

Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen.

III. Die photographische Platte als Indikator.

Von Alfred Coehn und Kurt Sperling in Göttingen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1933.)

Die Bewegung des Wasserstoffs im Palladium läßt sich aus der Einwirkung des an der Oberfläche entstehenden Wasserstoffsuperoxyds auf die photographische Platte verfolgen.

I. Einleitung.

Ist eine Stelle eines Palladiumdrahtes mit Wasserstoff beladen, so diffundiert der Wasserstoff gleichmäßig nach beiden Seiten. Legt man Spannung an den Draht, so wandert der Wasserstoff überwiegend zum negativen Pol. In Arbeiten von Coehn und Specht¹⁾ und Coehn und Jürgens²⁾ sind diese Vorgänge nach zwei verschiedenen Methoden untersucht worden.

Die Potentialmessung in der *ersten* Arbeit ermittelte das Potential bestimmter Stellen des Drahtes gegen eine Kalomelektrode und konnte damit entscheiden, wie weit der Wasserstoff im Draht gelangt war. Es ergab sich so die Diffusionsgeschwindigkeit und die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde.

In der *zweiten* Arbeit wurde aus der Tatsache, daß ein Palladiumdraht durch Wasserstoffaufnahme eine Widerstandserhöhung erfährt, eine Methode abgeleitet, die Wanderung des Wasserstoffs im Stromgefälle nachzuweisen. So konnte die Zahl der im Stromgefälle überführten Protonen bestimmt und der von den Protonen übernommene Anteil an der Elektrizitätsleitung ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine *dritte* Möglichkeit gezeigt, die Wanderung des Wasserstoffs im Palladium zum negativen Pol zu verfolgen. Über die Grundlagen dieser Methode ist in einem Vortrag vor der Bunsen-

¹⁾ A. Coehn u. W. Specht, ZS. f. Phys. **62**, 1, 1930.

²⁾ A. Coehn u. H. Jürgens, ebenda **71**, 179, 1931.

gesellschaft¹⁾ kurz berichtet worden. Die Methode ergibt sich aus der Verknüpfung zweier seit längerer Zeit bekannter Tatsachen:

a) Palladiumwasserstoff bildet an der Oberfläche mit Sauerstoff Wasserstoffsperoxyd.

b) Wasserstoffsperoxyd wirkt auf die photographische Platte.

Zur Prüfung der damit angedeuteten Möglichkeit war zunächst der Nachweis zu erbringen, daß die in früheren Untersuchungen²⁾ nur in wässriger Lösung festgestellte Wasserstoffsperoxydbildung am wasserstoffhaltigen Palladium auch in der Luft eintritt. Danach war die Frage zu beantworten, ob eine Abbildung der mit Wasserstoff beladenen Stelle des Palladiums auf der photographischen Platte ausreichend scharf erfolgt, um die Bewegung des Wasserstoffs im Draht sich selbst aufzeichnen zu lassen.

II. Über den Nachweis von Wasserstoff in Palladium mit der photographischen Platte.

a) *Qualitative Feststellungen.* Ein U-förmig gebogener Palladiumdraht von 0,1 mm Stärke wurde als Kathode in etwa 1 n Schwefelsäure³⁾ in seinem mittleren Teil auf etwa 4 cm bei einer Stromstärke von 6 bis 8 mA elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Die bei annähernd 1000 Drahtvolumina liegende Sättigung wird unter diesen Verhältnissen in etwa

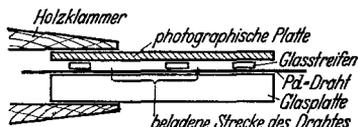


Fig. 1.

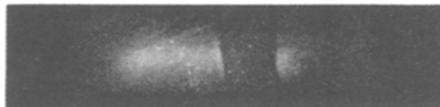


Fig. 2.

40 Minuten erreicht. Der Draht wurde mit Filtrierpapier abgetrocknet, geradlinig über eine Glasplatte gelegt und mit drei kleinen Glasstreifen von 1,5 mm Dicke festgehalten. Der mittlere Streifen überkreuzte als Schablone die beladene Stelle des Drahtes. Auf diese Glasstreifen (Fig. 1), also in der Entfernung von deren Dicke wurde die photographische Platte gelegt und nach zwölfstündiger Exposition entwickelt. Fig. 2 zeigt den

¹⁾ A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **35**, 9, 1929.

²⁾ L. Leeds, Pharm. Inst. Trans. (3) **11**, 1068, 1881; Hoppe-Seyler, Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 1675, 1888; **33**, 1097, 1900; M. Traube, ebenda **22**, 1496, 2215, 3057, 1889.

³⁾ Über die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Elektrolyten vgl. A. Coehn u. H. Baumgarten, ZS. f. phys. Chem. **130**, 545, 1927.

Draht wegen des Luftzwischenraumes stark verbreitert, läßt aber deutlich erkennen, daß *nur* das *beladene* Stück des die ganze photographische Platte überquerenden Drahtes auf die Platte wirkt. Um die Verbreiterung durch den Luftraum zu vermeiden, wurde weiterhin die photographische Platte unmittelbar auf den Draht gelegt, der über einer Glasplatte mit Hilfe kleiner Gewichte an den Enden gespannt gehalten wurde. Daß bei der direkten Berührung von Draht und photographischer Schicht kein Druckbild entsteht, zeigen die unbeladenen Enden des Drahtes (Fig. 3).

Das Bild des beladenen Stückes läßt den Draht selbst als feinen Strich und außerhalb der Drahtdicke die sich ausbreitende Wirkung des Wasserstoffsperoxyds erkennen. Um zu entscheiden, ob an der Entstehung der *Schleier* um den feinen Strich herum auch die Diffusion *innerhalb der Gelatineschicht* der Platte mitwirkt, wurden Schumannplatten benutzt, deren Schicht nur hauchdünn ist. Da die Schicht dieser Platten gegen Druck

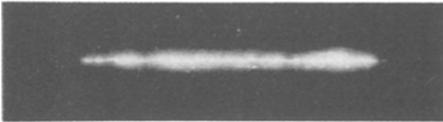


Fig. 3.

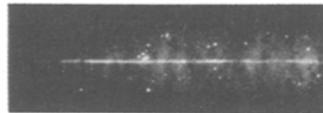


Fig. 4.

außerordentlich empfindlich ist, und schon leise Berührung sie verdirbt, wurden die vier Ecken der Platten auf Mikroskopdeckgläschen gelegt, so daß der Draht die Gelatineschicht nicht berührte. Obwohl sie also weiter vom Draht entfernt waren, gaben die Schumannplatten (Fig. 4) feinere Striche als die Reformplatten (Fig. 3), so daß man schließen darf, daß das H_2O_2 bei den Reformplatten innerhalb der Gelatineschicht diffundiert.

