aufgesogen und wieder in das Gefäss zurückgegeben. Hierbei kommt natürlich die geladene Bleiplatte mit Luft in Berührung, der eventuell occludirte Wasserstoff wird zu Wasser oxydirt und geht in den Elektrolyt über.³

¹ H. Aron, *Elektrotech. Zeitschr.*, 4, 1883, 101.

² Frankland, *Proceedings of the Roy. Society*, 35, 67.

³ Nach W. Kohlrausch (*Wied. Ann.*, 34, S. 591, 1888) ist es nicht rathsam, geladene Accumulatoren zu entleeren, da sich die negativen Elektroden an der Luft bedeutend erhitzen, weil das fein vertheilte metallische Blei durch den Sauerstoff der Luft energisch oxydirt wird. Grössere Wahrscheinlichkeit scheint uns jedoch die eben gemachte Annahme zu besitzen.

Es ist also bei diesem Untersuchungsmodus gar nicht möglich, Wasserstoff in der Bleiplatte nachzuweisen, selbst wenn solcher während der Ladung occludirt wurde.

Ein zweiter Mangel der Cantor'schen Untersuchungsweise besteht in der Art der Bestimmung der gesammten, im Elektrolyte vorrätigen SO_3 -Menge. Zu diesem Ende müssen nämlich die Zelle und die Elektroden von aller anhaftenden Schwefelsäure befreit werden. Die Gewinnung der Schwefelsäure von den Zellwänden und der Anode bietet keine Schwierigkeiten, ein mehrmaliges Abspülen mit Wasser genügt. Allerdings fehlen auch darüber irgendwelche Angaben in der Abhandlung des Herrn Cantor. Ganz anders steht es mit der Kathode. Nach von uns angestellten Versuchen nimmt die aus einer Kathode eines El. Pow. Stor. Comp.-Accumulators geschnittene Platte von $19:12:3$ mm Grösse, also eine solche, wie sie Herr Cantor anwandte, nach längerem Liegen in verdünnter Schwefelsäure und oberflächlichem Abtrocknen mit Fliesspapier circa 0.5 g Flüssigkeit auf. Diese darf natürlich nicht vernachlässigt werden, sie muss quantitativ herausgewaschen werden. Welche Schwierigkeiten das vollkommene Ausstüssen solcher Platten bietet, haben unsere weiter unten beschriebenen Versuche gezeigt. Es waren bei einer 30 Maschen grossen Platte aus einem El. Pow. Stor. Comp.-Accumulator nicht weniger als 20 l Waschwasser nöthig! Schon aus diesem Grunde ist die Übereinstimmung der Zahlen, welche Herr Cantor für den Wasserstoffgehalt des Elektrolytes vor und nach der Ladung gefunden hat, befremdlich. Sie wird es aber noch mehr, wenn man bedenkt, dass während der Entleerung der Zelle der Strom unterbrochen wird und daher eine Sulfatbildung auf Kosten des Elektrolytes unvermeidlich ist.

H. Strecker versucht durch Auspumpen der geladenen Platte mit der Luftpumpe ebenfalls zu beweisen, dass während der Ladung keine Occlusion von Wasserstoff stattfindet. Seine Versuche sind aber gleichfalls ohne Belang, da er die geladenen Platten ebenso wie Herr Cantor dem Einfluss der Luft aussetzt, also den Wasserstoff nach der Ladung wieder oxydirt. Übrigens beweist der dritte Versuch des Herrn Strecker¹ von wie grosser

¹ l. c. S. 15.

Wichtigkeit es ist, die geladenen Platten vor Luftzutritt zu schützen. Bei diesem Versuch brachte er nämlich die geladene Platte direct aus der Säure unter den Recipienten der Luftpumpe und beobachtete nach dreitägigem Stehen keinen Wasserstoff. Es ist aber klar, dass die Schwefelsäure mit dem Blei in Action getreten ist, deren Producte Wasserstoff und Bleisulfat sind. Der entwickelte Wasserstoff kann nicht unbeträchtlich sein und berechnet sich bei Grössenverhältnissen, wie sie Herr Cantor angewendet hat, folgendermassen: Wie erwähnt, saugt eine solche Platte 0·5 g verdünnte Schwefelsäure (20%) auf. In derselben sind enthalten 0·1 g H_2SO_4 mit 0·00201 g oder 22·6 cm^3 Wasserstoff, welcher bei der bedeutenden Oberfläche wohl zum grossen Theil in Freiheit gesetzt wird. Diese grosse Menge Gas hat Herr Strecker nicht beobachtet, was nur dadurch erklärlich ist, dass der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft im Recipienten oxydirt worden ist. Ebenso wie dieser Wasserstoff sich der Beobachtung entzieht, muss auch eventuell ocludirter Wasserstoff verloren gehen.

Wir gehen nun daran, die von uns ausgeführten Versuche zu beschreiben und deren Ergebnisse mitzuthemen.

