

## Zuschriften.

Der Herausgeber bittet, die *Zuschriften* auf einen Umfang von *höchstens* einer Druckspalte zu beschränken, bei längeren Mitteilungen muß der Verfasser mit Ablehnung oder mit Veröffentlichung nach längerer Zeit rechnen.

Für die Zuschriften hält sich der Herausgeber nicht für verantwortlich.

### Die Aktivierung des Wasserstoffs durch die Kontaktwirkung des Palladiums.

In den letzten Jahren ist eine ganze Reihe von Arbeiten ausgeführt worden, in denen die Wirkung des erwärmten Pd auf den Wasserstoff behandelt wurde. Diese Frage galt augenscheinlich als erledigt, nachdem BACH<sup>1</sup> und PANETH<sup>2</sup> gezeigt hatten, daß im Wasserstoff nach Palladiumkontakt weder H<sub>2</sub>, H oder eine andere aktive Wasserstoffmodifikation, die sich am Pd bildete, vorhanden war.

Es scheint mir jedoch, daß weder die positiven, als auch die negativen Resultate der erwähnten und anderen Untersuchungen als endgültig gelten können, sowohl die Methoden der Arbeiten selbst, als auch die Kriterien, nach denen der Zustand des Wasserstoffes bestimmt wurde, einige Zweifel erregen. Läßt man nach üblicher Art H<sub>2</sub> über erwärmtes Pd strömen, so ist, wie es von mir gezeigt wurde, außerhalb des Pd im Dunkeln nichts zu merken<sup>3</sup>; wenn man aber dem herausströmenden H<sub>2</sub> etwas Sauerstoff beimengt, so kann ein intensives violettes Leuchten beobachtet werden. Ein ebensolches Leuchten im Falle von reinen Wasserstoff ist es mir gelungen (ohne O<sub>2</sub>-Zumischung) nach langen vergeblichen Versuchen bei folgenden Bedingungen zu bekommen. Eine aus Pd bestehende Platte wird bei Atmosphärendruck in Wasserstoff bis 700–800° erwärmt; dann wird das Pd bei einem Druck von etwa 1–5 mm Hg bis 300–400° abgekühlt. Wird jetzt ein Strom von genügend reinem Wasserstoff bei gleichzeitigem Pumpen durch das Gefäß geführt, so ist außerhalb des Pd in der Richtung zur Pumpe (in einer Entfernung von etwa 25–30 cm vom Pd) eine Lumineszenz zu beobachten. Ist die Geschwindigkeit des Stromes genügend groß, so bildet sich zwischen dem Pd und der Leuchtzone eine dunkle Zone aus; an dieser Stelle sind die Wände des Quarzrohres bedeutend kälter als in der Leuchtzone, trotzdem die dunkle Stelle näher zum Ofen liegt; das Leuchten hat eine bedeutende Wärmeentwicklung zur Folge.

Die Lumineszenz ist beobachtbar jedesmal, wenn nur der Wasserstoff rein genug, die Pd-Platte gehörig vorbereitet, Hg-Dampf und andere mögliche Verunreinigungen ausgeschlossen sind.

Der Wasserstoff wird mittels Diffusion durch Pd gereinigt; die Pd-Platte wird mehrmals oxydiert bei 600–800° und hergestellt dauernd bei 300–400°; vor dem Versuch wird sie noch dauernd in einer Wasserstoffatmosphäre bei 700–800° erwärmt, das Quarzrohr wird in einem guten Vakuum bis Weißglut erhitzt und mit zwei Fallen, die mit flüssiger Luft gekühlt sind, abgesperrt.

Das oben besprochene experimentelle Material reicht nicht dazu aus, um eindeutige, endliche Schlüsse zu ziehen. Sowohl die Versuchsbedingungen, als auch die bisher ermittelten Resultate führen zu der Vermutung, daß wir es mit einer Rekombination<sup>4</sup> irgendwelcher Art zu tun haben, mit einem rückwärtigen Übergang des Wasserstoffes zu seinem normalen Zustand, aus dem das Pd ihn ausführt. Ob wir es hier mit

H<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub> oder einem anderen aktiven Wasserstoff zu tun haben, werden die näheren Untersuchungen, die im Gang sind, zeigen.