Für die späteren vergleichenden Versuche war noch festzustellen, ob die Entstehung von H_2O_2 am Palladium bzw. der Nachweis mit der photographischen Platte an die Anwesenheit von Wasser bzw. Wasserdampf gebunden ist. Zwei Palladiumdrähte wurden gleich lange mit Wasserstoff beladen. Dann wurde der eine, von einer photographischen Platte bedeckt, wie bisher der Luft der Dunkelkammer ausgesetzt; der andere wurde, auch von einer Platte bedeckt, in einem Exsikkator mit Calciumchlorid trocken gehalten. Um sicher zu gehen, daß nicht eine zufällige Verschiedenheit der Drähte eine verschiedene Wirkung auf die Platte verursachte, wurden die Drähte in anschließenden Versuchen mehrmals

vertauscht, einer im Exsikkator exponiert, der andere außerhalb. Das Ergebnis war eindeutig: *Die Feuchtigkeit der Luft begünstigt die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.*

b) *Über die untere Grenze der Nachweisbarkeit von Wasserstoff in Palladium mit Hilfe der photographischen Platte.* Die Widerstandsmessungen von Coehn und Specht haben gezeigt, daß mit Wasserstoff gesättigtes Palladium an der Luft bei Atmosphärendruck kaum meßbare Mengen Wasserstoff abgibt. Da nun schon durch diese geringen abgegebenen Mengen deutliche Bilder auf der Platte entstanden, war anzunehmen, daß auch Palladiumdrähte, die *nicht* bis zur Sättigung mit Wasserstoff beladen waren, die also viel weniger Wasserstoff enthalten, auf die Platte wirken. Es entstand die Frage nach der geringsten Menge Wasserstoff im Draht, die noch eine sichtbare Wirkung auf der Platte hervorruft. Die Wasserstoffmengen werden in Drahtvolumina angegeben. Ein gesättigter Draht enthält annähernd das 1000fache seines eigenen Volumens.

Als Elektrolyt diente wieder 1 n Schwefelsäure. Es wurde mit sehr geringen Stromdichten (0,012 bis 0,0012 Amp./cm²) gearbeitet, so daß möglichst der gesamte entladene Wasserstoff vom Palladiumdraht aufgenommen wurde. Etwa aufsteigender Wasserstoff wurde in einem Eudiometer aufgefangen und die vom Palladium absorbierte Menge aus der Differenz gegenüber einem Vergleichscoulometer mit Platinkathode bestimmt. Es wurde jedesmal von einem Draht mit 0,1 mm Durchmesser eine 50 mm lange Strecke beladen. Die Methode bewährte sich beim Beladen mit Wasserstoff bis abwärts zu 80 Drahtvolumina. Die Expositionszeit nach erfolgter Beladung betrug 24 Stunden und wurde bei den geringeren Beladungen auf 72 Stunden ausgedehnt. Die Wirksamkeit der mit mehr als 200 Drahtvolumina beladenen Drähte blieb viele Tage erhalten und konnte an immer neuen photographischen Platten erwiesen werden. Drähte mit *weniger* als 160 Drahtvolumina gaben am sechsten Tage nach erfolgter Beladung *kein* entwickelbares Bild mehr.

Beladungen unterhalb 80 Drahtvolumina wurden nicht mehr allein eudiometrisch kontrolliert, sondern, da bei der geringen Stromdichte und der Kürze der erforderlichen Zeit die Wasserstoffabsorption quantitativ erfolgt, aus Stromstärke und Zeit bestimmt. Bei 10 Volumen war nach 40 Stunden Expositionszeit noch ein deutliches Bild zu sehen. 1 Drahtvolumen war die geringste Wasserstoffmenge, bei der überhaupt noch ein Bild nachweisbar war. Drähte mit $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ Volumen Wasserstoff gaben auch nach langem Exponieren kein Bild mehr auf der Platte. Drähte mit einer Wasserstoffkonzentration unterhalb 10 Drahtvolumen verlieren aber

schon in wenigen Tagen die Eigenschaft, sich auf der Platte abzubilden. Die schnelle Abnahme der Wirksamkeit bei den geringen Konzentrationen ist darauf zurückzuführen, daß der Wasserstoff langsam *in das Innere* des Drahtes diffundiert, daß also im Anfang an der Oberfläche eine höhere Konzentration herrscht, als dem berechneten Verhältnis Wasserstoffvolumen durch Drahtvolumen entspricht. Danach muß man annehmen, daß die Wirksamkeit von Drähten mit so geringem Wasserstoffgehalt überhaupt nur möglich ist, weil in der ersten Zeit nach dem Beladen der Wasserstoff noch an der Oberfläche aufgespeichert ist.

Die Fig. 5 stellt dar, bei welchen Konzentrationen und in welchen Zeiten eine Wirksamkeit des Palladiumwasserstoffs auf die Platte gefunden worden ist. Die Ordinaten

geben in ihrer Gesamtlänge die nach dem Beladen verflossenen Zeiten an, die punktierten Strecken die Länge der Expositionszeiten. Auf der Abszisse sind die Drahtvolumen Wasserstoff logarithmisch aufgetragen. Ein + bedeutet ein *deutliches Bild*, ein schräger Strich (\) ein *schwaches Bild*, ein Kreis (○) *Ausbleiben* des Bildes. In dem Gebiet unterhalb der Kurve *E* kann noch kein Bild entstehen. An der Kurve *E* kann man also ablesen, wie groß bei einer bestimmten

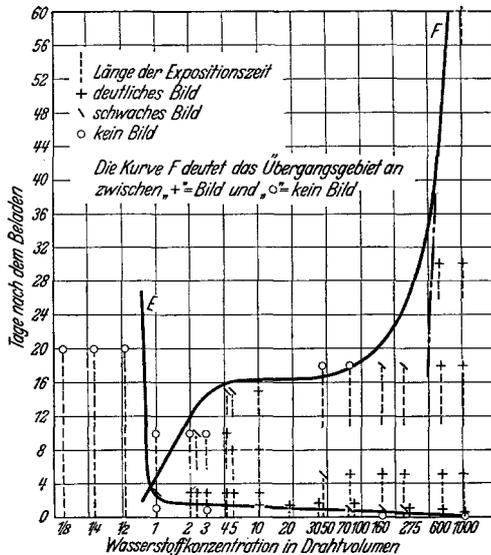


Fig. 5.

Konzentration die Expositionszeit mindestens sein muß, damit ein deutliches Bild entsteht, wenn gleich nach dem Beladen exponiert wird. Die Kurve *F* zeigt, wie lange Zeit der beladene Draht die Eigenschaft behält, auf die Platte zu wirken. Dabei fällt an *E* auf, daß man bei geringeren Konzentrationen nicht wesentlich länger zu exponieren braucht, was verständlich ist auf Grund der Vorstellung, die oben über die Konzentration an der Oberfläche entwickelt wurde. Daraus ist auch verständlich, daß da, wo in wenigen Tagen kein Bild entsteht, ein Exponieren über längere Zeit nichts mehr nützt, wie z. B. bei $1/2$, $1/4$, $1/8$ Volumen. Denn nach den ersten

Tagen sinkt die Konzentration an der Oberfläche durch Diffusion ins Innere so stark, daß in dieser Zeit erst recht kein Bild mehr entsteht. So erklärt sich der scharfe Knick in der Kurve.

Die Krümmung der Kurve *F*, die zwischen 300 und 500 Volumen einsetzt, läßt erkennen, daß sich dort die Verteilung des Wasserstoffs im Draht bereits bemerkbar macht, d. h. dieses Stück der Kurve nach unten verlängert (gestrichelt) deutet an, welche Konzentration wirklich an der Oberfläche herrschen muß, damit ein deutliches Bild entsteht. Von da an abwärts stimmen die berechneten Konzentrationen nicht mehr mit der wirklichen Konzentration an der Oberfläche während der wirksamen Zeit überein. Das Gebiet zwischen den beiden Kurven *E* und *F* gibt an, unter welchen Bedingungen man ein Bild auf der Platte erwarten kann.