1. Methode.

Ein Argandlampencylinder wird mit zwei durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch zwei Öffnungen des oberen Gummistopfens führen Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten, an welchen sich je eine 30 Maschen grosse Kathode und Anode eines El. Pow. Stor. Comp.-Accumulators befinden. In einer dritten steckt eine Röhre, welche direct unter dem Stopfen endigt und mit einem Heber verbunden ist, der zu einem Kolben führt. Der untere Stopfen enthält eine Röhre mit Kautschukschlauch und Quetschhahn. Zunächst wird das mit 20%iger Schwefelsäure gefüllte Element geladen und dann ohne Unterbrechung des Stromes so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis selbst nach zwölfstündigem Stehen der Elektroden im Waschwasser kein Strom mit Hilfe einer Spiegel-Tangentenboussole zu beobachten ist. Dieses Waschen geschieht, indem mittelst des Hebers reines ausgekochtes Wasser sich in die Zelle ergiesst und gleichzeitig durch die untere Röhre der

Überschuss abfließt, während der Quetschhahn so regulirt ist, dass ungefähr zwei bis drei Tropfen Wasser in der Secunde ausfließen. Damit das Wasser vollkommen sauerstofffrei sei, wird das Waschwasserreservoir vollständig mit kochendem Wasser gefüllt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Öffnung mit mehreren, pyrogallussaures Alkali enthaltenden Waschflaschen in Verbindung steht, dessen zweite den erwähnten Heber trägt. Sobald das Waschwasser erkaltet ist, wird der gefüllte Heber mit der gleichfalls mit Wasser gefüllten dritten Röhre des oberen Stopfens verbunden. Nach dem vollkommenen Auswaschen, welches ungefähr eine Woche in Anspruch nimmt und wozu circa 20 l Wasser nöthig sind, wird der Cylinder unter ausgekochtem Wasser geöffnet, die Kathode von dem Platindrabt losgelöst und in eine in demselben Wasser stehende und mit der gleichen Flüssigkeit gefüllte Bayonettverbrennungsröhre gebracht. Sodann wird die Spitze des Bayonetts abgebrochen und das Wasser durch luftfreie Kohlensäure verdrängt. Die äusserlich abgetrocknete Röhre, durch welche fortwährend Kohlensäure strömt, wird im Verbrennungsofen bis zum Schmelzen des Bleies erhitzt und wie bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode die entweichenden Gase über Quecksilber und Kalilauge im Eudiometer aufgefangen.

Die vielen complicirten Operationen dieser Methode machen es begreiflich, dass von acht Versuchen nur zwei ganz zu Ende geführt wurden, bei denen dann nur minimale Mengen Wasserstoff (1 cm^3 , beziehungsweise 0.9 cm^3) nachgewiesen werden konnten. In den meisten Fällen platzt die Verbrennungsröhre, bisweilen dringt auch durch Unvorsichtigkeit Sauerstoff in das Waschwasser. Niemals bleibt die Kathode, welche nach der Ladung rein metallisch glänzend war, während des Waschens in diesem Zustande. Sie überzieht sich meist mit einer stumpfen grauen Farbe. Es ist also anzunehmen, dass trotz aller Vorsicht die Platte beim Waschen oxydirt worden ist.

2. Methode.

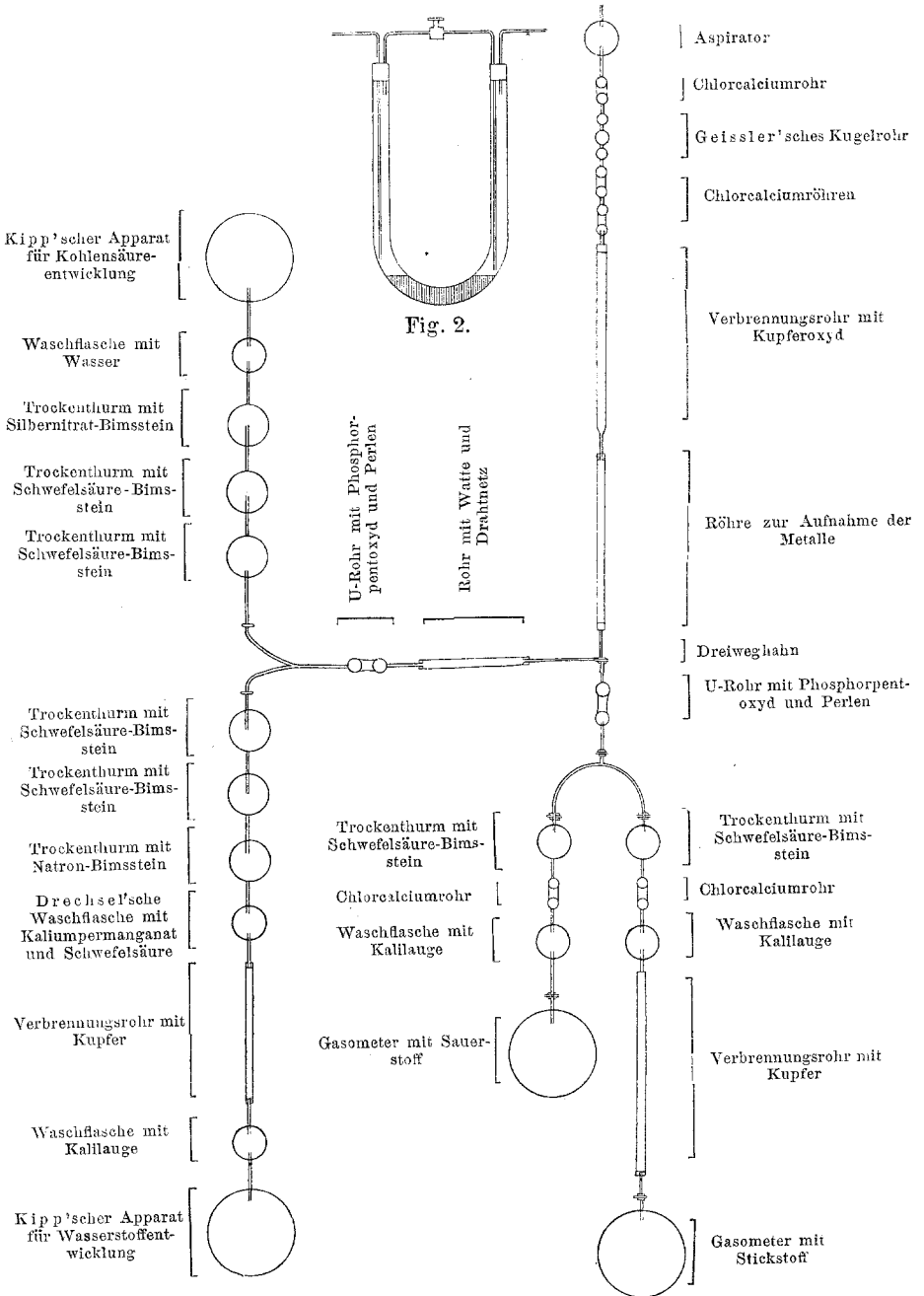
Dieser Grund veranlasste uns, den zweiten Weg einzuschlagen, welchen wir nach einer von Graham¹ mitgetheilten

