

# The Publication of Fritz Paneth and Kurt Peters: Precursor to the Discovery of Cold Fusion

Jed Rothwell and Thomas Grimshaw

## Contents

Introduction .....	2
Translation of Paneth, F. and K. Peters Original Paper.....	4
1. Fundamental Idea of the Research .....	4
2. The Detection of Helium .....	4
3. Rechecking of Previous Reports on the Artificial Formation of Helium .....	6
4. Formation of Helium by the Action of Palladium on Hydrogen.....	7
5. Discussion of Sources of Error .....	9
6. Discussion of the Results.....	11
Translation of Paneth, Peters and Guenther Retraction.....	13
Text of Notes in Nature .....	15
Note on the Original Paper in Nature .....	15
Letter from Paneth on the Retraction .....	16
Appendix A. Paneth, F. and K. Peters, On the transmutation of hydrogen to helium. Ber., 1926. 59: p. 2039 (Original German Document). .....	18
Appendix B. Paneth, F. and K. Peters, On the transmutation of hydrogen to helium. Naturwiss., 1926. 43: p. 956 (Original German Document). .....	19
Appendix C. Paneth, Peters and Guenther, On the transmutation of hydrogen into helium. Ber., 1927. 60: p. 808 (Original German Document). .....	20

## Introduction

In the 1990s, Martin Fleischmann told Eugene Mallove and others that Paneth and Peters may have discovered the first indications of cold fusion in 1926. Paneth and Peters found indications palladium hydrides transmuted hydrogen into helium. They later retracted their results saying they were probably caused by helium permeating through glass. However, it remains possible that the helium was generated by cold fusion. Mallove described this in his book *Fire from Ice*. 1991, NY: John Wiley:

After years of experimenting, German scientists Fritz Paneth and Kurt Peters at the Chemical Institute of the University of Berlin reported in the scientific literature in 1926 that they had used a palladium catalyst to convert hydrogen to helium. <sup>1</sup>

It was an unproved hypothesis at the time that hydrogen atoms could combine to form helium in nuclear reactions that powered the Sun, but the researchers offered this as an explanation for their hydrogen-to-helium discovery. Unmentioned by them, however, was the even grander hypothesis of English chemist and physiologist William Prout (1785-1850). Prout had suggested in 1815 that atoms of all the elements were composed of different numbers of hydrogen atoms . . . <sup>2</sup>

Paneth and Peters had tried a number of techniques to produce helium: passing hydrogen gas through heated palladium capillary tubes, and flowing hydrogen over asbestos fibers coated with a film of palladium. They sought evidence of helium production by looking for spectroscopic lines characteristic of helium in the light coming from the gas that emerged from their experiment (after the gas was heated to high temperature). . . . After taking care that they had not mistaken their product for helium that was already in the system at the outset, they convinced themselves that they had cooked up a tiny amount of helium—about  $10^{-8}$  cubic centimeters of the gas. A 1926 Nature magazine report on the Paneth-Peters work said that the researchers had calculated the expected amount of heat release from this nuclear conversion, 0.28 calorie—far too small to measure under the circumstances, the researchers said.

Unfortunately, Paneth and Peters later discovered a source of error that they had neglected, and so retracted the 1926 claims in April 1927. To their regret, the glass walls of their apparatus were letting loose tiny amounts of helium when it was heated in the presence of hydrogen—helium that had surely been in the glass from the beginning. The asbestos too turned out to be a source of helium. Yet it is interesting that in a note of retraction to Nature, Paneth still held out some hope that transmutation to helium might be occurring at a low level He wrote, "By avoiding all heating of the apparatus, we shall endeavour to decide whether a transmutation of hydrogen into helium of the order of  $10^{-9}$  cubic centimeters or less takes place." Probably it was no more than coincidence, but Paneth and a much younger Martin Fleischmann found themselves in the chemistry department at the University of Durham in the 1950s. . . .

---

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol. 59, 2039, 1926.

<sup>2</sup> Paneth and Peters did cite Prout in their Naturwissenschaft paper.

Certainly the Paneth and Peters report is a tantalizing precursor to the 1989 announcement of cold fusion, as recognized by Fleischmann in the 1990s. Their work is actually presented in a series of papers and notes:

- Original publication in *Berichte* in 1926<sup>3</sup> (German)
- Publication of same text in *Naturwissenschaften*, also in 1926<sup>4</sup> (German)
- Note on the discovery in *Nature* in 1926<sup>5</sup> (English)
- Publication retracting the claim in 1926<sup>6</sup> (German)
- Letter to nature describing the retraction<sup>7</sup> (English)

The objective of this report is to make the collection of papers readily available to the cold fusion community and others as well as provide translations of the papers in German into English.

ENECO was a company that existed in the early 1990s to pursue approval of the University of Utah patent applications filed by Fleischmann and Pons as well as applications from other entities. Its purpose was as follows: “we believe cooperation among all cold fusion participants is the fastest route to commercialization of the technology<sup>8</sup>. ENECO is structured to accelerate the development of cold fusion intellectual property discovered by individuals and organizations...” As part of its documentation efforts for U.S. Patent and Trade Office, the company had the Paneth and Peters papers translated into English<sup>9</sup>. The ENECO files now reside in the special collections of the University of Utah's Marriott Library<sup>10</sup>.

In 2021, during a review of these files<sup>11</sup>, the Paneth and Peters papers and their translations came to light. These papers are the sources for this report.

---

<sup>3</sup> Paneth, F. and K. Peters, *On the transmutation of hydrogen to helium*. Ber., 1926. **59**: p. 2039.

<sup>4</sup> Paneth, F. and K. Peters, *On the transmutation of hydrogen to helium*. Naturwiss., 1926. **43**: p. 956.

<sup>5</sup> Unsigned report in *Nature* No. 2971, VOL. 118, October 9, 1926.

<sup>6</sup> Paneth, F., K. Peters, and P. Guenther, *On the Transmutation of Hydrogen into Helium*. Ber., 1926. **60**: p. 808.

<sup>7</sup> Letter from F. Paneth in *Nature*, May 14, 1927, a retraction.

<sup>8</sup> From “ENECO: Advancing Cold Fusion Technology”. Undated Corporate Trifold Brochure.

<sup>9</sup> University of Utah Research Foundation, European Patent Appln: 9095756.4-2208, Our Ref.: L 05294/023EP1. Letter to Paul Evans (ENECO) from Eric L. Prah (Fish & Richardson P.C.), April 20, 1995.

<sup>10</sup> ENECO records, 19i12-2007, ACCN 2464, Box 111, Folder 11. Special Collections, J. Willard Marriott Library, The University of Utah.

<sup>11</sup> Grimshaw, T., 2021. Cold Fusion Archives at the University of Utah. LENRGY LLC Unpublished Report, 40 p.

# Translation of Paneth, F. and K. Peters Original Paper

Translation by E. L. Prahl

## THE TRANSFORMATION OF HYDROGEN INTO HELIUM

Fritz Paneth and Kurt Peters  
Chemistry Laboratory, Berlin University  
(Received August 17, 1926)

### 1. Fundamental Idea of the Research

The theoretical possibility of converting hydrogen into helium is always being referred to within the context of modern conceptions of Prout's hypothesis, in astrophysical calculations of the life of fixed stars and in radioactive considerations as to the origin of Hessian radiation. So far, however, there have been no successful attempts to bring about this transformation of elements, despite experiments with a wide variety of electrical discharges and the introduction of large amounts of energy.

The reaction itself is presumably highly energy-productive; the decrease in mass of four gram-atoms of hydrogen transformed into helium can be calculated to yield a heat of reaction of  $6.4 \times 10^{11}$ . Consequently, it is not at all certain that energy must be introduced from the outside in order to bring about the reaction. Another possibility for obtaining a demonstrable reaction might be the catalytic acceleration of immeasurably slow transformations of elements. Thus, the basic idea of our research was to determine whether hydrogen could be partly converted into helium without the addition of energy if it were brought into contact with a suitable catalyst – specifically palladium, which we had in mind as the catalyzing substance from the beginning.

There were, of course, no clues as to what quantity of helium, if any, could be formed from hydrogen during an experiment of practicable length. However, the prospects of obtaining the desired effect were undoubtedly better, the greater the sensitivity that we could obtain for our method of detection of helium. The attempt to increase the quantity formed thus had to be accompanied by an effort to lower the limit of detection as much as possible, in order to reach the same order of magnitude both from above and from below. At the beginning of the research, of course, it was impossible to tell whether or not this goal could be achieved. Today, however, after years of work on this problem, we believe that we have succeeded in solving it, and wish to report briefly ' on the subject in this article. A thorough discussion, with drawings of the apparatus and bibliographic references, will be published elsewhere.

### 2. The Detection of Helium

By a refinement of the usual method of spectroscopic examination of helium, we lowered the limit of detectability to  $10^{-8}$  to  $10^{-9}$  ccm (corresponding to  $10^{-12}$  to  $10^{-13}$ ). For this purpose, the relatively easily condensable gases were first removed by means of charcoal cooled with liquid air, and the hydrogen was then combined with an excess of oxygen to form water. This latter process was not brought about by the usual electrical discharge method, but by burning at a platinum or palladium contact. The excess oxygen then was also removed by means of cooled

charcoal and the minimal residual gases placed in a glass capillary tube of 0.1 mm section, which was encircled externally with electrode wires and which was fine enough to be placed directly before the slit of a spectroscope. In addition to the residual helium and neon that remain quantitatively uncondensed after the above treatment, minimal traces of hydrogen and sometimes other gases are usually still present at the beginning of the electrical discharges through the capillary tube. An especially favorable circumstance for the detection of small quantities of helium is that under more prolonged electrical excitation in the electrodeless glass test tube, all the gases disappear sooner than the light noble gases helium and neon.

The removal of neon was not effected by our method, and would be very difficult to accomplish. And even if it were possible by another method,<sup>12</sup> it would have to be avoided in studying this particular problem, since the occurrence of neon is a tremendously valuable indicator of the ingress of atmospheric air. The risk that this will occur through an imperfect stopcock or a weak point in the glass is so great that when minimal traces of helium occur, the possibility that it has originated in the glass can be ruled out with certainty only when the absorbents have been adjusted in such a way that in that case neon would have to be present in the spectral tube at the same time as the helium.

We therefore assumed the helium to be of non-atmospheric origin only if it was completely free of neon or if the neon lines in the spectrum as a whole were much fainter than the level corresponding to their proportion in a neon-helium mixture from air. A complete absence of neon lines could not be achieved in all of our experiments, since the spectroscopic sensitivity of helium for contamination with neon is exceptionally high; most of the neon lines are caused by a few percentage points of neon mixed with the helium. However, when the percentage of neon is very small, it is still possible to recognize with certainty from the nature of the spectrum that the main constituent of the gas is helium.

To check the efficacy of our method of determination of helium, we attempted to demonstrate the formation of helium from the active precipitate of thorium, which is self-evident because of its radiation, but has not been demonstrable experimentally by the methods used to date. This was accomplished without any problems. From a preparation of thorium B + thorium C of 3 mg radium-equivalents<sup>13</sup> we obtained a brilliant helium spectrum. As can easily be calculated, the quantity of helium detected was  $10^{-7}$  ccm. However, since at least one-tenth of the gases present in the capillary tube was still recognizable qualitatively as helium, the limit of sensitivity of our method was at least  $10^{-8}$  ccm. We believe that the faintest distinct occurrence of the green helium line = 5016 A-E, from whose appearance we were able to recognize the smallest quantities of helium, corresponds to a still lower order of magnitude, but we did not narrow down the sensitivity threshold any further since it was not necessary for us to reach this outside limit in the decisive experiments on the detection of helium.

It might be mentioned at this point that the development of an ultra-high-performance, but simple, method for the determination of helium is also useful for the investigation of a variety of

---

<sup>12</sup> For instance, by fractionation by means of hot glass (see further discussion below).

<sup>13</sup> We wish to thank Mr. O. Hahn and Miss Lise Meitner of the Kaiser Wilhelm Chemistry Institute in Dahlem for their kindness in supplying this preparation.

other questions related to helium. For instance, Gunther's method has made it possible to determine the helium content of iron meteorites whose radium content was only  $5 \times 10^{-14}$  g per gram of substance. We were thus able to make what was to our knowledge the first age determination of a meteorite: for the Mount Joy meteorite we obtained a minimum age of 600 million years.<sup>14</sup>

Another field in which our method, with slight modifications, has proven useful is the determination of the helium content of natural gases. Several liters, or at least several hundred cubic centimeters, of the gas were previously required-for this purpose, but Mr. Gehlen has now performed analyses on a few cubic centimeters. This greatly simplifies the procedure, especially with regard to the preparation of samples. One interesting result of our series of experiments on the helium content of several gas sources is that in one German gas deposit we found a helium content that was 10 times as high as that of the most helium-rich natural gas source previously known to exist in Germany. This source, with its helium content of 0.19%, comes very close to the sources in Canada from which helium has been extracted commercially, where the content is 0.33%. Research is in progress-to determine whether the commercial extraction of helium from this German source would also be economically viable.