Dem Gehalt von 1000 Drahtvolumina entspricht das Atomverhältnis $\frac{\text{H}}{\text{Pd}} = 0,85$. Der Verbindung Pd H würden 1198 Drahtvolumina entsprechen. Für das noch erkennbare Minimum von 1 Drahtvolumen Wasserstoff wäre das Verhältnis $\frac{\text{H}}{\text{Pd}} = \frac{1}{1200}$. Es ist aber zu bedenken, daß an der Oberfläche des Drahtes, an der die Beladung beginnt, zunächst eine höhere Konzentration sich einstellt. Sie ließe sich bei quantitativer Absorption des elektrolytisch entladenen Wasserstoffs aus dem Verhältnis der Stromdichte zur Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in das Drahtinnere ermitteln.

III. Stromlose Diffusion.

Zum Nachweis der einfachen stromlosen Diffusion wurde gleich nach dem Beladen wie in den bisher beschriebenen Versuchen eine photographische Platte auf den Draht gelegt, um ein Bild von dem Anfangszustand des Drahtes zu bekommen. Nach einer bestimmten Zeit wurde eine andere Platte aufgelegt und wieder einige Stunden exponiert. Entsprechend der inzwischen stattgefundenen Diffusion zeigt die zweite Platte ein nach beiden Seiten verlängertes Bild. Als Beispiel diene Fig. 6, die den Draht nach erfolgter Sättigung des Mittelstücks mit Wasserstoff wiedergibt und darunter den Fortschritt der Diffusion bei 25° C nach Ablauf von 11 Tagen. Ein Anschlag sorgte dafür, daß die Platten immer auf dasselbe Drahtstück aufgelegt wurden, so daß die Längenmessungen auf die Plattenränder bezogen werden konnten. Die Diffusionsversuche wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; dabei blieb der Draht zwischen zwei Expositions-

zeiten entweder bei Zimmertemperatur auf dem Glasblock liegen oder er wurde inzwischen in thiophenfreiem Xylol¹⁾ von bestimmter Temperatur aufgehoben. In einer Reihe von Versuchen wurde die Platte nur seitlich parallel verschoben, so daß sich die Abbildungen ohne wesentliche Unterbrechungszeiten aneinanderschlossen.

Man erkennt auf den Originalplatten, daß der Wasserstoff durch Diffusion sich nach beiden Seiten gleich weit ausbreitet. Bei den Versuchen, in denen mit derselben Platte bei Parallelverschiebung die einzelnen Diffusionsstufen beobachtet wurden, erwies es sich als praktisch, nur die eine Seite abzubilden. Es konnten dann durch Messungen vom Plattenrand aus die Längenänderungen festgestellt werden (vgl. Fig. 7).

Die Ausbreitung einer Substanz in einem Zylinder durch Diffusion in Richtung der Längsachse geschieht so, daß die Konzentration in jedem

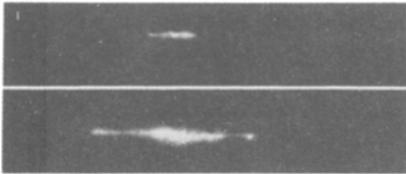


Fig. 6.

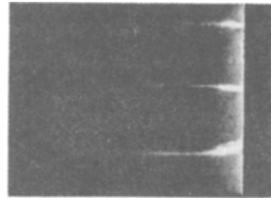


Fig. 7.

gerade erreichten Punkt x von Null bis zu einem Maximum ansteigt. Sobald dann im Ausgangspunkt ($x_0 = 0$) der Diffusion nicht mehr die Anfangskonzentration besteht, sinkt das Maximum bei x , und zwar, wenn der Zylinder als unendlich angenommen wird, wieder bis auf Null. Den ersten Vorgang, das Ansteigen bis zu einem Maximum, kann man auf Fig. 7 erkennen (um auch das Sinken der Konzentration vom Maximum abwärts zu erkennen, müßte sehr viel länger beobachtet werden). Man sieht, daß an den Enden des Diffusionsgebiets die Konzentration an einem Punkt x schon größer ist als an einem der Mitte des Drahtes ferner liegenden Punkt $x + \Delta x$, weil bei x seit der Ankunft des Wasserstoffs schon längere Zeit vergangen ist und also die Konzentration dem Maximum, das dieser Stelle entspricht, näher gekommen ist.

Die Beobachtung, daß auch die Enden des Diffusionsweges sich noch deutlich auf der Platte abbilden, widerspricht nicht der oben angestellten Betrachtung über die Wirksamkeit bestimmter H-Konzentrationen auf die Platte. Denn bei den Diffusionsversuchen werden die zur H_2O_2 -Bildung

¹⁾ Vgl. dazu S. 301, Anmerkung.

ausgetretenen Wasserstoffatome durch andere ersetzt, die von Stellen höherer Konzentration schließlich aus dem gesättigten Bereich nachwandern, während bei den Minimumversuchen (S. 295) die Diffusionsvorgänge in *umgekehrter* Richtung von der Oberfläche fort ins Innere verlaufen, da der Draht nicht gesättigt ist, so daß austretender Wasserstoff nur langsam ergänzt werden kann.

Für die graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Diffusion und seiner Temperaturabhängigkeit ist zu berücksichtigen, daß man das *erste Bild nicht als Anfangszustand* betrachten darf, denn die Strecke, über die der Wasserstoff während der ersten Expositionszeit wandert, bildet sich mit ab, so daß das erste Bild eine längere Strecke aufweist, als dem Anfangszustand entspricht. Der Anfangswert wird erhalten durch Verlängerung der gefundenen Kurven über die ersten Werte hinaus bis zur Nullachse. Die Messung der Strecken geschah stets an den Originalplatten, nur an diesen waren die Diffusionsgrenzen am Ende der Striche mit Sicherheit festzustellen.

So wurden Diffusionsstrecken bis zu 20 mm verfolgt, aber es zeigte sich, daß bei langen Diffusionswegen die letzten Werte sich weniger gut dem Kurvenzug einfügen. Die Abweichung tritt ein, wenn sich das Sinken der Konzentration in der Mitte des Drahtes bereits geltend macht. Nimmt man die Konzentration in der Mitte des Drahtes als konstant an, so ist wie bei der Wärmeleitung die zurückgelegte Wegstrecke S der Wurzel aus der Zeit Θ proportional. Aus den Messungen von Specht geht hervor, daß die Diffusion von Wasserstoff im Palladium bis 8 mm Wegstrecke das Diffusionsgesetz $\Theta = kS^2$ gut erfüllt, wenn etwa 4 cm des Drahtes beladen waren. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit kann man aus den an der photographischen Platte bestimmten Wegstrecken den Anfangswert der Diffusion, d. h. das wirklich elektrolytisch beladene Stück des Drahtes ermitteln. Für den Anfangswert ist aus den Koordinaten der Parabelpunkte die Ordinate des Scheitelpunktes der Parabel zu berechnen, wenn dieser auf der Ordinatenachse liegt. Ist η die Ordinate des Scheitels, so bekommt die Scheitelgleichung $y^2 = 2px$ die Form

$$(y - \eta)^2 = 2px.$$

Wird für x die Zeit z und für y die in der Zeit z beobachtete Strecke s gesetzt, so kann man aus zwei solchen Wertepaaren η berechnen.

$$\begin{aligned} (s_1 - \eta)^2 &= 2pz_1, \\ (s_2 - \eta)^2 &= 2pz_2, \\ \eta &= \frac{s_1 \sqrt{z_2} - s_2 \sqrt{z_1}}{\sqrt{z_2} - \sqrt{z_1}}. \end{aligned}$$

Für die graphische Darstellung der Ergebnisse (Fig. 8) wurden die von der Mitte (der mit Wasserstoff beladenen Drahtstelle) aus zurückgelegten Strecken in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen mit dem Beginn am Nullpunkt, unter Benutzung der wie angegeben ermittelten Anfangswerte.