¹ Graham, Kraut-Gmelin, Handb. d. anorg. Chemie, 1875, III, 1228.

Beobachtung verfolgten. Da nämlich dieser Forscher bemerkte, dass das Palladium ein viel grösseres Vermögen besitzt, Wasserstoff zu absorbiren, sobald es als Kathode in einem Wasservoltameter dient, als wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird, ist man wohl berechtigt anzunehmen, dass sich ähnliche Verhältnisse auch bei den anderen Metallen vorfinden werden. Dann ist aber auch ferner der Schluss gestattet, dass, sobald Blei beim Erwärmen in einem Wasserstoffstrom dieses Gas aufnimmt, ihm wahrscheinlich auch die Fähigkeit innewohnt, dasselbe in noch höherem Masse bei der Elektrolyse zu occludiren. Wir untersuchten also das Occlusionsvermögen des geschmolzenen Bleies für Wasserstoff.

Der Versuch geschieht in folgender Weise (Fig. 1).¹ Circa 200 g Blei werden mit Hilfe eines Rose'schen Metallbades in einer U-Röhre geschmolzen. Diese Röhre hat solche Dimensionen, dass die Oberfläche des flüssigen Metalles den oberen Bug der U-Röhre tangirt, damit in diese Röhre geleiteter Wasserstoff durch das Blei treten muss. Der Wasserstoff wird aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt, geht zur vollständigen Reinigung durch starke Natronlauge, eine Röhre mit erhitztem Kupfer, eine Drechsel'sche Waschflasche mit einer Mischung von gleichen Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure und einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat, dann durch drei Trockenthürme, von denen einer Natronbimsstein und die beiden anderen Schwefelsäurebimsstein enthalten, und schliesslich durch ein U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd. Um Explosionen zu verhüten, folgt diesem Reinigungsapparat ein mit Watte und Drahtnetz gefülltes Rohr. Ein Dreiweghahn verbindet dieses mit dem Blei enthaltenden U-Rohr. Nachdem 6—8 Stunden lang Wasserstoff durch das Blei gestrichen ist, wird das Metall so weit abgekühlt, dass es gerade noch flüssig bleibt und der Wasserstoff durch chemisch reinen Stickstoff verdrängt. Dieser Stickstoff

¹ Der in dieser Zeichnung links oben schematisch dargestellte Apparat, zur Entwicklung und Reinigung der Kohlensäure, findet in der vorliegenden Untersuchung keine Anwendung und ist nur deshalb skizzirt, weil dann die Figur gleichzeitig den Apparat veranschaulicht für eine demnächst erscheinende Arbeit von G. Neumann: Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen.