### 3. Rechecking of Previous Reports on the Artificial Formation of Helium

Although most of the claims of successful formation of helium by electrical discharges given in the literature have been disproven by research conducted on a more careful experimental basis than that from which the positive results were obtained, we nevertheless felt that it was worthwhile to recheck a few of these reports with our especially sensitive methods.

For example, Strutt left open the question of whether it was possible by bombarding certain salts with cathode rays to obtain sufficient quantities of helium to permit detection, as J.J. Thomson has claimed, by the positive ray method, if not spectroscopically. From Thomson's report, however, it can be calculated that the quantity of helium sufficient for identification in his canal ray apparatus should also be adequate for spectroscopic detection in our apparatus. However, Mr. Gehlen, who rechecked the experiments, was unable to identify the slightest amount of helium spectroscopically after prolonged bombardment of the salts.

We also exposed hydrogen to dark discharges for many hours in the ozonizer. We selected this form of electrical energy because it enabled us to work without electrodes and carefully to exclude all traces of air, and also to vary the pressure of the gas, the voltage and the intensity of the current within relatively wide limits. We did not detect the slightest formation of helium in the ozonizer either.

Finally, in close imitation of the method which a few investigators have described as resulting in helium formation, we exposed hydrogen to strong electrical discharges for several hours in a Geissler tube using aluminum electrodes. Once again, the results of the helium test were always completely negative. On the question of the electrical formation of helium from

---

<sup>14</sup> We are indebted to H. Michel, director of the National Natural History Museum in Vienna, for providing us with a few grams of this meteorite.

hydrogen, therefore, we must align ourselves with those who deny that helium is formed in demonstrable quantities.

#### 4. Formation of Helium by the Action of Palladium on Hydrogen

Our first attempt to put into practice the idea, mentioned at the outset, of transforming hydrogen into helium by the action of palladium made use of an apparatus that allowed the largest possible quantities of hydrogen – up to more than 1 liter – to flow through hot palladium, in the expectation that at the moment of exit a fraction of the protons and electrons present in irregular arrangement and relatively high concentration would combine to form not hydrogen atoms, but helium nuclei. Most of the hydrogen passing through a red-hot palladium capillary tube in our apparatus was bound by heated calcium or flowed out into a vacuum through a second palladium capillary tube; the remainder was removed by burning with oxygen in the manner described above, and the residual gases were examined spectroscopically. However, the apparatus was so complex that it was very difficult to exclude air so completely that it could not be detected through the presence of traces of neon in the spectral tube, given the sensitivity of our detection method. The neon content of 1 ccm air, i.e.,  $1.8 \times 10^{-8}$  ccm neon, was enough to disturb the purity of the experiment. It was possible to prevent any ingress of air whatsoever in a few experiments, however. A few helium lines were faintly visible in these cases; however, they were not sufficient to convince us of the effectiveness of our palladium capillary tube in forming helium, primarily because there did not seem to be any proportionality between the intensity of the helium lines and the quantity of hydrogen sent through the apparatus – in other words, the duration of the experiment. We therefore came to the conclusion that no quantities of helium detectable by our methods were formed by passing hydrogen through red-hot palladium.

The experiments described above were the only ones that seemed to point toward the formation of helium, however. And since we had the impression that the amount of hydrogen remaining in the apparatus after an experiment exhibited the effect at the cold capillary tube with the same equally perceptible intensity as much larger quantities of gas sent through the hot capillary tube, we began to suspect that the formation of helium might take place on the surface of palladium at room temperature. If this assumption were correct, the effect would increase with an increase in the surface area of the palladium.

Our next experiments were therefore conducted using various preparations of palladium black, palladium sponge and palladinized asbestos. Instead of driving hydrogen through palladium, we now simply caused it to be absorbed by palladium and burned it with oxygen in the same palladium preparation after various time intervals. This made for a substantial simplification of the apparatus, and it was much easier to exclude air than in the experiments with the red-hot palladium capillary tube. The increase in the purity of our helium spectra was accompanied by an increase in the intensity of the effects. We were able to fabricate preparations which even after 12 hours of heating gave off enough helium along with the hydrogen so that 4-5 lines of the helium spectrum could be detected without a single neon line. Other, less effective, preparations also yielded distinct helium spectra after a few days or weeks. This accorded with the impression we had had in these experiments from the beginning, that the previously lacking proportionality between the effect and the duration of the experiment was now present, at least in

its rough outlines. An exact determination of this proportionality has not been possible yet, since so far we have only been able to estimate the order of magnitude of quantities of helium ranging from  $10^{-7}$  ccm on down. Moreover, we have observed that not only are there differences in the effectiveness of two apparently identically treated preparations, but each individual preparation tends to lose its effectiveness gradually over time.

The ability of palladium to absorb hydrogen is known to be subject to variations which are difficult to explain, and "active" palladium gradually becomes spontaneously "inactive." We tried the methods recommended for the reactivation of palladium, specifically heating in hydrogen or oxygen, a mixture of the two, or a vacuum, and actually had some success in many cases; palladium that no longer formed perceptible quantities of helium again became "active," in this sense as well, after this type of treatment. Based on our experience to date, however, the parallel relationship between the active state for hydrogen binding and that for helium formation exists only as long as no preparation that was inactive toward hydrogen forms helium; on the other hand, even preparations that absorbed hydrogen well occasionally yielded little or no helium, especially when the hydrogen was absorbed under heat.

Since the complete release of helium from the palladium preparations of high surface area was possible only at higher temperatures, we suspected that helium must be detectable in all such preparations that were stored unused for a long period of time at room temperature, since they always contained some bound hydrogen. Various old palladium preparations that we had previously examined confirmed this view without exception. Since the adsorbed and occluded air could not be removed without a residue unless the preparations were heated, we naturally did not obtain any pure helium, but a mixture of helium and neon, which, however, usually showed distinct helium enrichment. The quantities of helium were relatively significant, corresponding to the long period of time that had elapsed: for instance, 1 g of a 50% palladinized asbestos, which we had obtained from Kahlbaum two years before but which probably had been manufactured even earlier, yielded  $10^{-6}$  ccm of practically pure helium.

Since this quantity was abnormally large, even in comparison to that obtained from other preparations several years old, it seemed likely that this palladinized asbestos was still unusually helium-active. We therefore performed experiments designed to yield newly formed helium using this preparation and others fabricated by us. The Kahlbaum preparation proved superior to all of our own preparations, and even to other lots of palladinized asbestos from the same company. With this preparation we were able to perform a series of experiments on which we placed special value. The preparation was let stand for several days in our air-tight apparatus, charged alternately with hydrogen and with oxygen, and its helium content measured before each change of the ambient gas. After 12 hours of exposure to oxygen there was a barely perceptible quantity of helium, which might be casually explained as having come from the residual hydrogen. After the palladinized asbestos had been let stand in hydrogen for 5 hours immediately thereafter, an analysis showed a 10- to 100-fold increase in the quantity of helium. We repeated this experiment three times in succession, with the same results every time. At the beginning of our experiments with this palladinized asbestos, the level of helium formation in hydrogen was on the order of  $10^{-8}$  to  $10^{-7}$  ccm a day; after the preparation had been heated about twenty times,

however, it also became inactive. Alternating treatment with oxygen and hydrogen at various temperatures caused it to recover its ability to form helium, but not to the same extent as at the beginning; it now yielded only  $10^{-9}$  to  $10^{-8}$  ccm helium, a level that had been reached with many of the types of palladinized asbestos fabricated by us.

In addition to palladium preparations, we also investigated the formation of helium with platinized asbestos, platinum black, platinum sponge and pyrophoric nickel powder. Individual platinum preparations yielded clearly positive results, although the effects were consistently weaker than with the best palladium preparations. The effectiveness of nickel seems to be even lower, although based on the results obtained so far we are inclined to believe that it, too, is demonstrable.

#### 5. Discussion of Sources of Error

Throughout the experiments, we naturally asked ourselves whether the appearance of helium in our apparatus could not be explained its having been present beforehand.

The first possibility was that the helium was from the air. As mentioned earlier, a simple leak in the apparatus is not a sufficient explanation, since then helium and neon would be present in the ratio in which they occur in air. The helium can be interpreted as coming from the air only if a mechanism that causes fractionation in favor of helium can be demonstrated.

Such a mechanism can, however, be present under some circumstances. While glass is sufficiently impervious to helium at room temperature for the duration of our experiments, at elevated temperatures it does let through very perceptible quantities of this gas; <sup>15</sup> the quantities of neon let through are so small that nearly neon-free helium can be extracted from atmospheric air by passing it through hot glass one time. <sup>16</sup> We therefore made certain that the only part of our apparatus that had to be heated for a short period of time – the test tube containing the palladium preparation, in order to burn the hydrogen and drive off the helium – was surrounded by a vacuum jacket and placed under water. As was demonstrated by numerous blank experiments, this completely prevented the ingress of any helium from the air.

A second way in which glass can separate helium and neon by fractionation, one which is closely related to the first but which again may disturb the experiments, although in a somewhat different manner, is based on the ability of glass to adsorb helium selectively from a helium-neon mixture and release it over the subsequent course of the experiment. We set up experiments with glass test tubes that were filled with neon and helium in the proportion found in air, under a total pressure of 1/3 atmosphere; when heated, glass test tubes pretreated in this manner released nearly pure helium. The quantities of helium that glass can absorb from atmospheric air are so slight, however, that – as has also been shown by blank experiments – the glass test tubes

---

<sup>15</sup> In specialized experiments we determined that glass cannot be considered completely impermeable to helium at room temperature, either, when the method of detection is this sensitive. However, the amount penetrating through the glass in our apparatus was not perceptible until after a week. In experiments that lasted for days or weeks, we took the precaution of keeping the affected glass parts of the apparatus under water, with the result that the quantity of helium passing through the glass even over a period of months remained below the limit of detection of our method.

<sup>16</sup> German Reich Patent 431 507.

containing the palladium preparation cannot have added any perceptible amounts of helium to those obtained in the experiments.

The apparent fact that the palladium preparations work best shortly after they are fabricated seems to indicate that these preparations become saturated with helium from the air during their manufacture and that they do not give off this helium until they have been heated several times and become depleted in this way. However, it can be demonstrated that palladium – in direct contrast to glass – does not have the ability to absorb helium selectively, and still less to release or diffuse helium. Experiments performed by us have clearly demonstrated that the quantities of helium that are absorbed by palladium simultaneously with neon from a mixture of neon and helium under a pressure of 1/3 atmosphere are given off at a level below the limit of detectability after one brief heating. It makes no difference whether the preparations are fabricated so that palladium ammonium chloride is decomposed under heat in the above-described gas mixture and the metallic palladium thus comes into contact with the helium in *statu nascendi*, so to speak, or whether palladinized asbestos obtained from solutions is later stored in a neon-helium atmosphere. The partial pressure of helium in air is only 1/20,000th of the partial pressure used in our experiments; hence, palladium preparations which are not in contact with helium of such high concentration, but only with air, are proportionately less capable of absorbing helium in amounts likely to disturb the experiments and giving it off in the quantities that must be assumed to provide an explanation for our experiments. We also found that asbestos does not have the ability to enrich helium from a neon-helium mixture. In this respect, crystallized asbestos behaves quite differently from the amorphous silicates glass and quartz glass.

Only hydrogen and oxygen were introduced into the apparatus during the experiments. Both were obtained from a specially constructed electrolyzer which was completely air-tight and from which the last traces of air had been removed before use by evacuating it and letting it run for several hours. Our blank experiments showed that both gases contained less than 1/1000% air. But even if one were to assume that the gas was contaminated by air, as the result of a sudden leak, for example, this still would not explain the occurrence of neon-free helium, since here again there is no fractionation mechanism. We also proved that palladium cannot absorb neon selectively and thus increase the concentration of helium in the residual gases, by selecting palladium preparations that gave off helium when heated, dissolving them completely in our sealed apparatus and then analyzing the gases released into the air; here again there was an excess of helium, but not of neon, over their proportions in air.

Finally, we demonstrated that palladium does not produce helium through a form of radioactive decay by dissolving the oldest sheets of palladium we could obtain and examining the gases that were generated. Since palladium is impervious to helium, the helium would have had to accumulate inside it. However, no helium could be detected even in a 10-year-old specimen of palladium, aside from a trace that was at the limit of observability and which could be attributed to the effect of the bound hydrogen on the surface.