Die Arbeit, angefangen in Dnepropetrowsk, Physik.-Chemisches Institut, Laboratorium L. PISSARSCHESKY wird fortgesetzt in Leningrad, Physik.-Technisches Röntgeninstitut, Laboratorium N. SEMENOFF.

Leningrad, den 10. Januar 1928. M. POLYAKOFF.

### Neue Beobachtungen über die Absorption und Fluoreszenz des J<sub>2</sub>-Dampfes.

Im Hinblick auf die Angaben von WOOD und SPEAS (Phys. Zeitschr. 15, 317. 1914) mußte man annehmen, daß die durch Einstrahlung sichtbaren Lichtes in Joddampf ausgelöste Fluoreszenz bei Erhöhung des Joddampfdruckes infolge von Zusammenstößen zwischen den J<sub>2</sub>-Molekülen so stark geschwächt wird, daß relativ dazu die Schwächung der Fluoreszenzhelligkeit, die wegen der wachsenden Absorption in den vom Primärlicht zu durchsetzenden Dampfschichten erwartet werden müßte, falls man nicht unmittelbar an der Eintrittsstelle des letzteren beobachtet, praktisch keine Rolle spielt. Insbesondere schien ein Zusammenziehen der bei geringen Dampfdrücken vorhandenen Volumenfluoreszenz in eine schließlich auf eine sehr dünne Schicht beschränkte Oberflächenfluoreszenz nicht beobachtbar zu sein. Bei Untersuchungen, die Herr WYCHODIL auf meine Veranlassung ausführte, hat sich nun herausgestellt, daß eine solche Oberflächenfluoreszenz ganz ebenso wie sie früher von Herrn B. ROSEN an den Dämpfen von Schwefel, Selen und Tellur aufgefunden wurde, auch am Joddampf bei entsprechender Wahl der Versuchsbedingungen auftritt: bei Erregung mit dem Licht eines Hg-Bogens kann man selbst bei Drucken von über 100 mm (d. h. im gesättigten Dampf von 100–150°) noch eine ziemlich lichtstarke Emission der bekannten Woodschen Resonanzserien erhalten, falls man nur den Spektrographen direkt auf die Eintrittsstelle des Primärlichtes richtet. Demgemäß muß der von STERN und VOLMER aus der Woodschen Photometerkurve abgelesene Halbwertdruck von 0,2 mm für die Auslöschung der J<sub>2</sub>-Fluoreszenz fast sicher als beträchtlich zu niedrig gelten und auch die Annahme, daß alle Zusammenstöße zwischen erregten und unerregten J<sub>2</sub>-Molekülen auslöschend auf die Fluoreszenz wirken, nicht mehr berechtigt erscheinen.

Daß gleichwohl die von STERN und VOLMER aus dem Halbwertdruck unter Zuhilfenahme einer entsprechenden Wahl der Wirkungsradien errechnete mittlere Lebensdauer der angeregten J<sub>2</sub>-Moleküle der Größenordnung nach richtig ist, geht aus Messungen hervor, die Herr H. H. HUPFELD mit dem GAVIOLASchen Fluorometer an der Bandenfluoreszenz des J<sub>2</sub>-Dampfes durchgeführt hat; er fand eine Abklingungszeit  $\tau = 1 \cdot 10^{-8} \pm 1 \cdot 10^{-9}$  sec. Dabei handelt es sich natürlich nicht (wie etwa beim Abklingen einer Resonanzlinie) um die Halbwertszeit einer einheitlichen Exponentialfunktion sondern um einen Mittelwert aus der Überlagerung vieler derartiger Funktionen, da ja bei Einstrahlung weißen Lichtes im Joddampf Erregungszustände mit sehr ungleichen Kernschwingungsfrequenzen hervorgerufen werden, die möglicherweise auch sehr ungleiche mittlere Lebensdauern haben können. Will man die von STERN

<sup>1</sup> B. 58, 1358. 1925.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 33, 102. 1927.

<sup>3</sup> Naturwissenschaften 1927, H. 26.

<sup>4</sup> Bemerkung bei der Korrektur: Das Leuchten ist nur an den Wänden des Quarzrohres sichtbar.