Kipp'scher Apparat
für Kohlensäure-
entwicklung

Waschflasche mit
Wasser

Trockenturm mit
Silbernitrat-Bimsstein

Trockenturm mit
Schwefelsäure-Bims-
stein

Trockenturm mit
Schwefelsäure-Bims-
stein

Trockenturm mit
Schwefelsäure-Bims-
stein

Trockenturm mit
Schwefelsäure-Bims-
stein

Trockenturm mit
Natron-Bimsstein

Drechsel'sche
Waschflasche mit
Kaliumpermanganat
und Schwefelsäure

Verbrennungsröhre mit
Kupfer

Waschflasche mit
Kalilauge

Kipp'scher Apparat
für Wasserstoffent-
wicklung

Aspirator

Chlorcalciumrohr

Geissler'sches Kugelrohr

Chlorcalciumröhren

Verbrennungsröhre mit
Kupferoxyd

Röhre zur Aufnahme der
Metalle

Dreiweghahn

U-Rohr mit Phosphor-
oxyd und Perlen

Trockenturm mit
Schwefelsäure-Bims-
stein

Chlorcalciumrohr

Waschflasche mit
Kalilauge

Gasometer mit Sauer-
stoff

Trockenturm mit
Schwefelsäure-Bims-
stein

Chlorcalciumrohr

Waschflasche mit
Kalilauge

Verbrennungsröhre mit
Kupfer

Gasometer mit
Stickstoff

wird vorher aus 1 Theil Kaliumnitrit, 1 Theil Ammoniumchlorid, 1 Theil Kaliumbichromat und 3 Theilen Wasser erzeugt und in einem Gasometer bereit gehalten. Zur Reinigung wird er durch eine 3 dm lange glühende Kupferschicht geleitet, ferner durch eine Waschflasche mit Kalilauge, ein U-Rohr mit Chlorcalcium, einen Trockenthurm mit Schwefelsäurebimsstein und endlich durch ein U-Rohr mit Perlen und Phosphorpenoxyd, welches mit dem vorher erwähnten Dreiweghahn in Verbindung steht. Vor Beginn des Versuches wird aus diesem Reinigungsapparat sorgfältig alle Luft durch Stickstoff ausgetrieben. Eine entsprechende Drehung des Dreiweghahnschlüssels sperrt die Wasserstoffzufuhr ab und führt augenblicklich Stickstoff in die Blei enthaltende U-Röhre. Nachdem eine halbe Stunde lang ein mässiger Stickstoffstrom das Blei durchflossen hat, wird das U-Rohr an eine mit ausgeglühtem Kupferoxyd chargirte Verbrennungsröhre von circa einem halben Meter Länge geschaltet. Dieser Röhre schliessen sich zwei gewogene Chlorcalciumröhren und als Blasenähler ein mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Geissler'scher Kugelapparat an. Nachdem das Kupferoxyd im Verbrennungsrohr bis zum Rothglühen erhitzt worden und eine halbe Stunde lang Stickstoff hindurchgeleitet ist, werden die Chlorcalciumröhren von dem Kupferoxydrohr losgelöst, mit einem Trockenapparat verbunden und schliesslich mit Hilfe eines Aspirators der Stickstoff durch Luft ersetzt. Meistens ist das Gewicht der Chlorcalciumröhren constant geblieben. Ist dies nicht der Fall, so werden die Röhren wieder vor den Apparat gelegt und das Wägen so oft wiederholt, bis nach neuem halbstündigem Hindurchleiten von Stickstoff Gewichtconstanz eintritt. Diese Gewichtconstanz beweist, dass weder freier Wasserstoff, noch Wasserdampf den Apparat erfüllt.

Um den eventuell occludirten Wasserstoff dem Blei zu entziehen und zu oxydiren, wird der Apparat mit reinem Sauerstoff gefüllt und alsdann das Blei stärker erhitzt. Dieser Sauerstoff tritt aus einem Gasometer in eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, streicht durch ein Chlorcalciumrohr und durch einen Trockenthurm mit Schwefelsäurebimsstein. Alsdann passirt er dasselbe U-Rohr mit Perlen und Phosphorpenoxyd, durch welches auch der Stickstoff gegangen ist. Ein Dreiweghahn vor diesem

Trockenrohr gestattet willkürlich Stickstoff oder Sauerstoff in den vorgelegten Apparat zu schicken. Nachdem so lange Sauerstoff in das Röhrensystem geleitet worden, bis das Gas mit Hilfe eines glimmenden Strohhalmes am Blasenähler deutlich nachweisbar ist¹ und nunmehr, ähnlich wie vorher beim Stickstoff angegeben, die Chlorcalciumröhren mit Luft gefüllt worden sind, kann durch Wägen derselben constatirt werden, ob das Blei Wasserstoff aufgenommen und dieser zu Wasser verbrannt worden ist.

Selbstverständlich wurde der ganze Apparat jedesmal vor den Versuchen auf seine Gasdichtigkeit geprüft.

Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren betrug nur 0·0002 g, so dass so gut wie kein Wasserstoff occludirt worden ist.

Da die Möglichkeit vorlag, dass der Stickstoff, der eine Stunde und noch länger durch das flüssige Blei ging, allen occludirten Wasserstoff mitreisst, wurde in folgender Weise verfahren.

In die beiden Schenkel der U-Röhre (Fig. 2) werden zwei doppelt durchbohrte Korke eingefügt. Die Gaszuleitungsröhre wird so lang gewählt, dass sie fast die Bleifläche berührt, die Ableitungsröhre mündet kurz unter dem Stopfen. In der zweiten Durchbohrung steckt ein zweifach rechtwinklig gebogenes Rohr, welches in der Mitte einen Hahn führt. Der Schenkel beim Zuleitungsröhr mündet kurz unter dem Korke, der beim Ableitungsröhr dicht über der Bleimasse. Die Gasreservoirs und Reinigungsapparate behalten ihre alte Form.

Zunächst wird wieder der Apparat auf seine Dichtigkeit geprüft, dann das U-Röhr und das Kupferoxyd erhitzt, indem ein Aspirator durch dieselben Luft saugt, welche mit dem für die Reinigung des Sauerstoffes bestimmten Apparate getrocknet worden ist. Nachdem nun zwischen Aspirator und Kupferoxydrohr die beiden Chlorcalciumröhren eingefügt sind und sie nach halbstündigem Durchleiten von Luft keine Gewichtszunahme erfahren

¹ Der Sauerstoff ist nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde deutlich zu erkennen, da das Blei nur zum geringsten Theil oxydirt wird und dann das Oxyd den Rest vor weiterer Oxydation schützt. Bei der grossen Begierde des Wasserstoffes im atomem Zustande sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist es wohl ausgeschlossen, dass noch unoxydirter Wasserstoff in dem Blei bleibt.

haben, werden durch die vom Kupferoxydrohr losgetrennte Ableitungsröhre 200 *g* Blei in Drahtform in die U-Röhre eingeschoben und gleichzeitig Wasserstoff durch dieselbe geleitet. Das schmelzende Blei erfüllt den Bug der Röhre vollkommen. Wird nun der Hahn der in die Enden der U-Röhre eingefügten Verbindungsröhre geschlossen, so strömt das Gas nur durch das Blei. Nach 6—8stündigen Erhitzen wird dieser Hahn wieder geöffnet, indem gleichzeitig die U-Röhre abgekühlt wird. Ist das Blei erstarrt, so wird der Apparat, wie schon oben beschrieben, mit Stickstoff vom Wasserstoff befreit, durch Überleiten der Gase über glühendes Kupferoxyd und Wägen vorgelegter Chorcaesiumröhren controlirt, ob aller Wasserstoff heraus ist und dann Sauerstoff durch das ganze System geschickt, indem wieder das Blei erhitzt, der Verbindungshahn geschlossen und das Gas durch gewogene Chorcaesiumröhren geleitet wird.