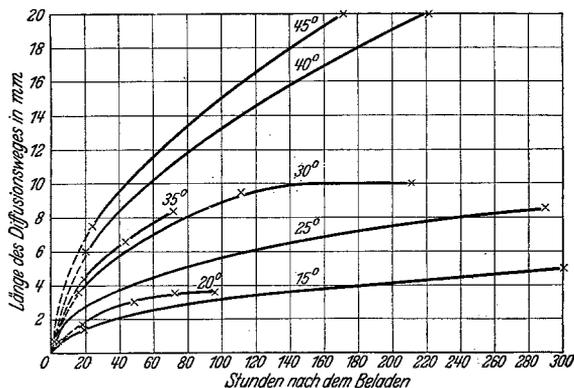


Fig. 8.

Aus der Beziehung $\Theta = kS^2$ wurden sodann die Proportionalitätsfaktoren k für die verschiedenen Temperaturen bestimmt und in der Fig. 9 dargestellt. Zum Vergleich wurden die von Specht berechneten Werte eingetragen. Man sieht, daß für die mittleren Temperaturen die Werte in demselben Gebiet liegen. Von etwa 35° ab sind die k -Werte etwas kleiner als die von Specht, d. h. die gemessenen Strecken etwas größer, jedenfalls weil bei den höheren Temperaturen die Platte empfindlicher für H_2O_2 ist und sich mehr von den äußersten Enden abbildet. Bei tieferen Temperaturen sind die k -Werte größer als die von Specht, d. h. dort sind die mit der photographischen Methode bestimmten Diffusionswege kleiner als die von Specht beobachteten, da der Wasserstoff, der in den letzten Stunden der Expositionszeit diffundiert, sich noch nicht auf der Platte hat abbilden können.

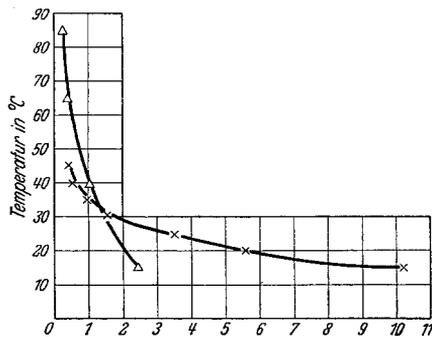


Fig. 9.

Bei der Untersuchung des Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit fand Specht, daß für Palladiumwasserstoff dieselbe Beziehung gilt, wie sie Borelius und Lindblom¹⁾ für die Diffusion von Wasserstoff durch Eisenrohre gefunden hatten. Die Beziehung zwischen dem Proportionalitätsfaktor k und der absoluten Temperatur des Drahtes wird dargestellt durch

$$\log k = E + F \cdot \frac{1}{T}.$$

E und F sind Konstante.

Die Fig. 10 zeigt diese lineare Beziehung zwischen gefundenen k -Werten und der absoluten Temperatur T des Drahtes.

Tammann und Schneider²⁾ haben gefunden, daß weiches, bei der Vorbehandlung ausgeglühtes Palladium langsamer Wasserstoff absorbiert

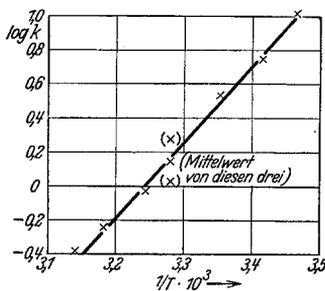


Fig. 10.

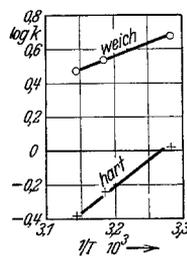


Fig. 11.

als hartes Palladium; die Unterschiede waren groß bei Beladung mit gasförmigem Wasserstoff, geringer bei elektrolytischer Beladung. Es schien interessant, zu untersuchen, ob die Unterschiede zwischen hartem und weichem Palladium auch in den Diffusionsgeschwindigkeiten sich bemerkbar machen würden. Ein harter und ein — nach Erhitzen auf Rotglut — weicher Draht wurden unter gleichen Verhältnissen gleich lange beladen, dann bei gleicher Temperatur gleich lange exponiert. Die an den erhaltenen Bildern wie oben angegeben ausgewerteten Meßergebnisse stehen im Einklang mit den Befunden von Tammann und Schneider: der größeren Absorptionsgeschwindigkeit des harten Palladiums entspricht eine größere Diffusionsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeiten, ausgedrückt durch den Faktor k des Gesetzes $\Theta = kS^2$, ist dargestellt durch Fig. 11.

¹⁾ G. Borelius u. S. Lindblom, Ann. d. Phys. **82**, 201, 1927.

²⁾ G. Tammann u. J. Schneider, ZS. f. anorg. Chem. **172**, 43, 1928.

IV. Die Wanderung des Wasserstoffs im elektrischen Felde.

Um die einseitige Wanderung des Wasserstoffs unter der Wirkung einer elektromotorischen Kraft auf der photographischen Platte zu verfolgen, wurde der Draht wie vorher beladen und der Anfangszustand mit der Platte festgelegt. In diesem Falle darf man trotz der inzwischen eingetretenen Diffusion von einem Anfangszustand sprechen, da es nur auf die Länge vor Beginn des Stromdurchgangs ankommt. Nach dem Exponieren wurde der Draht in der Anordnung der Fig. 12 in gekühltes Xylol¹⁾ gebracht, während einer gemessenen Zeit Strom hindurchgeschickt und der Draht dann wieder der Platte exponiert. Fig. 13 zeigt einen solchen Versuch.

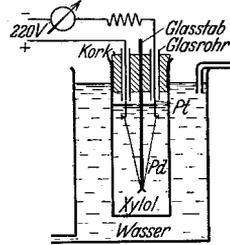


Fig. 12.

Die Bewegung des Wasserstoffs im Draht unter gleichzeitiger Einwirkung des Feldes und der stromlosen Diffusion geschieht wie die einseitig

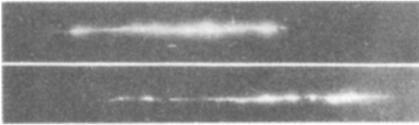


Fig. 13.

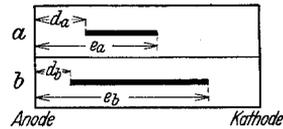


Fig. 14.

gerichtete Bewegung eines zusammenhängenden Blocks, der während der Bewegung sich nach beiden Seiten ausdehnt. Die Einzelheiten der Messungen sind aus zwei in der Tabelle 1 wiedergegebenen Beispielen zu ersehen. Das Diagramm Fig. 14 bezieht sich auf das erste der beiden Beispiele.

¹⁾ C. A. Knorr (ZS. f. phys. Chem. (A) **157**, 143, 1931) bestätigt die in den beiden vorhergehenden Arbeiten gemachte und benutzte Angabe, daß das Entweichen des Wasserstoffs aus Palladium durch Aufbewahrung in Benzol oder Xylol stark verzögert wird. Den Grund dafür sieht er in einer „Vergiftung“ der Oberfläche durch Thiophen. Nun zeigen aber die hier mitgeteilten Versuche, daß der Draht selbst nach langem Aufenthalt in dem von uns benutzten nahezu thiophenfreien Xylol noch deutliche Bilder auf der Platte erzeugt, daß also genügend Wasserstoff austritt, um das zur Erzeugung des latenten Bildes nötige Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. Aber auch Drähte, die in reichlich thiophenhaltiges Handelsbenzol getaucht waren, gaben nach kurzer Expositionszeit sogar stärkere Bilder als Drähte, die gleich lange in Luft aufbewahrt waren. Drähte endlich, die in völlig thiophenfreies Benzol getaucht waren, gaben nur wenig stärkere Bilder als die in Handelsbenzol getauchten Drähte. — Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind jedenfalls nicht beeinflusst durch die Verwendung von Xylol als Kühlflüssigkeit.