Most of the old sheets of platinum that we examined also failed to give off any helium; however, we did find perceptible quantities in one sheet. We are unable to explain this difference from the other specimens without performing further experiments. It may be that this extensively

used sheet contained cavities, so that helium did build up on an “inner surface” of the platinum over the years, but was unable to escape.

## 6. Discussion of the Results

Since we found all the apparent possible sources of error to be inadequate as explanations of the observed effects, we came to the conclusion that the helium that appeared in our apparatus owed its origin to the action of palladium on hydrogen. In particular, there seems to be no other explanation for the fact that no helium was formed when the palladium was charged with oxygen but that it again appeared under charging with hydrogen. Even if one assumes – in contradiction to what was shown in the preceding section – that palladium contains helium, it is still necessary to add to this the additional hypothesis that this helium can be released from palladium only by hydrogen. The fact that hydrogen does not have the ability to render palladium permeable to helium has been demonstrated in an experiment performed by us: a palladium capillary tube that was calcined in a mixture of pure helium (from monazite sand) and hydrogen let through as little helium as when the calcination took place in helium without hydrogen.

The idea that the helium formed by the interaction of hydrogen and palladium owes its formation, in the sense of our basic assumption, to catalytic enhancement of the innate tendency of hydrogen to transform itself into helium cannot be deduced directly from the experiments. However, if the assumption that the helium is newly formed is accepted, this is by far the most enlightening explanation. It is all the more logical to assign palladium merely the role of a catalyst since the effect of platinum, although weaker, is qualitatively the same.

The main purpose of further research should be to determine the reasons for the difference in the effectiveness of different palladium preparations – and one and the same preparation at different times. We feel that it is premature at this time to look for a connection to the hypotheses of allotropic modifications of palladium which have been made for other reasons; furthermore, in our opinion, the theory that only the adsorption of hydrogen is effective and its absorption ineffective – for which we feel there is considerable evidence – can be advanced only with reservations. Only when the experimental materials have been improved will it be possible to get a clear view of the extent to which we can hope to accelerate the reaction of helium formation.

Another important question that we must leave unanswered concerns the fate of the large amounts of energy that are very likely released during the formation of helium. It has often been claimed that the formation of helium should immediately be manifested by the development of tremendous heat. The amounts of energy to be expected certainly are tremendously high in comparison to those released during chemical reactions; in absolute terms, however, the amounts of energy produced by the quantities formed in our experiments still are presumably too trivial even to be demonstrable. A heat of reaction of 0.28 cal can be expected from the formation of  $10^{-8}$  ccm helium. If palladium is charged with hydrogen, however, much more significant thermal effects occur, which are interpreted partly as the heat of absorption and partly as the heat of formation of a chemical compound, and also are partly the result of the burning of residual oxygen. Aside from these effects, it is very difficult to determine a heat of reaction as the consequence of the formation of such a small quantity of helium.

However, the possibility has now arisen – from a theoretical standpoint this is even a probability – that the energy released during the formation of helium does not occur immediately in the form of heat, but as radiation. We have often attempted to identify  $\gamma$  radiation from oxygen-charged palladium preparations or the emission of ions when hydrogen is passed over palladium, but electroscopic examination has not revealed any effects either in the initial experiments or – contrary to the reports given in the literature – in the most recent. The experiments should be performed with refined auxiliary equipment; however, these measurements are all the less likely to be successful since even if hydrogen atoms are combining to form helium with the concomitant emission of radiation, we may not be able to locate this radiation. It may be so penetrating that it cannot be detected by our measuring instruments, due to the repeated occurrence of the Compton effect.

We would like to thank the Emergency Association of German Scientists for their funding of this research, the Borsigwalde Oxygen Plant of the Lindes Ice Machine Company for supplying the liquid air and, and Messrs. Heinz Gehlen and Paul Günther, graduate students in chemistry, for their kind assistance with various experiments.

## Translation of Paneth, Peters and Guenther Retraction

A few months ago, K. Peters and I published an account of experiments we had made in an attempt to transmute hydrogen into helium (*Ber. D. Deutschen. Chem. Ges.*, 59, 2039; 1926). A more or less detailed account of this publication appeared in the columns of *Nature* (Vol. 118, p. 526. 1926), and perhaps I may be permitted to refer to a more recent publication on the same topic by K. Peters, P. Günther, and myself (*Ber. D. Deutschen Chem. Ges.*, 60, 808; 1927). In this communication, as a result of further experiments, we feel that we are in a position to give an explanation of the occurrence of the observed very small quantities of helium in our experiments, without having recourse to the assumption of a synthesis of helium.

In the first-mentioned communication we considered the penetration of helium from the atmosphere through the glass walls of the apparatus to be the most likely source of trouble in such experiments, and we excluded this possibility by the use of vacuum jackets, immersion in water, and similar devices. In addition, we also discussed the possibility of regarding the helium dissolved in the glass as an explanation of the observed effects, but black experiments led us to the conclusion that the quantity of helium capable of being liberated in this way was beyond the limits of sensitivity of our method of detection. In the interval we have carried out experiments both in the Baker Laboratory of Cornell University and in the Chemical Laboratory of the University of Berlin, and these have shown that the liberation of helium from glass (and from asbestos, is dependent on the presence of hydrogen. Thus glass tubes which gave off no detectable quantities of helium when they were heated in a vacuum or in oxygen were found to yield helium in quantities of the order of  $10^{-9}$  c.c. when they were heated in an atmosphere of hydrogen. Now in the earlier experiments the glass tubes containing palladium yielded helium, whereas the empty glass tubes used in control experiments did not; and since the former tubes would fill with hydrogen on the application of heat, we see that the source of the helium lay not in the palladium but in the glass, in spite of appearances to the contrary.

Our method of detecting helium is sufficiently sensitive to show that a glass tube which has been completely freed from its content of helium by heating and hydrogen takes up a detectable amount of neon-free helium from the atmosphere even after only one day's contact with the air.

Since asbestos behaves similarly to glass, we now see why one particular palladium preparation, bought as palladium-asbestos, yielded larger quantities ( $10^{-7}$  c.c.) of helium after being charged with hydrogen. Here, obviously, in contrast to the preparations we made ourselves, the asbestos had not been ignited until it was free from helium, and a fraction of the residual helium was always liberated by heating when the palladium was charged with hydrogen, whereas in oxygen no development of helium could be observed.

As a result of our more recent experiments we have thus established that, and using an apparatus made of glass, one cannot make any trustworthy statement as to the origin of  $10^{-9}$  c.c. of helium if air comes in contact with the apparatus, parts of which are later heated in hydrogen. By avoiding all heating of the apparatus, we shall endeavour to decide whether a transmutation of hydrogen into helium of the order of  $10^{-9}$  c.c. or less takes place. In any case, the amount of helium formed in experiments on electric discharges, as tested by various workers and by

ourselves, and did experiments on the action of palladium, does not reach the order of magnitude of  $10^{-8}$  c.c.

It is scarcely necessary to emphasize the fact that the sensitiveness of our method, although limited to  $10^{-8}$  c.c., is sufficient to decide with certainty the other questions dealt with in our first communication, such as the helium content of meteorites, and the helium development of radioactive deposits, and so on.

Fritz Paneth.

Berlin, Mar. 2.

## Text of Notes in Nature

### Note on the Original Paper in Nature

The current (September) issue of the *Berichte* of the German Chemical Society contains a paper by Profs. F. Paneth and K. Peters on "The Transformation of Hydrogen into Helium," in which they describe in outline how they have succeeded in detecting the presence of a very minute amount of helium, of the order of one hundred millionth of a cubic centimeter, derived from hydrogen which had been absorbed by finely divided palladium at ordinary temperature.

Theory indicating that this conversion would involve the liberation of much energy ( $6.4 \times 10^{11}$  cal. from 4 gram-atoms of hydrogen), the author's primary task was to find out if the change would take place without introducing energy from the outside, *e.g.* in the presence of a catalyst; and in order to be able to detect very small quantities of helium they elaborated the spectroscopic method in such a way that the limiting amount detectable was  $10^{-8} - 10^{-9}$  c.c., or  $10^{-12} - 10^{-13}$  gm. Easily liquifiable gas was removed with liquid air and charcoal; oxygen was added in the hydrogen burnt on the surface of the catalyst; water vapor and excess oxygen were removed with charcoal, and the residual gas was passed into a glass capillary-tube of 0.1 mm. section, which was surrounded with electrode wires and placed before the slit of the spectroscope. Every precaution was taken to exclude atmospheric helium; the portion of the apparatus that was heated was surrounded with a vacuum-mantle and immersed in water. The presence of neon lines afforded a most valuable criterion of the presence of atmospheric gases; neon was never completely excluded, but the amount present was so small that it did not invalidate the author's main conclusion.

The method is so delicate that the liberation of helium from a mixture of thorium and an thorium sea was easily detected, while it is sufficiently sensitive to determine the presence of helium in a few cubic centimeters of natural gas. By its means a natural gas containing 0.19% by volume of helium was discovered in Germany, and steps have been taken to exploit it commercially. The Canadian natural gas from which helium is extracted contains 0.33 per cent. by volume.

Attempts were made to effect the transformation by submitting hydrogen to the action of a silent electric discharge in an ozone apparatus, and by passing a prolonged and powerful discharge through it in a Geissler-tube fitted with aluminum electrodes; but no success was achieved. Nor was the attempt to produce helium by bombarding certain salts with cathode rays, as suggested by Lord Rayleigh, any more fertile, so that recourse was had to passing fairly large amount of hydrogen – up to one litre – through heated palladium, in the hope that at the moment of exit a fraction of the protons and electrons would combine to form the helium nucleus. In this case the indications were favourable, but the result was inconclusive owing to the presence of atmospheric neon, and the absence of any proportionality between the strength of the helium lines in the amount of hydrogen that was used.

Finally-divided palladium, either as sponge, 'black' or palladinised asbestos, was then used to absorb hydrogen at room temperature, and after different intervals of time the hydrogen was combined with oxygen, as previously described. The residual gas obtained after twelve-hours'

contact between palladium and hydrogen exhibited four or five lines of the helium spectrum and only a single neon-line; there was also a distinct proportionality between the amount of helium observed and the duration of the time of contact. The activity of the different palladium preparations employed varied considerably; it invariably diminished with repeated use, but both the power of the absorbent hydrogen end of effecting the transformation were restored by heating in hydrogen or oxygen, in a mixture of these gases or in a vacuum. No helium production was observed with palladium preparations that did not absorb hydrogen, although preparations were occasionally obtained that absorbed hydrogen well but gave little or no helium, especially if the hydrogen had been absorbed at a high temperature.

The above results indicated that palladium preparations that have long remained unused at room temperature should contain a little helium (not of atmospheric origin). Examination of a number of such specimens showed that helium was present in all of them, and in particular a specimen of palladinised asbestos, which had been purchased from Kahlbaum two years previously, was found to be relatively very rich, 1 gm. of it containing  $10^{-6}$  c.c. of practically pure helium. After this specimen had been heated to expel the helium, and treated with oxygen for twelve hours, no fresh helium was detected, but at the end of five hours in contact with hydrogen a considerable amount of helium was found. This experiment was performed three times with the same result. The palladium, however, gradually lost its activity; at the beginning it produced helium at the rate of  $10^{-8} - 10^{-7}$  c.c. per day; after twenty treatments it became inactive. Its activity was restored, although not to the original degree, in the manner described above. Finally divided palladium is less active than palladium, and the action of pyrophoric nickel is weaker still.

The authors discuss fully the possible sources of error in their experiments, such as the ingress of atmospheric helium, the adsorptive capacity of glass for helium, the conceivable preferential adsorption of helium by palladium, or by asbestos, and the possibility of helium being formed as a radio-active disintegration product of palladium; all of which they considered to be excluded. The hydrogen and oxygen used by them contained less than 0.001 per cent. of air. They were not able to detect any trace of the energy liberated during the transformation, and they point out that the amount set free from the conversion of such small quantities of hydrogen – about 0.28 calorie – would be extremely difficult to detect, and particularly so if thermal changes due to absorption or formation of compounds also take place. They incline to the view that the liberated energy is more likely to appear as radiation, *e.g.* as  $\gamma$  or Millikan-rays, than as heat.