Es wurden 0·0022 *g* Wasser aufgefangen, welche 0·00024 *g* oder 2·72 *cm*³ Wasserstoff enthalten. Diese Menge auf das Volumen des Metalles (200 *g* vom spec. Gew. 11·37¹ ergeben 17·59 *cm*³) berechnet, liefert das 0·15fache Volumen Wasserstoff vom Metalle.

Auch dieser Untersuchungsmodus hat einen Übelstand, der darin liegt, dass in vielen Fällen beim Erkalten des Bleies, nachdem es mit Wasserstoff geschwängert ist, die U-Röhren platzen. Wenn an Stelle der U-Röhre eine gewöhnliche, in der Mitte schwach eingebogene Verbrennungsröhre gewählt und diese nur zum Theil mit Blei erfüllt wird, so platzt die Röhre seltener. Eine derartige Anordnung hat aber den Mangel, dass beim Versuche das Gas nur die Oberfläche des geschmolzenen Metalles bestreicht.

Ein Experiment mit einer solchen Röhre lieferte bei sonst ganz gleichen Manipulationen wie beim vorigen Versuch für 39·94 *g* Blei 0·0003 *g* Wasser, also 0·000034 *g* oder 0·37 *cm*³ Wasserstoff. Dieses Quantum berechnet sich auf das 0·11fache Volumen desselben.

¹ Landolt und Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 1883, auch die später angegebenen specifischen Gewichte sind diesem Werke entnommen.

Jedesmal vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde ein sogenannter blinder Versuch gemacht, d. h. es wurden alle Operationen in der beschriebenen Weise ohne Metall ausgeführt. Da in diesen Fällen die Chlorcalciumröhren nicht die geringste Änderung ihres Gewichtes erfuhren, so gestatten die Zahlen den Schluss, dass Blei die Fähigkeit besitzt, Wasserstoff zu ocludiren. Ein für die Verhältnisse im Secundärelement brauchbares quantitatives Resultat war nach dieser Beobachtungsmethode von vorneherein nicht zu erwarten.

2. Verhalten des Wasserstoffes zu anderen Metallen.

Palladium.

Zunächst wurde Palladiumschwarz untersucht. Das Metall wird durch Reduciren einer warmen Palladiumchloridlösung mit Natriumcarbonat und Traubenzucker erhalten. Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches nach dem Waschen und Ausglühen zur Verwendung kam. Dieses Element nimmt mit grosser Gier Wasserstoff auf, indem sich anfänglich Wasser bildet, dann aber äusserlich keine Reaction bemerkbar ist. Es wurde solange erwärmt bis am Ende der Röhre Wasserstoff deutlich wahrnehmbar auftrat. In die erkaltete Röhre trat nun, wie oben beschrieben, Stickstoff, und nach dem Austreiben sämtlichen Wasserstoffes unter Erwärmen Sauerstoff ein. Das Palladium wurde schon in der kalten Sauerstoffatmosphäre selbstständig rothglühend unter Bildung von ziemlich viel Wasser. Das in den beiden Chlorcalciumröhren hinter der Kupferoxydschichte aufgefangene Wasser betrug bei 11·15 g Palladium mit einem spec. Gew. 11·40, also pro 0·98 cm³ 0·3969 g Wasser, welchem 0·0441 g oder 492·30 cm³ Wasserstoff entsprechen, mithin wurde das 502·35fache Volumen des Metalls ocludirt.

Die Oclusionsfähigkeit des Palladiums unter verschiedenen Umständen ist schon von Graham¹ und Lisenko² beobachtet worden. Nach Graham ocludirt Palladiumfolie bei gewöhnlicher Temperatur (19°) 367-, bei 90—97° 643- und bei 245°

¹ Graham und

² Lisenko, Kraut-Gmelin, Handb. der anorgan. Chemie, 1875, III, 1228 u. f.

526mal¹ sein eigenes Volumen Wasserstoff, als Schwamm nimmt es bei 200° das 686fache, als geschmolzenes Metall auch bei 200° nur das 68fache seines eigenen Raumes auf. Die Zahlen Graham's beweisen, dass die Occlusionsfähigkeit des Palladiums anfänglich zunimmt, zwischen 97° und 245° ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Auch unsere Beobachtung liefert einen Beitrag dafür, dass das Wasserstoffocclusionsvermögen bei höherer Temperatur weiter abnimmt, da dieselbe bei unserem Versuche etwas über 450° betrug.²

Platin.

Platin wurde als Schwamm und als Mohr untersucht. Die Reaction ist jener, welche wir am Palladium beobachteten, ziemlich ähnlich. Die Einwirkung des Platinschwammes ist weniger heftig als die von Platinmohr, bei welchem die Vereinigung des occludirten Wasserstoffes und des Sauerstoffes unter Rothglühen des Metalles statt hat. Platinschwamm wurde erhalten durch Glühen vom Ammoniumplatinchlorid, Platinmohr durch Reduciren von Platinchlorid mit Natriumcarbonat und Traubenzucker. Die Resultate bei ein- und derselben Substanz und unmittelbar sich an einander schliessenden Versuchen sind folgende:

9·96 g Platinschwamm (spec. Gew. 21·5), also 0·46 cm³, lieferten Wasserstoff:

1. 0·0111 g Wasser mit 0·001233 g oder 13·78 cm ³ .		
2. 0·0057 g	0·00063 g	7·07 cm ³ .
3. 0·0045 g	0·00050 g	5·58 cm ³ .
4. 0·0024 g	0·000267 g	2·98 cm ³ .