Tabelle 1.

Ver- such	<i>d</i> ge- messen mm	<i>e</i> ge- messen mm	Diffusion $\frac{L+R}{2}$ mm	Protonen- wanderung <i>R-L</i> mm	Zeit Std.	Volt/cm	Ge- schwindig- keit bei 1 Volt/cm cm/sec · 10 ⁵	Mittel- wert
30 a	4	16,5	$\frac{(4-2,5) + (27,5-16,5)}{2}$ = 6,3	11 — 1,5	14	0,39	4,8	5,45
b	2,5	27,5		= 9,5				
31 a	16	34	4	6	7	0,39	6,1	
b	15	41						

Die Ergebnisse entsprechen denen von Specht; ein *genauer* Vergleich der Werte ist nicht möglich, weil bei unseren Versuchen die Temperatur im Draht nicht genau zu ermitteln war. Specht berechnete sie aus der beobachteten Diffusion. *Hier* aber kommt zu der Diffusion während des eigentlichen *Versuchs* noch die Diffusion während der *Expositionszeit* (bei *anderer* Temperatur) hinzu. Daß die bei dieser Methode berechneten Werte scheinbar höher liegen als die von Specht¹⁾, ist daraus zu erklären, daß nach dem Stromdurchgang auf beiden Seiten der Strecke nicht mehr die gleichen Bedingungen zur Diffusion bestehen. Auf der negativen Seite ist eine höhere Wasserstoffkonzentration als auf der positiven Seite, also auf beiden Seiten ein verschiedenes Konzentrationsgefälle dem unbeladenen Teil des Drahtes gegenüber. Das schnellere Diffundieren nach der negativen Seite während der Exposition läßt die hier berechneten Werte etwas höher liegen als die von Specht. In der Tabelle 1 sind die Geschwindigkeiten bei 1 Volt pro Zentimeter in cm/sec 10⁵ berechnet.

Parallelversuche zwischen gewöhnlichem hartem und weichem Palladium, d. h. solchem, das wie früher geschildert vorbehandelt war, ließen erkennen (Tabelle 2), daß der Wasserstoff auch im Potentialgefälle in weichem Draht langsamer wandert als in hartem Draht:

Tabelle 2. Parallelversuch zwischen hart und weich.

	<i>d</i> mm	<i>e</i> mm	Diffusion	Protonen- wanderung	Zeit Std.	Volt/cm	Ge- schwindigkeit bei 1 Volt/cm in cm/sec · 10 ⁵
hart 32 a	36,5	66	4,5	17	30	0,12	13,1
b	40,5	79					
weich 33 a	29,5	70,5	3,5	4	30	0,12	3,1
b	28,0	76,0					

¹⁾ Der Art seiner Berechnung entsprechend sind die *Hälften* seiner Werte mit den hier gegebenen zu vergleichen.

Legierungen von Palladium und Silber absorbieren Wasserstoff bis zu 1200 Drahtvolumen. Ein Maximum des Absorptionsvermögens fand Nowak¹⁾ bei 20% Silbergehalt.

Aus den Widerstandsmessungen von Coehn und Jürgens (l. c. Fig. 12) geht hervor, daß der Wasserstoff aus Pd—Ag-Legierungen erheblich schneller entweicht als aus reinem Palladium. Es war deshalb fraglich, ob auch in den Legierungen die Bewegungen des Wasserstoffs — stromlos oder im Felde — mit Hilfe der photographischen Platte sich würden verfolgen lassen. Zunächst zeigte sich, daß zur Erreichung von Bildern gleicher Schwärzung die Legierungen erheblich länger, bis zu mehreren Tagen, exponiert werden mußten. Der Unterschied trat besonders nach Stromdurchgang zutage, wenn also der Draht erhöhter Temperatur ausgesetzt war. Unter Beachtung der dadurch gebotenen Versuchsbedingungen ließ sich die positive Ladung des Wasserstoffs mit Sicherheit nachweisen bis zu einem Silbergehalt des Palladiums von 20%, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Widerstandsmessung. Wie dort, so wurde auch hier ein Sinken der Wanderungsgeschwindigkeit mit steigendem Silbergehalt gefunden. Die Tabelle 3 gibt die Daten für Palladium mit 5 und mit 20% Silber. Oberhalb 20% Silber wurden keine deutlichen Bilder mehr erhalten.

Tabelle 3.

Legierung	Volt/cm	Geschwindigkeit bei 1 Volt/cm in cm/sec · 10 ⁵
5% Ag	0,057	10,1
20% Ag	0,057	4,75

V. Wanderung des Wasserstoffs von H-beladenem zu unbeladenem Palladium über eine Kontaktstelle.

a) *Qualitativer Nachweis mit der photographischen Platte.* Die Elektrizitätsleitung zwischen zwei Metallstücken geschieht bereits, wenn sie sich nur mechanisch berühren, wobei sicherlich die Annäherung der Metallatome des einen Stückes an die des anderen nicht bis zu der Entfernung der Gitterpunkte des homogenen Metallstückes erfolgt. Ist nun bloße mechanische Berührung, wie sie für den Übertritt von *Elektronen* von einem zum anderen Metallstück ausreicht, auch ausreichend für den Übergang von *Protonen*? Wir untersuchen dazu:

a) Erfolgt *stromlose* Diffusion aus einem mit Wasserstoff beladenen Palladiumstück in unbeladenes Palladium bei bloßer Berührung?

¹⁾ L. Nowak, ZS. f. anorg. u. allg. Chem. **113**, 1, 1920.

b) Wird bei *Stromdurchgang* über eine solche Berührungsstelle hinweg Wasserstoff bevorzugt zum negativen Pol transportiert?

Für die Untersuchung erwies es sich als vorteilhaft, nicht zwei Drähte aneinander stoßen zu lassen, sondern ein beladenes Pd-Blech als „Wasserstoffquelle“ zu benutzen, an das sich die Spitze eines Pd-Drahtes federnd anlegte. Das Vorhandensein von Kontakt wurde durch momentanen Stromschluß eines Akkumulators mit einem Taster festgestellt. Fig. 15 zeigt einen Draht, in den der Wasserstoff durch stromlose Diffusion aus einem Palladiumblech bei bloßer Berührung gewandert ist. Die Berührung geschah durch 48 Stunden bei 40° C. Danach wurde zur Prüfung die photographische Platte auf den etwa 5 cm langen Draht gelegt. Man erkennt, daß während der 48 Stunden bei 40° C der Wasserstoff etwa 1 cm weit in den Draht hineindiffundiert ist.