#### [Letter from Paneth on the Retraction](#)

A few months ago, K. Peters and I published an account of experiments we had made in an attempt to transmute hydrogen into helium (*Ber. D. Deutschen. Chem. Ges.*, 59, 2039; 1926). A more or less detailed account of this publication appeared in the columns of *Nature* (Vol. 118, p. 526. 1926), and perhaps I may be permitted to refer to a more recent publication on the same topic by K. Peters, P. Günther, and myself (*Ber. D. Deutschen Chem. Ges.*, 60, 808; 1927). In this communication, as a result of further experiments, we feel that we are in a position to give

an explanation of the occurrence of the observed very small quantities of helium in our experiments, without having recourse to the assumption of a synthesis of helium.

In the first-mentioned communication we considered the penetration of helium from the atmosphere through the glass walls of the apparatus to be the most likely source of trouble in such experiments, and we excluded this possibility by the use of vacuum jackets, immersion in water, and similar devices. In addition, we also discussed the possibility of regarding the helium dissolved in the glass as an explanation of the observed effects, but black experiments led us to the conclusion that the quantity of helium capable of being liberated in this way was beyond the limits of sensitivity of our method of detection. In the interval we have carried out experiments both in the Baker Laboratory of Cornell University and in the Chemical Laboratory of the University of Berlin, and these have shown that the liberation of helium from glass (and from asbestos, is dependent on the presence of hydrogen. Thus glass tubes which gave off no detectable quantities of helium when they were heated in a vacuum or in oxygen were found to yield helium in quantities of the order of  $10^{-9}$  c.c. when they were heated in an atmosphere of hydrogen. Now in the earlier experiments the glass tubes containing palladium yielded helium, whereas the empty glass tubes used in control experiments did not; and since the former tubes would fill with hydrogen on the application of heat, we see that the source of the helium lay not in the palladium but in the glass, in spite of appearances to the contrary.

Our method of detecting helium is sufficiently sensitive to show that a glass tube which has been completely freed from its content of helium by heating and hydrogen takes up a detectable amount of neon-free helium from the atmosphere even after only one day's contact with the air.

Since asbestos behaves similarly to glass, we now see why one particular palladium preparation, bought as palladium-asbestos, yielded larger quantities ( $10^{-7}$  c.c.) of helium after being charged with hydrogen. Here, obviously, in contrast to the preparations we made ourselves, the asbestos had not been ignited until it was free from helium, and a fraction of the residual helium was always liberated by heating when the palladium was charged with hydrogen, whereas in oxygen no development of helium could be observed.

As a result of our more recent experiments we have thus established that, and using an apparatus made of glass, one cannot make any trustworthy statement as to the origin of  $10^{-9}$  c.c. of helium if air comes in contact with the apparatus, parts of which are later heated in hydrogen. By avoiding all heating of the apparatus, we shall endeavour to decide whether a transmutation of hydrogen into helium of the order of  $10^{-9}$  c.c. or less takes place. In any case, the amount of helium formed in experiments on electric discharges, as tested by various workers and by ourselves, and did experiments on the action of palladium, does not reach the order of magnitude of  $10^{-8}$  c.c.

It is scarcely necessary to emphasize the fact that the sensitiveness of our method, although limited to  $10^{-8}$  c.c., is sufficient to decide with certainty the other questions dealt with in our first communication, such as the helium content of meteorites, and the helium development of radioactive deposits, and so on.

Appendix A. Paneth, F. and K. Peters, On the transmutation of hydrogen to helium. Ber., 1926. 59: p. 2039 (Original German Document).

### 319. Fritz Paneth und Kurt Peters: Über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 17. August 1926.)

#### 1. Der Grundgedanke der Arbeit.

In den modernen Fassungen der Prout'schen Hypothese, in den astrophysikalischen Berechnungen der Lebensdauer der Fixsterne und in den radioaktiven Überlegungen über den Ursprung der Heß'schen Strahlung wird stets auf die theoretisch zu fordernde Verwandlungs-Möglichkeit von Wasserstoff in Helium hingewiesen. Diese Element-Verwandlung zu realisieren, ist aber bisher nicht gelungen, obwohl bereits mit den verschiedensten Arten elektrischer Entladungen unter Zufuhr großer Energiemengen daran gearbeitet worden ist.

Nun ist die Reaktion selber vermutlich in höchstem Maße energieliefernd; aus der Massen-Abnahme der vier Grammatome Wasserstoff beim Übergang in Helium berechnet sich eine Wärmetönung von  $6.4 \times 10^{11}$  cal. Es ist daher gar nicht sicher, daß überhaupt Energie zugeführt werden muß, um die Reaktion zum Ablauf zu bringen. Eine andere Möglichkeit, die Reaktion nachweisbar zu machen, könnte darin bestehen, daß man die an und für sich unmeßbar langsam verlaufende Element-Verwandlung katalytisch beschleunigt. Der Grundgedanke unserer Arbeit war daher, zu prüfen, ob sich Wasserstoff ohne Energie-Zufuhr teilweise in Helium verwandelt, wenn man ihn mit einem geeigneten Katalysator zusammenbringt; und zwar dachten wir dabei von vornherein an Palladium als katalysierende Substanz.

Über die Menge des Heliums, die sich dabei während einer praktisch möglichen Versuchsdauer im günstigsten Fall aus Wasserstoff bilden könnte, fehlte natürlich jeder Anhaltspunkt. Doch mußten die Aussichten, den gesuchten Effekt zu finden, um so besser werden, je empfindlicher wir unsere Nachweis-Methode für Helium gestalten konnten. Der Versuch, die sich bildende Menge zu erhöhen, mußte also ergänzt werden durch die Bemühung, die Grenze der Nachweisbarkeit möglichst herabzudrücken, um so von unten und von oben in dieselbe Größenordnung zu gelangen. Ob dieses Ziel erreichbar sein würde, ließ sich zu Beginn der Arbeit natürlich gar nicht übersehen. Wir glauben aber heute, nach mehrjähriger Beschäftigung mit diesem Problem, daß uns seine Lösung gelungen ist, und wollen im Folgenden kurz darüber berichten. Eine ausführliche Publikation, mit Zeichnungen der Apparatur und mit Literatur-Hinweisen, wird an anderer Stelle erfolgen.

#### 2. Der Nachweis des Heliums.

Durch eine Ausgestaltung der bisher üblichen Verfahren der spektroskopischen Helium-Untersuchung haben wir die Grenze der Nachweisbarkeit auf  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  ccm (entsprechend  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  g) hinuntergebracht. Wir gehen so vor, daß wir zunächst in der gebräuchlichen Weise die relativ leicht kondensierbaren Gase durch mit flüssiger Luft gekühlte Kohle entfernen und dann den Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff zu Wasser vereinigen; diese Vereinigung bewirken wir nicht, wie es meist geschieht, durch elektrische Entladungen, sondern durch Verbrennen an einem Platin- oder Palladium-Kontakt. Der Überschuß an Sauerstoff wird dann ebenfalls durch gekühlte

Kohle entfernt und der minimale Gasrest in eine Glas-Capillare von 0.1 mm lichter Weite gebracht, die außen mit Draht-Elektroden umwickelt ist und bei ihrer Feinheit direkt an Stelle des Spaltes eines Spektroskops treten kann. Außer den bei der geschilderten Behandlung quantitativ unkondensiert bleibenden Gasen Helium und Neon sind zu Beginn der durch die Capillare geschickten Entladungen in der Regel noch minimale Spuren von Wasserstoff, eventuell auch noch von anderen Gasen, vorhanden. Ein besonders günstiger Umstand für den Nachweis der kleinen Helium-Mengen liegt nun darin, daß bei längerer elektrischer Erregung in dem elektrodenlosen Glasrohr alle Gase früher verschwinden, als die leichten Edelgase Helium und Neon.

Eine Entfernung des Neons wird durch unser Verfahren nicht bewirkt und wäre auch nur schwer auszuführen. Und selbst wenn sie nach einer anderen Methode durchführbar wäre<sup>1)</sup>, müßte man sie bei unserer Problemstellung vermeiden. Denn das Auftreten von Neon ist ein ungemein wertvoller Fingerzeig, daß atmosphärische Luft eingedrungen ist; die Gefahr, daß dies durch irgend einen nicht ganz tadellosen Hahn oder eine schlechte Stelle im Glas geschieht, ist so groß, daß man sich beim Erscheinen minimaler Spuren Helium nur dann trauen kann, seine Herkunft aus der Luft mit Bestimmtheit zu verneinen, wenn die Absorptionsmittel so eingestellt sind, daß in diesem Fall gleichzeitig mit dem Helium auch Neon in der Spektralröhre vorhanden sein müßte.

Helium nicht-atmosphärischer Herkunft nehmen wir also nur dann an, wenn es entweder völlig frei von Neon ist oder im gemeinsamen Spektrum die Neon-Linien viel schwächer auftreten, als ihrem Verhältnis in einem Neon-Helium-Gemisch aus Luft entspricht. Ein absolutes Fehlen der Neon-Linien ließ sich nicht in allen unseren Versuchen erreichen, da die spektroskopische Empfindlichkeit des Heliums gegen eine Verunreinigung mit Neon außerordentlich groß ist; wenige Prozent Neon, die dem Helium beigemischt sind, haben bereits das Erscheinen der meisten Neon-Linien zur Folge. Doch läßt sich, wenn die Menge des Neons prozentual sehr gering ist, aus dem Charakter des Spektrums noch mit Sicherheit erkennen, daß die Hauptmenge des Gases Helium ist.

Um die Leistungsfähigkeit unserer Methode der Helium-Bestimmung zu prüfen, haben wir die Helium-Bildung aus dem aktiven Niederschlag des Thoriums — die wegen seiner  $\alpha$ -Strahlung selbstverständlich ist, aber mit den bisherigen Methoden experimentell nicht erfaßt werden konnte — nachzuweisen versucht. Dies ist uns ohne jede Schwierigkeit gelungen. Aus einem Präparat Thorium B + Thorium C von 3 mg Radium-Äquivalent<sup>2)</sup> erhielten wir ein glänzendes Helium-Spektrum. Wie sich leicht berechnen ließ, betrug die hier nachgewiesene Helium-Menge  $10^{-7}$  ccm. Da mindestens der zehnte Teil aber in unserer Capillare qualitativ noch mit Sicherheit als Helium erkennbar ist, kommen wir zu einer Empfindlichkeits-Grenze unseres Verfahrens von mindestens  $10^{-8}$  ccm. Wir glauben, daß das schwächste deutliche Auftreten der grünen Helium-Linie  $\lambda = 5016$  Å.-E., an deren Erscheinen wir die kleinsten Mengen Helium erkennen konnten, einer noch geringeren Größenordnung entspricht, doch haben wir diese Empfindlich-

<sup>1)</sup> Etwa durch die Fraktionierung durch heißes Glas (siehe weiter unten).

<sup>2)</sup> Für die freundliche Überlassung des Präparates sprechen wir Hrn. O. Hahn und Frl. Lise Meitner vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Dahlem unsern herzlichen Dank aus.

keits-Schwelle unseres Verfahrens noch nicht genauer festgestellt, da wir bei den entscheidenden Versuchen den Helium-Nachweis nicht bis zu dieser äußersten Grenze anspannen mußten.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß die Ausarbeitung einer möglichst leistungsfähigen und dabei doch einfachen Methode zur Helium-Bestimmung auch zur Untersuchung verschiedener anderer, mit dem Helium zusammenhängender Fragen von Nutzen ist. So hat das Verfahren Hrn. Günther ermöglicht, den Helium-Gehalt von Eisen-Meteoriten zu bestimmen, deren Radium-Gehalt nur  $5 \times 10^{-14}$  g pro Gramm Substanz betrug. Wir waren dadurch in der Lage, die unseres Wissens erste Altersbestimmung eines Meteoriten auszuführen; wir erhielten für den Meteoriten Mount Joy ein Minimalalter von 600 Millionen Jahren<sup>3)</sup>.

Ein anderes Gebiet, auf dem sich unsere Methode mit geringen Modifikationen ebenfalls bewährt hat, ist die Untersuchung von Erdgasen auf ihren Helium-Gehalt. Während bisher dazu mehrere Liter oder wenigstens mehrere Hundert Kubikzentimeter der Gase verwendet wurden, hat Hr. Gehlen Analysen mit einigen Kubikzentimetern ausgeführt. Dies bedeutet eine wesentliche Erleichterung namentlich für die Beschaffung der Proben. Als interessantestes Ergebnis einer Untersuchungsreihe über den Helium-Gehalt verschiedener Gasquellen sei erwähnt, daß wir in einem deutschen Gasvorkommen einen Helium-Gehalt gefunden haben, welcher 10-mal so groß ist wie der der helium-reichsten Erdgas-Quelle, die bisher in Deutschland bekannt war. Die Quelle kommt mit ihrem Gehalt von 0.19% Helium jenen Quellen in Canada, aus denen Helium technisch gewonnen wird und die einen Gehalt von 0.33% besitzen, sehr nahe. Eine Untersuchung, ob auch bei dieser deutschen Quelle die technische Gewinnung von Helium lohnt, ist im Gang.