Daraus berechnet sich für einen Cubikcentimeter Platin 29·95, 15·37, 12·13 und 6·48 cm³ Wasserstoff. 9·24 g Platinmohr (spec. Gew. 21·5), also 0·43 cm³ erzeugten nach der Occlusion 0·0171 g Wasser mit 0·0019 g oder 21·21 cm³ Wasserstoff, somit nahm dieses sein 49·30faches Volumen Wasserstoff auf.

¹ In Fehling's Handwörterbuch der Chemie, I, 27 steht irrthümlicherweise 546 statt 526.

² G. Neumann, Monatshefte für Chemie, XIII, 1892.

Graham hat bei demselben Metall folgende Zahlen gefunden: Es absorbiert bei der Darstellung geschmolzenes Platin bei einstündigem Glühen nur 0·17 Volum., Platinschwamm bei 200° 1·48 Volum., geschmiedetes Platin 2·95 Volum., verarbeitetes, ursprünglich nicht geschmolzenes Platin 3·83—5·53 Volum. und Platinfolie bei 100° 0·76 Volum., bei 230° 1·45 Volum.

Diese Resultate sind bei Weitem niedriger als die unserigen; es mag diess daran liegen, dass wir unter bedeutend günstigeren Bedingungen arbeiteten als jener Forscher. Ferner machte Graham bei seinen Untersuchungen einen ähnlichen Fehler wie Cantor und Strecker, indem er bisweilen den Wasserstoff durch Luft aus den Apparaten verdrängt, in welchen sich die Metalle mit dem occludirten Wasserstoff befinden, und dann erst evacuirt, also auch wahrscheinlich den grössten Theil des Gases vor dem eigentlichen Nachweis oxydirt.

Gold.

Gold occludirt verhältnissmässig viel Wasserstoff. Es wird aus Aurichlorid mit Oxalsäure in fein vertheilter Form gefällt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und geglüht. Die Einwirkung des Sauerstoffes auf den occludirten Wasserstoff ist nicht besonders stark. 3·64 *g* Metall (spec. Gew. 19·32), also 0·19 *cm*³ absorbiren 0·00079 *g* oder 8·80 *cm*³ Wasserstoff, was sich aus der aufgefangenen, 0·0071 *g* schweren Menge Wasser berechnet, demnach das 46·32fache des eigenen Volumens. Es wurde noch ein zweiter Versuch mit einer grösseren Menge gleich bereiteten Goldes angestellt. 9·76 *g* Gold, also 0·505 *cm*³ lieferten bei der auf die Occlusion folgenden Verbrennung im Sauerstoffstrom 0·0152 *g* Wasser, d. h. 0·00169 *g* oder 18·84 *cm*³ Wasserstoff, mithin 37·31 *cm*³ pro Cubikcentimeter Metall.

Auch bei diesem Metall findet Graham bedeutend weniger Gas occludirt, nämlich nur 0·48 Volum. Dieses Resultat ist in ähnlicher Weise zu erklären, wie es beim Platin geschehen. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass Graham Gold von sogenannten Probirrollen verwendete, also ein wesentlich dichteres Material als das unserige, gebrauchte.

Silber.

Silber in sehr fein vertheiltem Zustande occludirt keinen Wasserstoff. Die für den Versuch angewendeten $23 \cdot 12 \text{ g}$ oder $2 \cdot 19 \text{ cm}^3$ Metall wurden aus Silbernitrat durch Fällen mit Natriumformiat erhalten, gut gewaschen und ausgeglüht. Solches Silber ist grauweiss und bildet nach dem Versuch eine zusammenhängende poröse Masse von rein weisser Farbe.

Trotz Wiederholung des Versuches haben wir keinen Wasserstoff nachweisen können, was um so merkwürdiger ist, als Graham angibt, Silberdraht occludire das $0 \cdot 211$ fache und gefrittetes, also dem von uns untersuchten ähnliches Silber das $0 \cdot 907$ fache Volumen Wasserstoff. Thoma¹ spricht dem Silber das Vermögen, Wasserstoff zu occludiren, ab. Diese mit unserer Beobachtung übereinstimmende Behauptung kann jedoch nicht von Werth sein, da Thoma die gleiche Behauptung von Gold und Kupfer aufstellt, von zwei Metallen, bei denen wir und eine Reihe Anderer mit Sicherheit das Occlusionsvermögen für Wasserstoff nachgewiesen haben.

Kupfer.

Kupfer hat nämlich nach unseren Beobachtungen die Fähigkeit, das circa $4\frac{1}{2}$ fache Volumen Wasserstoff zu absorbiren. Die Untersuchung geschah mit Kupfer, welches durch Reduciren von solchem reinen Kupferoxyd im Wasserstoffstrom entsteht, wie es zur organischen Elementaranalyse angewendet wird. Für den einen Versuch wurden $36 \cdot 45 \text{ g}$, für den anderen $35 \cdot 70 \text{ g}$ Kupferoxyd reducirt. Diesen entsprechen $28 \cdot 99 \text{ g}$ und $28 \cdot 50 \text{ g}$ Kupfer. Nimmt man das specifische Gewicht mit $8 \cdot 92$ an, so sind $3 \cdot 25$ und $3 \cdot 19 \text{ cm}^3$ in Anwendung gekommen. Der von dieser Menge aufgenommene Wasserstoff erzeugte bei der Verbrennung $0 \cdot 0126 \text{ g}$ und $0 \cdot 0123 \text{ g}$ Wasser, also $0 \cdot 0014 \text{ g}$, $0 \cdot 00137 \text{ g}$ oder $15 \cdot 63$ und $15 \cdot 25 \text{ cm}^3$ Wasserstoff. Diesen Zahlen entsprechen die $4 \cdot 81$ - und die $4 \cdot 78$ fache Menge Gas vom Kupfer.