Die beim Ziehen sich herstellende Oberfläche läßt den Wasserstoff in den Draht nicht so sicher eintreten wie eine Schnittfläche. Das zeigt sich, wenn man einen Draht zu einem spitzen Winkel biegt und diesen mit dem Blech zur Berührung bringt, auf das zugleich die Schnittfläche eines Drahtes aufgesetzt ist. Es fand sich, daß die Schnittfläche in *sämtlichen* der zahlreich untersuchten Fälle den Wasserstoff in den Draht eintreten ließ und Bilder ergab nach Art von Fig. 15, daß aber an dem Winkel, also über die Außenfläche des Drahtes, auch bei Vorhandensein sicheren Kontaktes in den weitaus meisten Fällen kein Übertritt von Wasserstoff aus dem Blech in den Draht festzustellen war. Offenbar erschwert die Änderung, welche die Oberfläche beim Ziehen des Drahtes erfahren hat, dem Wasserstoff den Eintritt in das Metall¹⁾. Auch Temperaturerhöhung während der Berührung bringt den Unterschied zwischen dem Drahtinnern und der Außenfläche nicht zum Verschwinden. *Wohl aber findet immer Übertritt des Wasserstoffs vom beladenen Blech auch über die Außenfläche des Drahtes statt*, wenn das Blech mit dem positiven Pol, der Draht mit dem negativen Pol verbunden wurde. Das folgende Schema läßt die Ergebnisse überblicken. Die Horizontale deutet das Palladiumblech an, auf das der Drahtquerschnitt bzw. die Winkelspitze aufgesetzt ist.

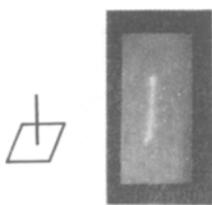


Fig. 15.

¹⁾ Daß an der Drahtoberfläche beim Vorgang des Ziehens Verunreinigungen sich anreichern, ist für Palladium von J. D. Hanawalt (Phys. Rev. **33**, 444, 1929) wahrscheinlich gemacht worden, und für Palladium-Silberlegierungen von F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. **16**, 190, 1933.

Stromlose Diffusion:

1. \perp Bild,
2. \underline{V} 15° C kein Bild (mit seltenen Ausnahmen),
3. \underline{V} 80° C wie 2.

Bei Stromdurchgang:

4. $\underline{-V^+}$ 0,25 Amp. kein Bild,
5. $\underline{-V V^+}$ 0,25 „ Bild,
6. $\underline{-V}_{+}$ 0,25 „ „

Die Zeiten der Berührung zwischen Palladiumblech und Draht wurden variiert von 2 bis zu 10 Tagen und ebenso auch die dann folgende Einwirkung des Drahtes auf die photographische Platte, ohne daß die Ergebnisse sich änderten. Versuch 4 gibt kein Bild, da hier der Wasserstoff nicht innerhalb der Feldlinien liegt.

Es ist möglich, auf der photographischen Platte den durch *stromlose* Diffusion über eine Kontaktstelle gegangenen Wasserstoff zu trennen von dem durch das *elektrische Feld* über die Kontaktstelle in den Draht geführten. Die dafür nächstliegende Anordnung $\perp \perp_{+}$ (links stromlose Diffusion, rechts diese vermehrt um die elektrische Überführung) gibt qualitativ das erwartete Ergebnis. Eine quantitative Auswertung ist aber nicht möglich, da auch durch intensive Kühlung mit Xylol der Einfluß der Stromwärme rechts nicht auszuschalten ist. Bei der Schaltung $\perp \perp_{+}$ ist die Stromwärme in beiden Drähten gleich. Das Bild des rechten Drahtes gibt dabei die *Summe* von Diffusion und elektrischer Überführung, das des linken die *Differenz* (Fig. 16).

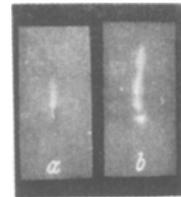


Fig. 16.

Entsprechende Versuche wurden auch mit Drähten aus Palladium-Silberlegierungen in Berührung mit einem Vorratsblech für Wasserstoff aus reinem Palladium angestellt. *Ohne* Strom gelang es weder bei 20% Ag noch bei 5% Ag Wasserstoffaufnahme der Drähte bei bloßer Berührung nachzuweisen. Auch *mit* Strom war das unter Beibehaltung der anderen früheren Versuchsbedingungen nicht möglich. Erst als bei dem 5% Ag enthaltenden Draht die Feldstärke auf das Doppelte der früheren erhöht wurde, wanderte der Wasserstoff merklich in den Draht und ließ sich auf der photographischen Platte nachweisen.

b) *Bestimmung der über eine Kontaktstelle überführten Anzahl Protonen durch Widerstandsmessungen.* Die photographische Platte ermöglicht *quantitative* Aussagen nur über die *Geschwindigkeit* des Wasserstoffs im Palladium,

nicht aber über die bewegte *Menge*. Diese ist — wie das in der vorhergehenden Arbeit geschehen ist — durch Widerstandsmessungen festzustellen. Nun ist aber für die Erkenntnis des Mechanismus der Elektrizitätsleitung an einer Kontaktstelle gerade die übergehende *Menge* von Interesse. Das hier sich bietende, experimenteller Prüfung zugängliche Problem ist, ob das *Verhältnis*, in welchem Elektronen und Protonen im homogenen Metallstück sich in die Stromleitung teilen, beim Übergang über eine Kontaktstelle für gleiche Gesamtstromstärke erhalten bleibt¹⁾.

Einerseits ist denkbar, daß ein Kontakt, der für den Übertritt der leicht beweglichen Elektronen eben noch genügt, von Protonen mit ihrer großen Masse und geringeren Beweglichkeit nicht überbrückt werden kann, andererseits kommt in Betracht, daß an der Berührungsstelle über eine sehr kurze Strecke hohe Feldstärke herrscht, die die gerichtete Bewegung sowohl der Elektronen wie der Protonen stark beschleunigt.

Es ist demnach experimentell zu entscheiden, ob das in einem wasserstoffbeladenen Palladiumdraht gefundene — von der Temperatur des Drahtes abhängige — Verhältnis von Elektronen- und Protonenleitung

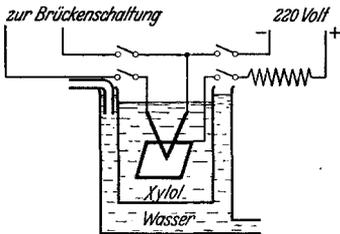


Fig. 17.

sich ändert, wenn etwa der Draht an einer Stelle durchschnitten und durch bloße Berührung an der Schnittstelle wieder vereinigt wird, worauf für Wiederherstellung der ursprünglichen Stromstärke gesorgt wird.

Die Versuchsanordnung ist nach dem Früheren aus Fig. 17 wohl ohne weiteres verständlich. Nach Unterbrechung des Stromes, der den Wasserstoff von dem

damit gesättigten Palladiumblech zum V-förmig gebogenen Draht führt, wird die Widerstandszunahme des Drahtes bei Umschaltung auf die

¹⁾ Dieses Verhältnis ergibt sich für den an einer Stelle beladenen homogenen Draht nach den Messungen von Coehn und Jürgens, l. c. S. 186 aus der ermittelten Anzahl z der übergeführten Protonen, der Elementarladung e und der Zeit t zu $J_1 = z \cdot e/t$. An der genannten Stelle steht versehentlich ein anderer Ausdruck (vgl. die Richtigstellung in dem Referat Physik. Ber. **13**, 52, 1932).