### 3. Nachprüfung älterer Angaben über künstliche Helium-Bildung.

Obwohl die Mehrzahl der in der Literatur vorliegenden Behauptungen über eine Helium-Bildung bei elektrischen Entladungen bereits durch Untersuchungen widerlegt ist, die experimentell sorgfältiger sind als jene Arbeiten, welche zu den positiven Resultaten geführt hatten, schien es uns doch der Mühe wert, mit unserer besonders empfindlichen Methode einzelne dieser Angaben nachzuprüfen.

So war von Strutt die Frage offen gelassen worden, ob beim Bombardieren gewisser Salze mit Kathodenstrahlen vielleicht doch genügende Mengen Helium entstehen, um — wie dies J. J. Thomson behauptet hatte — durch die Methode der positiven Strahlen, wenn auch nicht spektroskopisch, nachgewiesen zu werden. Aus den Angaben Thomsons läßt sich aber berechnen, daß die in seinem Kanalstrahl-Apparat zur Erkennung ausreichende Menge Helium auch zu einem spektroskopischen Nachweis in unserer Apparatur genügen müßte. Hr. Gehlen, der die Nachprüfung der Versuche unternahm, konnte aber nach langem Bombardieren der Salze spektroskopisch nicht die geringste Menge Helium feststellen.

Wir haben ferner Wasserstoff im Ozonisorator durch viele Stunden dunklen elektrischen Entladungen ausgesetzt. Wir wählten diese

<sup>3)</sup> Für die Überlassung einiger Gramme dieses Meteoriten sind wir Hrn. Direktor H. Michel vom Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien zu bestem Dank verpflichtet.

Form der elektrischen Energie-Zufuhr, weil man hier elektrodenlos und unter sorgfältigem Ausschluß aller Luftspuren arbeiten und den Druck des Gases, sowie die Spannung und Stromstärke in relativ weiten Grenzen variieren kann. Auch im Ozonisorator haben wir niemals die geringste Helium-Bildung feststellen können.

Endlich haben wir auch, in enger Anlehnung an die von einzelnen Forschern als helium-bildend beschriebenen Verfahren, durch Wasserstoff in einem Geißler-Rohr mit Aluminium-Elektroden stundenlang starke elektrische Entladungen geleitet; auch hier war das Ergebnis der Prüfung auf Helium stets vollkommen negativ. Wir schließen uns daher in der Frage der elektrischen Bildung von Helium aus Wasserstoff der Ansicht derer an, welche die Helium-Entstehung in nachweisbarer Menge leugnen.

#### 4. Entstehung von Helium bei der Einwirkung von Palladium auf Wasserstoff.

Den eingangs erwähnten Gedanken, Wasserstoff durch Einwirkung von Palladium in Helium zu verwandeln, haben wir zunächst in der Form apparativ zu verwirklichen gesucht, daß wir Wasserstoff in möglichst großen Mengen — bis über 1 Liter — durch heißes Palladium hindurchströmen ließen, in der Erwartung, daß vielleicht im Moment des Austritts ein Bruchteil der in unregelmäßiger Anordnung und relativ hoher Konzentration vorhandenen Protonen und Elektronen sich nicht zu Wasserstoffatomen, sondern zu Heliumkernen zusammenfügen würde. Die Hauptmenge des durch eine rotglühende Palladium-Capillare in unsere Apparatur gelangenden Wasserstoffs wurde durch erhitztes Calcium gebunden oder durch eine zweite Palladium-Capillare gegen Vakuum ausströmen gelassen, der Rest in der oben beschriebenen Weise durch Verbrennen mit Sauerstoff entfernt, und die übrig bleibenden Gase spektroskopisch untersucht. Die Apparatur war immerhin so kompliziert, daß es sehr schwer war, Luft so vollständig auszuschließen, daß sie sich nicht bei der Empfindlichkeit unseres Nachweis-Verfahrens durch spurenweise Anwesenheit von Neon im Spektralrohr zu erkennen gegeben hätte; der Neon-Gehalt von 1 cmm Luft, also eine Menge von  $1.8 \times 10^{-8}$  ccm Neon, stört bereits die Reinheit der Versuche. Bei einzelnen Experimenten gelang es aber, das Eindringen von Luft völlig zu verhindern. In diesen Fällen waren gelegentlich einige Helium-Linien schwach zu sehen, sie genügten aber nicht, uns von der Wirksamkeit unserer Palladium-Capillare in bezug auf Helium-Bildung zu überzeugen, vor allem deswegen, weil keine Proportionalität zwischen der Stärke des Auftretens der Helium-Linien und der hindurchgeschickten Wasserstoff-Menge, m. a. W. der Versuchsdauer, zu erkennen war. Wir kamen daher zu dem Schluß, daß beim Hindurchströmen von Wasserstoff durch glühendes Palladium sich keine mit unsern Mitteln sicher feststellbare Helium-Menge bildet.

Immerhin waren die geschilderten Experimente die einzigen, die Andeutungen einer Helium-Bildung zu geben schienen. Und da wir den Eindruck hatten, daß die nach einem Versuch in der Apparatur zurückbleibende Wasserstoff-Menge an der kalten Capillare den Effekt in derselben eben wahrnehmbaren Stärke zeigte, wie viel größere durch die heiße Capillare geschickte Gasmengen, kamen wir auf die Vermutung, daß die Helium-Bildung sich vielleicht an der Oberfläche von Palladium bei Zimmer-Temperatur vollzieht.

Wenn diese Vermutung richtig war, mußte sich der Effekt durch eine Vergrößerung der Oberfläche des Palladiums steigern lassen.

Unsere nächsten Versuche stellten wir darum mit verschiedenen Präparaten von Palladium-Mohr, Palladium-Schwamm und Palladium-Asbest an; statt Wasserstoff durch Palladium hindurchzutreiben, ließen wir ihn nun einfach vom Palladium absorbieren und verbrannten ihn nach verschiedenen Zeiten mit Sauerstoff an demselben Palladium-Präparat. Dadurch wurde eine wesentliche Vereinfachung der apparativen Anordnung erzielt, und der Luft-Ausschluß wurde viel leichter als bei den Versuchen mit der glühenden Palladium-Capillare. Gleichzeitig mit der Reinheit unserer Helium-Spektren steigerte sich auch die Stärke der Effekte. Es gelang uns, Präparate herzustellen, die bereits nach Ablauf von 12 Std. beim Erhitzen gleichzeitig mit dem Wasserstoff genügend Helium abgaben, um 4–5 Linien des Helium-Spektrums ohne eine Neon-Linie erkennen zu lassen. Bei andern, weniger wirksamen, Präparaten konnten wir ebenso deutliche Helium-Spektren nach Ablauf einiger Tage oder Wochen feststellen, wie wir überhaupt bei diesen Versuchen von Anfang an den Eindruck hatten, daß nunmehr die früher vermißte Proportionalität zwischen Effekt und Versuchsdauer mindestens in groben Zügen vorhanden war. Eine exakte Feststellung dieser Proportionalität ist uns noch nicht möglich gewesen, da wir bis jetzt Helium-Mengen von  $10^{-7}$  ccm abwärts nur der Größenordnung nach schätzen können, und wir außerdem die Beobachtung machten, daß nicht nur die Wirksamkeit zweier anscheinend ganz gleich behandelter Palladium-Präparate oft verschieden ist, sondern auch jedes einzelne Präparat seine Wirksamkeit im Laufe der Zeit mehr und mehr zu verlieren geneigt ist.

Nun ist es bekannt, daß auch die Aufnahmefähigkeit des Palladiums für Wasserstoff kaum erklärlichen Schwankungen unterliegt und „aktives“ Palladium von selbst allmählich „inaktiv“ wird. Wir haben die Methoden, die zur Wieder-aktivierung von Palladium empfohlen werden, nämlich Erhitzen in Wasserstoff oder Sauerstoff oder einem Gemisch beider oder im Vakuum, auch versucht und tatsächlich in vielen Fällen damit einen Erfolg erzielt; Palladium, welches nicht mehr in merklicher Menge Helium bildete, war nach einer solchen Behandlung auch in diesem Sinn wieder „aktiv“ geworden. Die Parallelität des aktiven Zustands für die Wasserstoff-Bindung mit dem für die Helium-Bildung besteht aber nach unsern bisherigen Erfahrungen nur insofern, als kein Präparat, welches gegen Wasserstoff inaktiv war, Helium bildete; andererseits haben aber auch Präparate, die gut Wasserstoff absorbierten, gelegentlich wenig oder kein Helium geliefert, namentlich dann, wenn wir den Wasserstoff in der Hitze hatten aufnehmen lassen.

Da sich aus den oberflächen-reichen Palladium-Präparaten das Helium erst bei höherer Temperatur völlig entfernen läßt, vermuteten wir, daß in allen solchen Präparaten, die längere Zeit unbenutzt bei Zimmer-Temperatur gelegen sind — da sie ja stets etwas Wasserstoff gebunden enthalten — sich Helium nachweisen lassen müsse. Verschiedene, von uns daraufhin untersuchte alte Palladium-Präparate haben ausnahmslos diese Ansicht bestätigt; da sich ohne Erhitzen auch die adsorbierte und okkludierte Luft nicht restlos beseitigen läßt, erhielten wir natürlich kein reines Helium, sondern ein Helium-Neon-Gemisch, in dem die Anreicherung an Helium aber meist sehr deutlich war. Die Helium-Mengen sind, entsprechend der langen Zeitdauer,

relativ bedeutend; so gab 1 g eines 50-proz. Palladium-Asbests, den wir vor zwei Jahren von der Firma Kahlbaum bezogen hatten, dessen Herstellungsdatum aber möglicherweise noch weiter zurückliegt,  $10^{-6}$  ccm praktisch reines Helium.

Da diese Menge, auch verglichen mit der von andern, jahrealten Präparaten gelieferten, abnorm groß war, schien es uns wahrscheinlich, daß dieser Palladium-Asbest auch jetzt noch ungewöhnlich helium-aktiv sei, und wir haben bei ihm ebenso wie bei den von uns selbst hergestellten Präparaten die Neubildung von Helium verfolgt. Er zeigte sich dabei tatsächlich allen unsern eigenen Präparaten überlegen, wie übrigens auch andern Lieferungen von Palladium-Asbest derselben Firma. Mit ihm war es uns möglich, eine Versuchsreihe durchzuführen, auf die wir besonderen Wert legen; wir haben ihn mehrere Tage hindurch in unserer luftdichten Apparatur abwechselnd mit Wasserstoff- und mit Sauerstoff-Beladung stehen gelassen und vor jedem Wechsel der Beladung die in ihm enthaltene Helium-Menge untersucht. Nach 12-stdg. Stehen in Sauerstoff war eine kaum merkliche Menge Helium zu finden, die sich ungezwungen aus dem restlichen Wasserstoff erklären läßt. Nachdem der Palladium-Asbest unmittelbar darauf 5 Stdn. in Wasserstoff gestanden hatte, ergab eine Analyse die 10–100-fache Menge Helium. Wir haben diesen Versuch 3-mal hintereinander mit stets demselben Erfolg durchgeführt. Als wir mit der Untersuchung dieses Palladium-Asbests begannen, war die Helium-Bildung in Wasserstoff von der Größenordnung  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  ccm pro Tag; nach etwa 20-maligem Erhitzen war aber auch dieser Palladium-Asbest inaktiv geworden. Durch eine abwechselnde Sauerstoff- und Wasserstoff-Behandlung bei verschiedenen Temperaturen hat er die Fähigkeit zur Helium-Bildung wiedererhalten, aber nicht in demselben Maß wie anfangs; er lieferte pro Tag nur mehr  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  ccm Helium, ein Betrag, den auch manche der von uns hergestellten Sorten von Palladium-Asbest erreicht haben.

Außer an Palladium-Präparaten haben wir die Helium-Bildung auch an Platin-Asbest, Platin-Mohr, Platin-Schwamm und an pyrophorem Nickelpulver untersucht. Einzelne Platin-Präparate haben deutlich positive Resultate ergeben, wenn die Effekte auch stets schwächer waren als an den besten Palladium-Präparaten. Die Wirksamkeit von Nickel scheint noch geringer zu sein, doch neigen wir auf Grund der bisherigen Ergebnisse der Ansicht zu, daß auch sie noch nachweisbar ist.

### 5. Diskussion der Fehlerquellen.

Wir haben uns selbstverständlich immer von neuem die Frage vorgelegt, ob man das Auftreten von Helium in unserer Apparatur nicht durch schon vorhandenes Helium erklären kann.