Graham findet, dass reducirter Kupferschwamm $0 \cdot 6$ Volum. und Kupferdraht $0 \cdot 306$ Volum. Wasserstoff absorbirt. Nach

¹ M. Thoma, Zeitschr. für physikal. Chemie, 1889, III, 93.

Melsens,¹ dessen Abhandlung uns nicht zu Gebote stand, nehmen 240 *g* Kupfer ungefähr 0·007 *g* Wasserstoff auf, am besten wenn Kupferoxyd bei niedriger Temperatur reducirt wird. 240 *g* Kupfer (spec. Gew. 8·92) sind 26·9 *cm*³ und 0·007 *g* Wasserstoff sind 78·14 *cm*³, mithin fand Melsens das 2·90fache Volumen des angewendeten Metalles. Diese Angabe stimmt zu der unserigen besser als zu derjenigen Graham's.

Aluminium.

Bei der Untersuchung des Aluminiums auf seine Occlusions-capacität für Wasserstoff wurde käufliches Metall in Blechform verwendet. Dasselbe wurde mit feinem Schmirgelpapier blank geputzt und zusammengerollt in die betreffende Glasröhre gebracht. Nach dem Erhitzen im Sauerstoffstrom war es nicht ganz, aber doch stark oxydirt. Es occludirt nur wenig Wasserstoff, denn 18·12 *g* vom spec. Gew. 2·60, mithin 6·97 *cm*³ erzeugten 0·0153 *g* Wasser oder 0·0017, d. i. 18·98 *cm*³ Wasserstoff oder das 2·72fache Volumen des angewandten Metalles.

Eisen.

Eisen hat ein bedeutend grösseres Aufsaugungsvermögen für Wasserstoff. In Anwendung kam Ferr. reduct. puriss. Ph. G. ed. II (von Trommsdorff), welches längere Zeit im Wasserstoffstrom geglüht worden war. Beim Überleiten von Sauerstoff über das mit Wasserstoff beladene Metall tritt deutlich Erwärmung auf. Die beiden Versuche, deren Resultate hier folgen, sind mit derselben Probe ausgeführt worden. 1.) 11·93 *g* (spec. Gew. 7·89) oder 1·52 *cm*³ Metall liefern 0·0235 *g* Wasser, das sind 0·0026 *g* oder 29·14 *cm*³ Wasserstoff oder das 19·17fache Volumen vom Metall. 2.) Dieselbe Menge Eisen gab 0·0115 *g* Wasser ab, wovon 0·00126 *g* Wasserstoff sind, d. h. 14·26 *cm*³ oder das 9·38fache Volumen.

Es ist schon mehrfach beobachtet worden, dass Eisen Wasserstoff occludirt, so z. B. von Thoma, welcher dieses Gas im elektrolytisch gefällten Element nachwies, ferner von Graham, der einen mit Lauge gewaschenen dünnen Eisendraht im Wasser-

¹ Melsens, Ann. chim. et phys., III série, vol. VIII, 205.

stoff rothglühend machte und dann daraus 0·46 Volumina Gas wieder gewann. Also auch diese Angabe Graham's steht wesentlich hinter unseren Resultaten zurück.

Nickel.

Nun schien es interessant, mit dem Apparate zu beobachten, wie sich Nickel verhält, welches sonst in seinen Eigenschaften zwischen Kupfer und Eisen steht. Wenn man die Maximalzahlen berücksichtigt, die hier nur von Belang sind, so erscheint auch Nickel in Bezug auf seine Wasserstoffabsorption zwischen den beiden genannten Metallen.

Es liefern nämlich 10·70 *g* Nickel (spec. Gew. 8·90) oder 1·20 *cm*³: 1.) 0·0163 *g* Wasser oder 0·001815 *g*, entsprechend 20·22 *cm*³ Wasserstoff, d. h. das 16·85fache Volumen vom Metall; 2.) 0·0170 *g* Wasser mit 0·00189 *g* oder 21·09 *cm*³, also das 17·57fache Volumen des Elementes. Das verwendete Metall wurde in der Weise dargestellt, dass reines Nickeloxalat im Sauerstoffstrom vollständig verbrannt, mit Wasserstoff reducirt nochmal theilweise oxydirt und schliesslich endgiltig reducirt wurde. Beim Leiten von Sauerstoff durch die erkaltete, Nickel und Wasserstoff enthaltende Röhre tritt merkliche Erwärmung auf.