Bei Temperaturerhöhung überwiegt die *Zunahme* der Protonenleitung die *Abnahme* der Elektronenleitung. Dementsprechend steigt bei erhöhter Stromstärke in demselben Draht, wie die Tabelle 1 zeigt, der von den Protonen übernommene Anteil an der Stromleitung. Dieser Anteil berechnet sich bei einer Gesamtstromstärke von z. B. 1,25 Amp. in einem 0,1 mm starken Draht nicht wie dort angegeben zu $0,37 \cdot 10^{-5}$ Amp., sondern aus

$$J_1 = z \cdot e \cdot t \text{ zu } 0,233 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.}$$

Brückenordnung gemessen. Um sicherzustellen, daß die Widerstandserhöhung allein durch Wasserstoffaufnahme entstanden ist, wird nach der Trennung des Drahtes vom Blech an dem Palladiumdraht als Anode in Schwefelsäure Sauerstoff entladen. Die dabei infolge des Wasserstoffverbrauchs eintretende Widerstandsverminderung konnte in der Anordnung der Fig. 17 bei jedesmaliger Ausschaltung des elektrolysierenden Stromes gemessen werden. Man elektrolysierte, bis der Widerstand den Ausgangswert erreicht hatte, der dann bei Fortsetzung der Elektrolyse einige Zeit konstant blieb. Längeres Elektrolysieren darüber hinaus führte zu Störungen: der Widerstand begann wieder anzusteigen, indem Spuren von Palladium in Lösung gingen. Sie wurden sowohl mit Kaliumjodid wie mit Quecksilbercyanid nachgewiesen; an dem kathodischen Platindraht schlug sich dann schwarzes Palladiumniederschlag nieder.

Um die durch Einwanderung von Wasserstoff eintretenden Widerstandsänderungen von Temperatureinflüssen frei zu halten, ließ man den Strom durch einen zweiten, dem ersten gleichen Draht gehen, der aber nicht in Berührung mit wasserstoffhaltigem Palladium stand, also von Wasserstoff frei blieb. Das Verhältnis der beiden Widerstände wurde in der Brücke bestimmt.

Eine mögliche Fehlerquelle bestand noch darin, daß an der Kontaktstelle Blech/Draht bei äußeren Erschütterungen kleine Funken entstehen konnten, wodurch die Oberfläche des Drahtes verletzt und die Widerstandsmessung beeinflusst werden konnte. Deshalb wurde die Kontaktstelle

außerhalb des Bereiches der Widerstandsmessungen gelegt, indem auf die Mitte des Drahtes ein zweiter Draht ihn überkreuzend aufgeschweißt wurde, wobei man Sorge trug, daß die Drähte nicht außerhalb des Kreuzungspunktes breitgedrückt wurden. Das eine Ende des Drahtes wurde dann bis auf einige zehntel Millimeter abgeschnitten (Fig. 18). Diese Spitze *D* wurde auf das Blech gesetzt. Ihre etwaige Verletzung blieb belanglos für die Messung der Widerstände von *ADB*, *ADC* und *BDC*. Aus ihnen ergaben sich für die Widerstände *AD*, *BD*, *CD* die Gleichungen

$$\begin{aligned} AD &= \frac{1}{2}(ADB + ADC - BDC), \\ BD &= \frac{1}{2}(ADB - ADC + BDC), \\ CD &= \frac{1}{2}(ADC - ADB + BDC). \end{aligned}$$

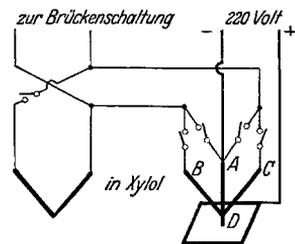


Fig. 18.

Mit der Kenntnis von Länge und Querschnitt der Drähte konnte sodann auf Grund der Fischerschen Kurve (Coehn u. Jürgens, l. c., S. 180) die absolute Menge Wasserstoff für die einzelnen Zweige angegeben werden:

Negativer Draht AD	14,8 mm ³ H
Stromloser Draht BD	9,7 mm ³ H
Stromloser Draht CD	<u>9,6 mm³ H</u>
Überführte Menge also	34,1 mm ³ H

In 253 Amperestunden wanderten 34,1 mm³ Wasserstoff vom Blech in den Draht. Bei D angelangt, wanderte der größere Teil im Potentialgefälle weiter, der andere Wasserstoff verteilte sich durch Diffusion in die Zweige BD und CD . In den Stromzweig wanderten also etwa 50% mehr Wasserstoff als in jeden der beiden anderen Zweige.

Berechnet man mit der Loschmidtschen Zahl aus dem Volumen die Anzahl Wasserstoffatome, so erhält man $154,9 \cdot 10^{16}$ Atome, die in 253 Amperestunden die Kontaktstelle passieren.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der in diesem Kapitel benutzten Anordnung der Wasserstoff nur in *einer* Richtung — vom Blech zum Draht — diffundieren kann und daß diese spontane Bewegung der positiven Ladungen sich im Auftreten einer E. K. bei konstanter Temperatur bemerkbar machen muß. Es wäre das ein Analogon zu der E. K. bei der Diffusion von in Quecksilber gelösten Metallen. Vergleiche die Untersuchungen von Scarpa¹⁾ und von Schwarz²⁾.

Die aus den Versuchen berechneten Werte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Werte für die Anzahl der überführten Protonen wurden benutzt, um daraus den *von den Protonen übernommenen Teil des Stromes* zu berechnen:

$$J_1 = \frac{e \cdot z}{t}.$$

z ist die in t sec überführte Anzahl Protonen. In dem hier entwickelten Beispiel ($t = 337,5$ Std., $J = 0,75$ Amp.) ist

$$J_1 = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 154,9}{3600 \cdot 337,5} = 0,0204 \cdot 10^{-5} \text{ Amp.}$$

$$\frac{J_1}{J} = 0,027 \cdot 10^{-5}.$$

In der Tabelle sind diese Werte gegenübergestellt den Ergebnissen, die auf Grund der Tabelle von Jürgens für homogene Drähte berechnet

¹⁾ O. Scarpa, ZS. f. phys. Chem. **156**, 225, 1931.

²⁾ K. Schwarz, ebenda **154**, 245, 1931.

wurden. Bei dem Vergleich dieser am homogenen Draht gefundenen Ergebnisse mit den hier an einer Kontaktstelle gefundenen Werten ist zu beachten, daß hier nur die Temperatur des *Xylolbades* bekannt ist, die Temperatur der Kontaktstelle selbst aber nicht bestimmt werden kann, während Jürgens die Temperatur des *Drahtes* nach Berechnungen von W. Specht abschätzen konnte. Insofern ist nur ein Vergleich der Größenordnung der Ergebnisse möglich. Da die Kontaktstelle von Xylol besser gekühlt wird als der homogene Draht, kommen für den Vergleich nur die von Jürgens für die *tiefere*n Temperaturen (25° , 14°) angegebenen Werte in Frage, so daß sich also gegenüberstehen die Werte

Tabelle 4.

$\frac{J_1}{J}$ (homogener Draht)	$\frac{J_1}{J}$ (Kontaktstelle)
$0,696 \cdot 10^{-6}$	$0,45 \cdot 10^{-6}$
$0,50 \cdot 10^{-6}$	$0,19 \cdot 10^{-6}$
	$0,26 \cdot 10^{-6}$
	$0,27 \cdot 10^{-6}$
	$0,45 \cdot 10^{-6}$
	Mittel: $0,32 \cdot 10^{-6}$

Es bleibt demnach das Verhältnis, in welchem Protonen und Elektronen im homogenen Draht sich in die Stromleitung teilen, bei Übergang über eine Kontaktstelle im wesentlichen erhalten. Der von den Protonen übernommene Anteil beträgt in *beiden Fällen einige Zehnmillionstel*. Das bedeutet, daß die Protonen in derselben Weise wie die Elektronen durch das an der Kontaktstelle auftretende hohe Potentialgefälle beschleunigt werden, so daß durch den Querschnitt der Kontaktstelle in der Zeiteinheit ebensoviel Protonen wandern, wie durch einen Querschnitt des homogenen Drahtes bei gleicher Stromstärke.