Am nächsten liegt der Gedanke, daß das Helium aus der Luft stammt. Wie schon oben erwähnt, genügt eine einfache Undichtigkeit der Apparatur nicht zur Erklärung, da dann Helium und Neon im Luft-Verhältnis anwesend sein müßten; Helium aus Luft kann nur dann zur Deutung herangezogen werden, wenn man einen Mechanismus aufzeigen kann, der eine Fraktionierung zugunsten des Heliums bewirkt.

Ein solcher Mechanismus kann aber unter Umständen vorhanden sein. Während Glas bei Zimmer-Temperatur für die Dauer unserer Versuche genügend helium-dicht ist, läßt es bei erhöhter Temperatur sehr merkbare

Mengen dieses Gases durch<sup>4)</sup>; Neon wird in so viel geringerem Maße hindurchgelassen, daß man aus atmosphärischer Luft durch einmaliges Passierenlassen durch heißes Glas fast neon-freies Helium gewinnen kann<sup>5)</sup>. Wir haben daher dafür Sorge getragen, daß der einzige Teil unserer Apparatur, welcher kurze Zeit erhitzt werden muß — das Röhrchen mit dem Palladium-Präparat zum Zweck des Verbrennens des Wasserstoffs und Austreibens des Heliums — sich von einem Vakuum-Mantel umgeben unter Wasser befindet. Wie zahlreiche Leerversuche gezeigt haben, wird dadurch das Eindringen von Helium aus der Luft völlig vermieden.

Eine zweite Art, in welcher Glas Helium und Neon fraktioniert trennen kann, die mit der ersten nahe verwandt ist, aber die Versuche wieder in etwas anderer Weise zu stören vermag, beruht auf der Fähigkeit des Glases, Helium aus einem Helium-Neon-Gemisch selektiv zu adsorbieren und im weiteren Verlauf zu lösen. Wir haben Versuche mit Glasröhren angestellt, die mehrere Tage mit Neon-Helium im Luft-Verhältnis von  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre Gesamtdruck gefüllt waren; beim Erhitzen setzen so vorbehandelte Glasröhren fast reines Helium in Freiheit. Die Helium-Mengen, die Glas aus atmosphärischer Luft aufnehmen kann, sind aber so gering, daß — wie ebenfalls Leerversuche zeigten —, die Glasröhrchen, in denen sich die Palladium-Präparate befanden, keinen merklichen Beitrag zu den in den Versuchen gefundenen Helium-Mengen liefern konnten.

Die Erscheinung, daß die Palladium-Präparate kurz nach der Herstellung am besten wirken, legt den Verdacht nahe, daß diese Präparate sich bei ihrer Darstellung mit Helium aus Luft sättigen und dieses Helium dann erst nach mehrmaligem Erhitzen abgeben und sich so erschöpfen. Nun läßt sich aber zeigen, daß Palladium — ganz im Gegensatz zum Glas — nicht die Fähigkeit hat, Helium selektiv zu adsorbieren, ebensowenig wie es Helium lösen oder diffundieren lassen kann. Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß die Helium-Mengen, die von Palladium aus einem Neon-Helium-Gemisch von  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre Druck gleichzeitig mit Neon aufgenommen werden, schon bei 1-maligem kurzem Erhitzen bis unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit abgegeben werden; dabei ist es gleichgültig, ob die Präparate so hergestellt werden, daß man Palladoamminchlorid in dem erwähnten Gasgemisch thermisch zersetzt, das Palladium-Metall also gewissermaßen in statu nascendi mit dem Helium in Berührung kommt, oder ob man aus Lösungen gewonnenen Palladium-Asbest nachträglich in einer Neon-Helium-Atmosphäre aufbewahrt. Nun beträgt der Partialdruck des Heliums in Luft nur den 20000. Teil des bei unseren Versuchen angewandten Partialdrucks; um so weniger können daher Palladium-Präparate, die sich nicht mit Helium von so hoher Konzentration, sondern nur mit Luft in Berührung befanden, Helium in störendem Betrag aufnehmen und so schwer wieder abgeben,

<sup>4)</sup> In speziellen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß auch bei Zimmer-Temperatur Glas nicht als völlig helium-dicht angesehen werden darf, wenn man mit einer so empfindlichen Nachweis-Methode arbeitet; doch ist in unserer Apparatur die durch das Glas eindringende Menge erst nach etwa einer Woche eben merklich. Bei Versuchen, die sich über Tage oder Wochen erstreckten, haben wir die Vorsicht gebraucht, die in Betracht kommenden Glasteile der Apparatur unter Wasser zu halten, was zur Folge hat, daß auch die in Monaten eindringende Helium-Menge unter der Grenze unseres Nachweis-Verfahrens bleibt.

<sup>5)</sup> D. R. P. 431 507.

wie man es zur Erklärung unserer Versuche annehmen müßte. Auch Asbest hat, wie wir fanden, nicht die Fähigkeit, Helium aus einem Neon-Helium-Gemisch anzureichern; der krystallisierte Asbest verhält sich also in dieser Beziehung ganz anders als die amorphen Silicate Glas und Quarzglas.

In die Apparatur eingeführt wurden während der Versuche nur Wasserstoff und Sauerstoff. Beide wurden aus einem besonders konstruierten Elektrolyseur entnommen, welcher völlig luftdicht und vor Gebrauch durch Evakuieren und stundenlanges In-Betrieb-Halten von den letzten Resten Luft befreit worden war. Beide Gase enthielten nach unseren Leerversuchen weniger als  $\frac{1}{1000}\%$  Luft. Aber selbst wenn man, etwa als Folge einer plötzlich entstandenen Undichtigkeit, eine Verunreinigung der Gase durch Luft annehmen wollte, wäre das Auftreten des neon-freien Heliums noch nicht erklärt, da hier wieder der Fraktionierungs-Mechanismus fehlt; daß nicht etwa Palladium das Neon selektiv verschlucken und dadurch das Helium im Gasrest anreichern kann, haben wir noch dadurch bewiesen, daß wir Palladium-Präparate, die beim Erhitzen Helium abgaben, in unserer geschlossenen Apparatur vollständig auflösten und die in Freiheit gesetzten Gase analysierten; auch dabei ergab sich ein Überschuß von Helium und nicht von Neon über das Luft-Verhältnis.

Daß schließlich nicht etwa das Palladium — infolge einer Art radioaktiven Zerfalls — Helium entwickelt, haben wir durch das Auflösen möglichst alter Palladium-Bleche und Untersuchung der entstehenden Gase gezeigt. Da Palladium für Helium undurchlässig ist, hätte sich das Helium im Innern speichern müssen. Auch in einem 10 Jahre alten Palladium war aber kein Helium nachweisbar, von einer an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit liegenden Spur abgesehen, die sich auf die Wirkung des an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffs zurückführen läßt.

Auch von den alten Platin-Blechen, die wir untersuchten, haben die meisten kein Helium gegeben; in einem Blech fanden wir allerdings merkliche Mengen. Worauf dieser Unterschied gegenüber den anderen beruht, können wir vor Anstellung weiterer Versuche nicht angeben; es mag sein, daß dieses stark benutzte Blech Hohlräume enthielt, so daß sich an einer „inneren Oberfläche“ des Platins Helium im Lauf der Jahre zwar bilden, aber nicht entweichen konnte.

## 6. Diskussion des Ergebnisses.

Da wir demnach alle Fehlerquellen, die uns in Betracht zu kommen scheinen, als zur Erklärung der beobachteten Effekte nicht ausreichend befunden haben, gelangen wir zu dem Ergebnis, daß das in unserer Apparatur auftretende Helium seine Entstehung der Einwirkung des Palladiums auf Wasserstoff verdankt. Namentlich das Ausbleiben der Helium-Bildung bei Sauerstoff-Beladung des Palladiums, und das Wiedereintreten bei Wasserstoff-Beladung scheint uns keine andere Deutung zuzulassen. Denn selbst wenn man — entgegen dem im vorhergehenden Abschnitt Gezeigten — annehmen wollte, daß das Palladium Helium enthält, müßte man jetzt noch die weitere Hypothese hinzufügen, daß dieses Helium nur durch Wasserstoff daraus in Freiheit gesetzt werden kann. Daß aber Wasserstoff nicht die Fähigkeit hat, Palladium für Helium durchlässig zu machen, haben wir in einem eigenen Versuch bewiesen: eine Palladium-Capillare, die in einem Gemisch von reinem Helium (aus Monazitsand) und Wasserstoff geglüht wurde, ließ ebensowenig Helium durch, wie wenn das Glühen in Helium ohne Wasserstoff erfolgte.

Daß das Helium, welches bei der gegenseitigen Einwirkung von Wasserstoff und Palladium entsteht, seine Bildung im Sinn unserer Grundannahme einer katalytischen Begünstigung der dem Wasserstoff innewohnenden Tendenz, sich in Helium zu verwandeln, verdankt, läßt sich aus den Experimenten direkt nicht folgern. Wenn man sich aber überhaupt zu der Annahme einer Neuentstehung des Heliums entschließt, bleibt dies weitaus die einleuchtendste Erklärung. Dem Palladium wird man um so mehr nur die Rolle eines Katalysators zuschreiben, als Platin zwar schwächer, aber qualitativ ebenso wirkt.

Die Fortsetzung der Arbeit muß hauptsächlich zu ergründen trachten, worauf die verschiedenen gute Wirksamkeit verschiedener Palladium-Präparate — und ein und desselben Präparats zu verschiedenen Zeiten — beruht. Es scheint uns verfrüht, heute schon einen Zusammenhang mit den aus anderen Gründen gemachten Hypothesen allotroper Modifikationen des Palladiums zu suchen; auch die Vermutung, daß nur die Adsorption des Wasserstoffs wirksam, seine Absorption aber unwirksam ist — für die uns manches zu sprechen scheint —, können wir nur mit Vorbehalt äußern. Erst auf Grund einer Vermehrung des experimentellen Materials wird sich auch überblicken lassen, wie weit man die Reaktionsgeschwindigkeit der Helium-Bildung zu steigern hoffen darf.

Eine weitere wichtige Frage, die wir noch ungeklärt lassen müssen, ist die nach dem Verbleib der großen Energiemengen, die bei der Helium-Bildung höchstwahrscheinlich frei werden. Es ist öfters ausgesprochen worden, daß jede Helium-Bildung sich sofort durch eine gewaltige Wärme-Entwicklung verraten müßte. Nun sind aber die zu erwartenden Energiemengen zwar relativ — d. h. verglichen mit den bei chemischen Reaktionen frei werdenden — ungeheuer groß, ihrem absoluten Betrag nach aber bei den in unseren Versuchen gebildeten Mengen doch voraussichtlich noch zu gering, um überhaupt nachgewiesen zu werden. Bei der Bildung von  $10^{-8}$  ccm Helium ist eine Wärmetönung von 0.28 cal zu erwarten; wenn man aber Palladium mit Wasserstoff belädt, treten viel bedeutendere Wärmeeffekte auf, die teils als Absorptionswärme, teils als Bildungswärme einer chemischen Verbindung gedeutet werden und zum Teil auch ihren Ursprung der Verbrennung von Sauerstoff-Resten verdanken können. Neben diesen Effekten wird eine Wärmetönung als Folge der Bildung einer so kleinen Helium-Menge sehr schwer feststellbar sein.