Auch bei Nickel sind schon Versuche über die Absorptionscapacität für Wasserstoff gemacht. Es gibt nämlich Raoult¹ an, dass käufliches, sehr poröses Würfelnickel, sowie reines poröses Nickel, als Elektrode im Voltameter angewendet, sich reichlich mit Wasserstoff belade und unter Wasser getaucht das 165fache des eigenen Volumens entwickle. Thoma² hat theils Occlusion beobachtet, theils nicht. Da seine Bemerkung über diesen Gegenstand etwas unklar ist, citiren wir sie wörtlich: „Ebenso zeigten sich andere Metalle, wie Gold., und als rein bezogener Nickeldraht (mit 0·25% Mg) in dieser Hinsicht indifferent, während Nickelblech und dicker Nickeldraht, wie man sie im Handel bezieht, sowie Aluminium ein ähnliches Verhalten wie das Eisen ergaben.“

¹ Raoult, Jahresb., 1869, 272.

² M. Thoma, Zeitschr. für physikal. Chemie, 1889, III, 93.

Kobalt.

Naturgemäss schloss sich an die Untersuchung von Nickel die von Kobalt an. Das Metall ist aus käuflichem Sulfat dargestellt worden, welches in Kobaltkaliumnitrit, dann in Kobalt-sesquioxyd und schliesslich durch Glühen im Wasserstoffstrom in das Metall verwandelt wurde. 6.59 g (spec. Gew. 8.60) oder 0.77 cm^3 sind zweimal mit Wasserstoff beladen und untersucht worden. Sie gaben unerwartet hohe Zahlen, denn bei der Verbrennung wurden 0.095 g und 0.037 g Wasser erhalten. Dies berechnet sich auf 0.01056 g oder 117.81 cm^3 Wasserstoff, also das 153fache Volumen und auf 0.00411 g oder 45.67 cm^3 , d. i. das 59.31fache Volumen vom Metall. Die Einwirkung des Sauerstoffes auf den occludirten Wasserstoff geschah schon in der nicht erhitzten Röhre unter lebhaftem Erglühen.

Der Übersichtlichkeit wegen haben wir die Resultate tabellarisch zusammengefasst.

Metall	Gewicht in Gramm	Spec. Gewicht ¹	Volumen in Cubikcenti- meter	Gefundene Menge Wasser in Gramm	Berechnete Menge Wasser- stoff in Cubik- centimeter	Absorbirter Wasserstoff pro Volumeneinheit
Blei	200	11.37	17.59	0.0022	2.72	0.15
„	39.94	11.37	3.51	0.0003	0.37	0.11
Palladium	11.15	11.40	0.98	0.3969	492.30	502.35
Platinschwamm	9.96	21.50	0.46	0.0111	13.78	29.95
„	9.96	21.50	0.46	0.0057	7.07	15.37
„	9.96	21.50	0.46	0.0045	5.58	12.13
„	9.96	21.50	0.46	0.0024	2.98	6.48
Platinmohr	9.24	21.50	0.43	0.0171	21.21	49.30
Gold	3.64	19.32	0.19	0.0071	8.80	46.32
„	9.76	19.32	0.505	0.0152	18.84	37.31

¹ Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883.

Metall	Gewicht in Gramm	Spec. Gewicht ¹	Volumen in Cubikcenti- meter	Gefundene Menge Wasser in Gramm	Berechnete Menge Wasser- stoff in Cubik- centimeter	Absorbirter Wasserstoff pro Volumeneinheit
Silber	23·12	10·53	2·19	0·0000	0·00	0·00
Kupfer	28·99	8·92	3·25	0·0126	15·63	4·81
„	28·50	8·92	3·19	0·0123	15·25	4·73
Aluminium	18·12	2·60	6·97	0·0153	18·98	2·72
Eisen	11·93	7·86	1·52	0·0235	29·14	19·17
„	11·93	7·86	1·52	0·0115	14·26	9·38
Nickel	10·70	8·90	1·20	0·0163	20·22	16·85
„	10·70	8·90	1·20	0·0170	21·09	17·57
Kobalt	6·59	8·60	0·77	0·0950	117·81	153·00
„	6·59	8·60	0·77	0·0370	47·67	59·31

Es ist aus diesem Schema ersichtlich, dass mit wenigen Ausnahmen das Occlusionsvermögen der Metalle für Wasserstoff bei Wiederholung der Versuche mit derselben Probe des Elementes abnimmt. Diese Erscheinung erklärt sich bei den edlen Metallen dadurch, dass dieselben beim Verbrennen des occludirten Wasserstoffes durch Sauerstoff stark erhitzt, geschmolzen und dichter werden; dichtere Elemente aber occludiren nach Graham schlechter als poröse. Bei den unedlen Metallen sollten solche Erscheinungen nicht auftreten, denn beim Verbrennen des occludirten Wasserstoffes im Sauerstoff werden diese Elemente oxydirt, also die Metallatome wieder von einander getrennt und so beim neuen Beladen dem Wasserstoff zugänglich. Dementsprechend sind die beim Nickel und Kupfer gefundenen Resultate je zweier Versuche unter einander ziemlich gleich. Es bleibt aber unerklärlich, wesshalb das Aufnahmevermögen des Eisens und des Kobalts auf die Hälfte und mehr heruntergegangen ist.

¹ Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1883.

Da möglicherweise ein Zusammenhang zwischen der Occlusion und der Polarisation des Wasserstoffes bestehen könnte — das Verhalten von Palladium und Platin weist darauf hin — schien es nicht uninteressant, auch das Verhalten von Kobalt als Kathode im Voltameter zu untersuchen. Überraschenderweise zeigt das Metall, verglichen mit einer ausserhalb des Stromkreises befindlichen Zinkelektrode in Zinksulfatlösung keine Spur von Wasserstoffpolarisation, sobald die ladende Kette geöffnet wurde.

Zum Schluss erlauben wir uns, Herrn Prof. Dr. Skraup für die Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit, mit welcher er uns bei der vorstehenden Arbeit unterstützte, unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.