VI. Andere Metalle.

Die Aufnahmefähigkeit anderer Metalle für Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gering gegenüber derjenigen des Palladiums. Nach Sieverts¹⁾ nimmt Pt bei Zimmertemperatur keine meßbare Menge H_2 auf; erst bei 800° fand er für 100 g Pt eine Absorption von 0,01 mg H_2 , für Fe bei derselben Temperatur 0,2 mg H_2 , für Ni 0,7 mg H_2 . Nach M. v. Pirani²⁾ absorbiert Ta 740 Volumina.

¹⁾ A. Sieverts, Ber. d. D. Chem. Ges. **45**, 1, 221, 1912.

²⁾ M. v. Pirani, ZS. f. Elektrochem. **11**, 555, 1905.

Eine Untersuchung, ob der in diesen Metallen gelöste Wasserstoff sich als positiv geladen erweist, ist nach der Potentialmethode infolge der geringen Konzentration, insbesondere bei Metallen mit einer dem Wasserstoff nahen oder höheren Lösungstension nicht mit Sicherheit durchführbar. Die auf Palladium und Palladiumlegierungen angewendete Widerstandsmethode hatte bei uns in der Anwendung auf andere Metalle nicht zu einwandfreien Ergebnissen geführt. Es scheint aber Franzini¹⁾ am mit Wasserstoff beladenen Nickel und Eisen gelungen zu sein, die positive Ladung des gelösten Wasserstoffs nachzuweisen.

Es lag nahe, die im vorstehenden erwiesene Empfindlichkeit der photographischen Platte heranzuziehen, um auch in anderen Metallen die Bewegung gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Feldrichtung zu untersuchen. Daß die Löslichkeit des Wasserstoffs in kompaktem Platin bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering sein kann, geht auch hervor aus der Brauchbarkeit des Knallgasvoltameters für sehr kleine Ströme. Die hier zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln betreffen nicht eine in Betracht kommende Wasserstoffaufnahme durch das Material der Kathode. Um zu entscheiden, ob wasserstoffbeladenes Pt ein Bild auf der Platte erzeugt, wurden Pt-Drähte mehrere Tage elektrolytisch beladen und über lange Zeiten, bis zu einer Woche, exponiert. Niemals entstand ein Bild auf der Platte. Schließlich wurden Drähte bei höheren Temperaturen bis zu 80° beladen. Auch wurden Platindrähte mit Platinmohr überzogen, da dieses höhere Aufnahmefähigkeit für Gase hat. Aber auch an diesen Drähten konnte Wasserstoff mit der Platte nicht nachgewiesen werden. Es ist wohl auch anzunehmen, daß Wasserstoffsuperoxyd zu schnell am Platin zerfallen würde, als daß es auf die Platte wirken könnte.

Tantal absorbiert Wasserstoff bis zu 0,3% seines Gewichtes. Beim Beladen des Tantals durch Elektrolyse entstehen Schwierigkeiten dadurch, daß der Draht bei der Wasserstoffaufnahme seine Struktur ändert und zerspringt, was auch schon von anderer Seite beobachtet worden ist. Da Oesterheld²⁾ gefunden hatte, daß die Aufnahme von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff unter 20° sehr langsam erfolgt, wurde das Tantal bei verschiedenen Temperaturen bis zu 88° beladen und dabei auch die Stromdichte variiert. Aber niemals erzeugte Tantal ein Bild auf der Platte.

Auch Chrom, das unter mannigfachen Bedingungen beladen wurde, führte zu keinem positiven Ergebnis.

¹⁾ T. Francini, Reale Istituto Lombardo Di Scienze e Lettere **64**, 709, 1931.

²⁾ G. Oesterheld, ZS. f. Elektrochem. **19**, 585, 1913.

Von wasserzersetzenden Metallen, wie Zink, ist bekannt, daß sie an der Luft auf die photographische Platte wirken. Die zahlreichen Untersuchungen darüber haben zu dem Ergebnis geführt, daß die der Oberfläche anhaftende Feuchtigkeitsschicht von dem Metall zersetzt wird und der dabei entstehende Wasserstoff den Sauerstoff der Luft zu Wasserstoffsperoxyd reduziert, das dann auf die Platte wirkt. Eine Wiederholung dieser Versuche mit Nickel, Blei, Aluminium gelang ohne weiteres; besonders wirksam waren an Blechen die frisch abgeschnittenen Ränder; Eisen gab nur sehr schwache Bilder.

Die wasserzersetzenden Metalle gaben, wenn sie als Kathode zur Wasserstoffentwicklung gedient hatten, etwas stärkere Bilder, vermutlich aber nur, weil schützende Oxyde von der Oberfläche entfernt worden waren, nicht weil Wasserstoff in das Innere des Metalls eingedrungen war. Jedemfalls hat sich an keinem anderen Metall als am Palladium eine sicher begrenzte Abbildung beladener Stellen und damit die Möglichkeit, die Bewegung des Wasserstoffs mit Hilfe der photographischen Platte zu verfolgen, nachweisen lassen.

VII. Zusammenfassung.

1. Ein Palladiumdraht, von dem eine Strecke elektrolytisch mit Wasserstoff beladen ist, erzeugt auf einer genäherten photographischen Platte ein entwickelbares, nur die beladene Stelle wiedergebendes Bild. Damit ist eine Methode gegeben, die Bewegungen des Wasserstoffs im Palladium auf der photographischen Platte zu beobachten.

2. Palladium, das bis zur Sättigung beladen ist, d. i. annähernd 1000 Eigenvolumen Wasserstoff aufgenommen hat, behält seine Wirksamkeit auf die Platte durch Monate. Enthält das Palladium *weniger* als 1000 Eigenvolumen Wasserstoff, so verliert es, weil der Wasserstoff von der Oberfläche in das Metallinnere diffundiert, bald seine Wirksamkeit. Die geringste Menge Wasserstoff, bei der an frisch beladenem Palladium mit Sicherheit noch eine Wirkung auf die Platte festgestellt werden kann, beträgt etwa *ein* Drahtvolumen.

3. Die stromlose Diffusion wird in Abhängigkeit von der Temperatur mit der photographischen Methode untersucht. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist, wie es früher von der Absorptionsgeschwindigkeit gefunden war, in hartem Palladium größer als in weichem.

4. Die photographische Platte gibt ein anschauliches Bild von der Wanderung des Wasserstoffs im elektrischen Felde zum negativen Pol,

wie bei reinem Palladium, so auch bei Palladium-Silberlegierungen bis zu 20% Silbergehalt.

5. Ist die Berührung eines *reinen* Palladiumdrahtes mit wasserstoffhaltigem Palladium ausreichend, um Stromübergang, also den Übertritt von Elektronen zu ermöglichen, so bietet die Übergangsstelle auch dem Durchtritt von Protonen in der den Elektronen entgegengesetzten Richtung keinen erhöhten Widerstand.

Mit Hilfe von Widerstandsmessungen läßt sich zeigen, daß der von den Protonen übernommene Anteil an der Stromleitung an einer Kontaktstelle von derselben Größenordnung ist wie im homogenen Draht.

6. Al, Fe, Ni und Pb geben schon im unbeladenen Zustand ein Bild auf der Platte. Beladen geben sie im allgemeinen etwas stärkere Bilder. Cr, Ta und Pt geben weder beladen noch unbeladen ein Bild. Pd ist das einzige der untersuchten Metalle, bei dem der Ort des Wasserstoffs durch ein gut abgegrenztes Bild auf der Platte mit Sicherheit nachgewiesen und die Bewegung des Wasserstoffs im Metall verfolgt werden kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität.