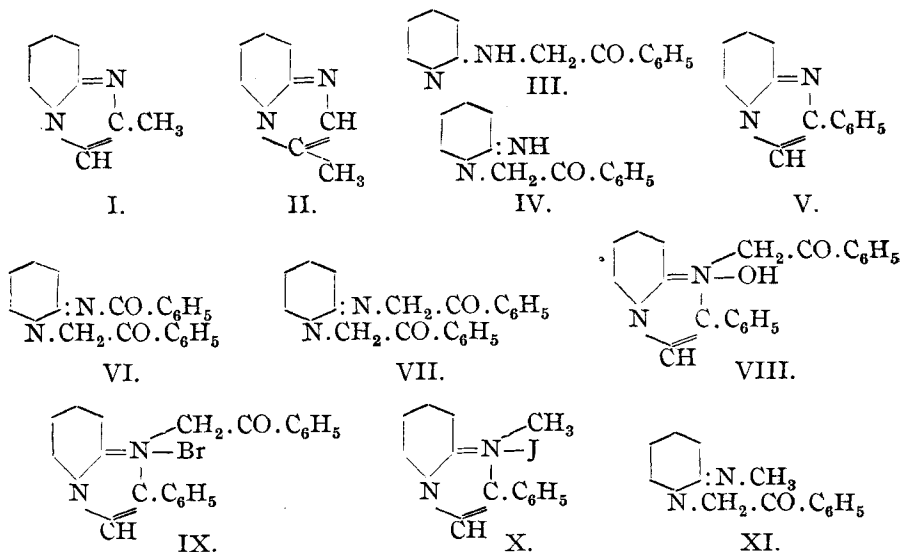
Nun besteht aber auch die Möglichkeit, ja es ist aus theoretischen Gründen sogar wahrscheinlicher, daß die Energie bei der Helium-Bildung zunächst nicht als Wärme, sondern als Strahlung frei wird. Wir haben öfters versucht, neben mit Wasserstoff beladenen Palladium-Präparaten eine  $\gamma$ -Strahlung festzustellen oder eine Aussendung von Ionen beim Überleiten von Wasserstoff über Palladium, aber weder bei den ersteren Versuchen, noch — im Gegensatz zu Angaben der Literatur — bei den letzteren irgend eine Wirkung in den Elektroskopen erhalten. Die Versuche sollen mit verfeinerten Hilfsmitteln fortgesetzt werden, doch ist ein Erfolg dieser Messungen um so unsicherer, als selbst im Fall, daß die Vereinigung der Wasserstoffatome zu Helium unter Strahlungsaussendung vor sich geht, wir diese Strahlung möglicherweise nicht finden können; es ist denkbar, daß sie so durchdringend ist, daß sie vor wiederholtem Eintritt des Compton-Effektes sich in unseren Meßapparaten nicht fassen läßt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die gewährten Mittel, dem „Sauerstoffwerk Borsigwalde der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen“ für die Überlassung von flüssiger Luft und den HHrn. cand. chem. Heinz Gehlen und Paul Günther für freundliche Hilfe bei verschiedenen Versuchen.

**320. A. E. Tschitschibabin: Tautomerie des  $\alpha$ -Amino-pyridins, V. Mitteilung: Über das 2-Phenyl-pyrimidazol und über die Darstellungs-Bedingungen von Pyrimidazol-Homologen.**

(Eingegangen am 19. Juli 1926.)

Vor kurzer Zeit wurde von mir die Darstellungsmethode des Pyrimidazols und seiner Homologen durch die Einwirkung von  $\alpha$ -Halogenaldehyden und  $\alpha$ -Halogenketonen auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin veröffentlicht<sup>1)</sup>. In dieser Abhandlung wurde die Darstellung des Pyrimidazols<sup>2)</sup> aus dem Brom-acetaldehyd und des Methyl-pyrimidazols aus dem Chlor-aceton beschrieben. Für das Methyl-pyrimidazol wurde die Möglichkeit der Bildung von zwei Isomeren: 2-Methyl-pyrimidazol (I.) und 3-Methyl-pyrimidazol (II.) berücksichtigt. Aber auf Grund



meiner Untersuchungen<sup>3)</sup>, welche zeigten, daß Halogen-Radikale sich fast ausschließlich an das Ring-Stickstoffatom des Amino-pyridins anlagern, kann man dem Pyrimidazol-Homologen, das sich als Hauptprodukt und,

<sup>1)</sup> Tautomerie des  $\alpha$ -Amino-pyridins, IV. Mitteilung: Eine Darstellungsmethode des Pyrimidazols und seiner Homologen, B. 58, 1704 [1925]; JK. 57, 421 [1926].

<sup>2)</sup> Leider hat sich in diese Abhandlung ein ärgerlicher Fehler eingeschlichen: Das Pyrimidazol ist als eine im Wasser schwer lösliche Flüssigkeit beschrieben, während es in Wirklichkeit mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist.

<sup>3)</sup> B. 54, 814 [1921], 57, 2092 [1924], 58, 1712 [1925]; JK. 53, 193 [1922], 57, 406 [1926].

Appendix B. Paneth, F. and K. Peters, On the transmutation of hydrogen to helium. *Naturwiss.*, 1926. 43: p. 956 (Original German Document).

blätterfrage MARCHAND zu entsprechenden Feststellungen am Objekt, wie auch zu Ausführungen allgemeiner Natur veranlaßten (1899). Bei den Mißbildungen liegt das Interesse vor allen Dingen in der Art ihres Zustandekommens und auch hier griffen MARCHANDS Erklärungsversuche weiter aus, indem sie die Ergebnisse der an niederen Wirbeltieren und Wirbellosen arbeitenden experimentellen Entwicklungsgeschichte zum Vergleich herangezogen.

Bei diesem Versuch einer kurzen Kennzeichnung der von MARCHAND behandelten wissenschaftlichen Probleme blieb sein weiterer Lebensgang zunächst unberücksichtigt. Im Jahr 1900 folgte er einer Berufung nach Leipzig. Dort fand er endlich, was er als pathologischer Anatom in den früheren Stellungen schwer vermißt hatte, nämlich ein reiches Untersuchungsmaterial, wie es das Krankenhaus der großen Stadt von selbst darbot. Außerdem erlaubten die bedeutenden Zuhörerzahlen den weiteren Ausbau der stets mit Freude und bestem Erfolg ausgeübten Lehrtätigkeit, so daß die Leipziger Wirksamkeit eine in jeder Beziehung größere und umfassendere war. Überdies trat abermals die Notwendigkeit an ihn heran, den Neubau eines Instituts zu unternehmen, das diesmal entsprechend den größeren Verhältnissen sowohl räumlich wie hinsichtlich der inneren Ausstattung besonders glänzend ausfiel. Bezogen wurde es im Jahr 1906, aber schon vorher (1902) erging an ihn der ehrenvolle Ruf, als Nachfolger RUDOLF VIRCHOWS den Lehrstuhl der pathologischen Anatomie an der Universität Berlin zu übernehmen. Man fand allgemein, daß MARCHAND als der erste und berufenste Vertreter seines Faches an diesen Platz gehöre und war mit seinem ablehnenden Bescheid recht wenig einverstanden. Er selbst war freilich der Meinung, daß sein Verbleiben in der bisherigen Stellung für die weitere Ausübung der wissenschaftlichen Tätigkeit förderlicher sei und damit hat er wohl recht gehabt,

wie der Verlauf der nächsten beiden Jahrzehnte erwies.

Die wissenschaftliche Betätigung stand für MARCHAND allezeit im Vordergrund seines Denkens und Wirkens. Fest und unverrückbar war sein Augenmerk darauf gerichtet. Dem hat er nebst seiner hervorragenden geistigen Veranlagung und dem vorzüglichen Blick die großen Erfolge zu verdanken. Mit bewundernswerter Selbständigkeit in sein wissenschaftliches Fachgebiet eingetreten, hat er diese in dauernder Unabhängigkeit von störenden Einflüssen bewahrt, aber das hat ihn keineswegs zur Unnahbarkeit verführt. Mochte er dem Uneingeweihten unter Umständen zunächst ein wenig ablehnend erscheinen, so war dies nur die etwas raue Schale, die den goldenen Kern großer Menschenfreundlichkeit und herzlichen Wohlwollens verbarg. Alle seine jungen und älteren Freunde wissen davon zu erzählen. Stets und in jeder Beziehung war er bereit, ihnen zu helfen. Wie kostbar ihm auch die meist recht knapp bemessene Zeit für die Ausführung eigener Untersuchungen war, so opferte er sie dennoch ohne Bedenken der Unterweisung seiner Praktikanten bei deren mehr oder weniger geschickten wissenschaftlichen Bestrebungen. Fast zu opfernd erschien es bei dem oft schmerzlich beklagten Zeitmangel, wenn er die eigene große Zeichenfertigkeit in den Dienst der Schülerarbeiten, allerdings wohl noch mehr in den Dienst der Sache stellte, um die bildliche Erläuterung der betreffenden Untersuchungen so überzeugend wie möglich zu gestalten. Für das fernere Ergehen seiner zahlreichen Schüler bewies MARCHAND stets das lebhafteste Interesse. Als Lehrer, als Forscher, als Mensch gehört MARCHAND zu den besten und edelsten. Heute seien ihm für seinen Lebensabend die herzlichsten Wünsche dargebracht; möge ihm seine Schaffensfreudigkeit auch fernerhin erhalten bleiben, denn arbeiten und der Wissenschaft dienen galt ihm stets als das höchste und so wird es bleiben bis ans Ende.

## Über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium<sup>1)</sup>.

VON FRITZ PANETH und KURT PETERS, Berlin.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität.)

### I. Der Grundgedanke der Arbeit.

In den modernen Fassungen der PROUTSchen Hypothese, in den astro-physikalischen Berechnungen der Lebensdauer der Fixsterne und in den radioaktiven Überlegungen über den Ursprung der HESSschen Strahlung wird stets auf die theoretisch zu fordernde Verwandlungsmöglichkeit von Wasserstoff in Helium hingewiesen. Diese Elementverwandlung zu realisieren, ist aber bisher nicht gelungen, obwohl bereits mit den verschiedensten

Arten elektrischer Entladungen unter Zufuhr großer Energiemengen daran gearbeitet worden ist.

Nun ist die Reaktion selber vermutlich in höchstem Maße energieliefernd; aus der Massenabnahme der 4 Grammatome Wasserstoff beim Übergang in Helium berechnet sich eine Wärmetönung von  $6,4 \times 10^{11}$  cal. Es ist daher gar nicht sicher, daß überhaupt Energie zugeführt werden muß, um die Reaktion zum Ablauf zu bringen. Eine andere Möglichkeit, die Reaktion nachweisbar zu machen, könnte darin bestehen, daß man die an und für sich unmeßbar langsam verlaufende Elementverwandlung katalytisch beschleunigt. Der Grundgedanke unserer Arbeit war daher, zu prüfen, ob sich *Wasserstoff ohne Energiezufuhr*

<sup>1)</sup> Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Jg. 59, Nr. 8, S. 2039. Die Erlaubnis zum Abdruck der Arbeit haben Die Naturwissenschaften dem Vorstände der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Schriftleitung der Berichte zu danken.

teilweise in Helium verwandelt, wenn man ihn mit einem geeigneten Katalysator zusammenbringt; und zwar dachten wir dabei von vornherein an Palladium als katalysierende Substanz.

Über die Menge des Heliums, die sich dabei während einer praktisch möglichen Versuchsdauer im günstigsten Fall aus Wasserstoff bilden könnte, fehlte natürlich jeder Anhaltspunkt. Doch mußten die Aussichten, den gesuchten Effekt zu finden, um so besser werden, je empfindlicher wir unsere Nachweismethode für Helium gestalten konnten. Der Versuch, die sich bildende Menge zu erhöhen, mußte also ergänzt werden durch die Bemühung, die Grenze der Nachweisbarkeit möglichst herabzudrücken, um so von unten und von oben in dieselbe Größenordnung zu gelangen. Ob dieses Ziel erreichbar sein würde, ließ sich zu Beginn der Arbeit natürlich gar nicht übersehen. Wir glauben aber heute, nach mehrjähriger Beschäftigung mit diesem Problem, daß uns seine Lösung gelungen ist, und wollen im Folgenden kurz darüber berichten. Eine ausführliche Publikation, mit Zeichnungen der Apparatur und mit Literaturhinweisen, wird an anderer Stelle erfolgen.

## 2. Der Nachweis des Heliums.

Durch eine Ausgestaltung der bisher üblichen Verfahren der spektroskopischen Heliumuntersuchung haben wir die Grenze der Nachweisbarkeit auf  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  ccm (entsprechend  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  g) hinuntergebracht. Wir gehen so vor, daß wir zunächst in der gebräuchlichen Weise die relativ leicht kondensierbaren Gase durch mit flüssiger Luft gekühlte Kohle entfernen und dann den Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff zu Wasser vereinigen; diese Vereinigung bewirken wir nicht, wie es meist geschieht, durch elektrische Entladungen, sondern durch Verbrennen an einem Platin- oder Palladiumkontakt. Der Überschuß an Sauerstoff wird dann ebenfalls durch gekühlte Kohle entfernt und der minimale Gasrest in eine Glascapillare von 0,1 mm lichter Weite gebracht, die außen mit Drahtelektroden umwickelt ist und bei ihrer Feinheit direkt an Stelle des Spaltes eines Spektroskops treten kann. Außer den bei der geschilderten Behandlung quantitativ unkondensiert bleibenden Gasen Helium und Neon sind zu Beginn der durch die Capillare geschickten Entladungen in der Regel noch minimale Spuren von Wasserstoff, eventuell auch noch von anderen Gasen, vorhanden. Ein besonders günstiger Umstand für den Nachweis der kleinen Heliummengen liegt nun darin, daß bei längerer elektrischer Erregung in dem elektrodenlosen Glasrohr alle Gase früher verschwinden als die leichten Edelgase Helium und Neon.

Eine Entfernung des Neons wird durch unser Verfahren nicht bewirkt und wäre auch nur schwer auszuführen. Und selbst wenn sie nach einer anderen Methode durchführbar wäre<sup>1)</sup>, müßte man

<sup>1)</sup> Etwa durch die Fraktionierung durch heißes Glas (siehe weiter unten).

sie bei unserer Problemstellung vermeiden. Denn das Auftreten von Neon ist ein ungemein wertvoller Fingerzeig, daß atmosphärische Luft eingedrungen ist; die Gefahr, daß dies durch irgendeinen nicht ganz tadellosen Hahn oder eine schlechte Stelle im Glas geschieht, ist so groß, daß man sich beim Erscheinen minimaler Spuren Helium nur dann trauen kann, seine Herkunft aus der Luft mit Bestimmtheit zu verneinen, wenn die Absorptionsmittel so eingestellt sind, daß in diesem Fall gleichzeitig mit dem Helium auch Neon in der Spektralröhre vorhanden sein müßte.

Helium nicht-atmosphärischer Herkunft nehmen wir also nur dann an, wenn es entweder völlig frei von Neon ist oder im gemeinsamen Spektrum die Neonlinien viel schwächer auftreten, als ihrem Verhältnis in einem Neon-Heliumgemisch aus Luft entspricht. Ein absolutes Fehlen der Neonlinien ließ sich nicht in allen unseren Versuchen erreichen, da die spektroskopische Empfindlichkeit des Heliums gegen eine Verunreinigung mit Neon außerordentlich groß ist; wenige Prozent Neon, die dem Helium beigemischt sind, haben bereits das Erscheinen der meisten Neonlinien zur Folge. Doch läßt sich, wenn die Menge des Neons prozentual sehr gering ist, aus dem Charakter des Spektrums noch mit Sicherheit erkennen, daß die Hauptmenge des Gases Helium ist.

Um die Leistungsfähigkeit unserer Methode der Heliumbestimmung zu prüfen, haben wir die Heliumbildung aus dem aktiven Niederschlag des Thoriums — die wegen seiner  $\alpha$ -Strahlung selbstverständlich ist, aber mit den bisherigen Methoden experimentell nicht erfaßt werden konnte — nachzuweisen versucht. Dies ist uns ohne jede Schwierigkeit gelungen. Aus einem Präparat Thorium B + Thorium C von 3 mg Radiumäquivalent<sup>1)</sup> erhielten wir ein glänzendes Heliumspektrum. Wie sich leicht berechnen ließ, betrug die hier nachgewiesene Heliummenge  $10^{-7}$  ccm. Da mindestens der 10. Teil aber in unserer Capillare qualitativ noch mit Sicherheit als Helium erkennbar ist, kommen wir zu einer Empfindlichkeitsgrenze unseres Verfahrens von mindestens  $10^{-8}$  ccm. Wir glauben, daß das schwächste deutliche Auftreten der grünen Heliumlinie  $\lambda = 5016 \text{ \AA.-E.}$ , an deren Erscheinen wir die kleinsten Mengen Helium erkennen konnten, einer noch geringeren Größenordnung entspricht, doch haben wir diese Empfindlichkeitsschwelle unseres Verfahrens noch nicht genauer festgestellt, da wir bei den entscheidenden Versuchen den Heliumnachweis nicht bis zu dieser äußersten Grenze anspannen mußten.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß die Ausarbeitung einer möglichst leistungsfähigen und dabei doch einfachen Methode zur Heliumbestimmung auch zur Untersuchung verschiedener anderer, mit dem Helium zusammenhängender Fragen von

<sup>1)</sup> Für die freundliche Überlassung des Präparates sprechen wir Herrn O. HAHN und Fr. LISE MEITNER vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Dahlem unseren herzlichen Dank aus.

Nutzen ist. So hat das Verfahren Herrn GÜNTHER ermöglicht, den *Heliumgehalt von Eisenmeteoriten* zu bestimmen, deren Radiumgehalt nur  $5 \times 10^{-14}$  g pro Gramm Substanz betrug. Wir waren dadurch in der Lage, die unseres Wissens erste Altersbestimmung eines Meteoriten auszuführen; wir erhielten für den Meteoriten *Mount Joy* ein Minimalalter von 600 Millionen Jahren<sup>1)</sup>.

Ein anderes Gebiet, auf dem sich unsere Methode mit geringen Modifikationen ebenfalls bewährt hat, ist die *Untersuchung von Erdgasen* auf ihren Heliumgehalt. Während bisher dazu mehrere Liter oder wenigstens mehrere Hundert Kubikzentimeter der Gase verwendet wurden, hat Herr GEHLEN Analysen mit einigen Kubikzentimetern ausgeführt. Dies bedeutet eine wesentliche Erleichterung namentlich für die Beschaffung der Proben. Als interessantestes Ergebnis einer Untersuchungsreihe über den Heliumgehalt verschiedener Gasquellen sei erwähnt, daß wir in einem deutschen Gasvorkommen einen Heliumgehalt gefunden haben, welcher 10 mal so groß ist wie der der heliumreichsten Erdgasquelle, die bisher in Deutschland bekannt war. Die Quelle kommt mit ihrem Gehalt von 0,19% Helium jenen Quellen in Kanada, aus denen Helium technisch gewonnen wird und die einen Gehalt von 0,33% besitzen, sehr nahe. Eine Untersuchung ob auch bei dieser deutschen Quelle die technische Gewinnung von Helium lohnt, ist im Gang.

### 3. Nachprüfung älterer Angaben über künstliche Heliumbildung.

Obwohl die Mehrzahl der in der Literatur vorliegenden Behauptungen über eine Heliumbildung bei elektrischen Entladungen bereits durch Untersuchungen widerlegt ist, die experimentell sorgfältiger sind als jene Arbeiten, welche zu den positiven Resultaten geführt hatten, schien es uns doch der Mühe wert, mit unserer besonders empfindlichen Methode einzelne dieser Angaben nachzuprüfen.

So war von STRUTT die Frage offen gelassen worden, ob beim Bombardieren gewisser *Salze* mit *Kathodenstrahlen* vielleicht doch genügende Mengen Helium entstehen, um — wie dies J. J. THOMSON behauptet hatte — durch die Methode der positiven Strahlen, wenn auch nicht spektroskopisch, nachgewiesen zu werden. Aus den Angaben THOMSONS läßt sich aber berechnen, daß die in seinem Kanalstrahlapparat zur Erkennung ausreichende Menge Helium auch zu einem spektroskopischen Nachweis in unserer Apparatur genügen müßte. Herr GEHLEN, der die Nachprüfung der Versuche unternahm, konnte aber nach langem Bombardieren der Salze spektroskopisch nicht die geringste Menge Helium feststellen.

Wir haben ferner *Wasserstoff* im *Ozonisator* durch viele Stunden *dunklen elektrischen Entladungen* ausgesetzt. Wir wählten diese Form der elektrischen

<sup>1)</sup> Für die Überlassung einiger Gramme dieses Meteoriten sind wir Herrn Direktor H. MICHEL vom Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien zu bestem Dank verpflichtet.

Energiezufuhr, weil man hier elektrodenlos und unter sorgfältigem Ausschluß aller Luftspuren arbeiten und den Druck des Gases, sowie die Spannung und Stromstärke in relativ weiten Grenzen variieren kann. Auch im Ozonisator haben wir niemals die geringste Heliumbildung feststellen können.

Endlich haben wir auch, in enger Anlehnung an die von einzelnen Forschern als heliumbildend beschriebenen Verfahren, durch *Wasserstoff* in einem *Geißlerrohr* mit Aluminiumelektroden stundenlang starke elektrische Entladungen geleitet; auch hier war das Ergebnis der Prüfung auf Helium stets vollkommen negativ. Wir schließen uns daher in der Frage der elektrischen Bildung von Helium aus Wasserstoff der Ansicht derer an, welche die Heliumentstehung in nachweisbarer Menge leugnen.

### 4. Entstehung von Helium bei der Einwirkung von Palladium auf Wasserstoff.

Den eingangs erwähnten Gedanken, Wasserstoff durch Einwirkung von Palladium in Helium zu verwandeln, haben wir zunächst in der Form apparativ zu verwirklichen gesucht, daß wir Wasserstoff in möglichst großen Mengen — bis über 1 Liter — durch heißes Palladium hindurchströmen ließen, in der Erwartung, daß vielleicht im Moment des Austritts ein Bruchteil der in unregelmäßiger Anordnung und relativ hoher Konzentration vorhandenen Protonen und Eelektronen sich nicht zu Wasserstoffatomen, sondern zu Heliumkernen zusammenfügen würde. Die Hauptmenge des durch eine rotglühende *Palladiumcapillare* in unsere Apparatur gelangenden Wasserstoffs wurde durch erhitztes Calcium gebunden oder durch eine zweite Palladiumcapillare gegen Vakuum ausströmen gelassen, der Rest in der oben beschriebenen Weise durch Verbrennen mit Sauerstoff entfernt, und die übrig bleibenden Gase spektroskopisch untersucht. Die Apparatur war immerhin so kompliziert, daß es sehr schwer war, Luft so vollständig auszuschließen, daß sie sich nicht bei der Empfindlichkeit unseres Nachweisverfahrens durch spurenweise Anwesenheit von Neon im Spektalrohr zu erkennen gegeben hätte; der Neongehalt von 1 cmm Luft, also eine Menge von  $1,8 \times 10^{-8}$  ccm Neon, stört bereits die Reinheit der Versuche. Bei einzelnen Experimenten gelang es aber, das Eindringen von Luft völlig zu verhindern. In diesen Fällen waren gelegentlich einige Heliumlinien schwach zu sehen, sie genügten aber nicht, uns von der Wirksamkeit unserer Palladiumcapillare in bezug auf Heliumbildung zu überzeugen, vor allem deswegen, weil keine Proportionalität zwischen der Stärke des Auftretens der Heliumlinien und der hindurchgeschickten Wasserstoffmenge, m. a. W. der Versuchsdauer, zu erkennen war. Wir kamen daher zu dem Schluß, daß beim Hindurchströmen von Wasserstoff durch glühendes Palladium sich keine mit unsern Mitteln sicher feststellbare Heliummenge bildet.

Immerhin waren die geschilderten Experimente die einzigen, die Andeutungen einer Heliumbil-

dung zu geben schienen. Und da wir den Eindruck hatten, daß die nach einem Versuch in der Apparatur zurückbleibende Wasserstoffmenge an der kalten Capillare den Effekt in derselben eben wahrnehmbaren Stärke zeigte, wie viel größere durch die heiße Capillare geschickte Gasmengen, kamen wir auf die Vermutung, daß die Heliumbildung sich vielleicht an der Oberfläche von Palladium bei Zimmertemperatur vollzieht. Wenn diese Vermutung richtig war, mußte sich der Effekt durch eine Vergrößerung der Oberfläche des Palladiums steigern lassen.

Unsere nächsten Versuche stellten wir darum mit verschiedenen Präparaten von *Palladiumrohr*, *Palladiumschwamm* und *Palladiumasbest* an; statt Wasserstoff durch Palladium hindurchzutreiben, ließen wir ihn nun einfach vom Palladium absorbieren und verbrannten ihn nach verschiedenen Zeiten mit Sauerstoff an demselben Palladiumpräparat. Dadurch wurde eine wesentliche Vereinfachung der apparativen Anordnung erzielt, und der Luftausschluß wurde viel leichter als bei den Versuchen mit der glühenden Palladiumcapillare. Gleichzeitig mit der Reinheit unserer Heliumspektren steigerte sich auch die Stärke der Effekte. Es gelang uns, Präparate herzustellen, die bereits nach Ablauf von 12 Stunden beim Erhitzen gleichzeitig mit dem Wasserstoff genügend Helium abgaben, um 4—5 Linien des Heliumspektrums ohne eine Neonlinie erkennen zu lassen. Bei andern, weniger wirksamen Präparaten konnten wir ebenso deutliche Heliumspektren nach Ablauf einiger Tage oder Wochen feststellen, wie wir überhaupt bei diesen Versuchen von Anfang an den Eindruck hatten, daß nunmehr die früher vermißte *Proportionalität zwischen Effekt und Versuchsdauer* mindestens in groben Zügen vorhanden war. Eine exakte Feststellung dieser Proportionalität ist uns noch nicht möglich gewesen, da wir bis jetzt Heliummengen von  $10^{-7}$  ccm abwärts nur der Größenordnung nach schätzen können, und wir außerdem die Beobachtung machten, daß nicht nur die Wirksamkeit zweier anscheinend ganz gleich behandelter Palladiumpräparate oft verschieden ist, sondern auch jedes einzelne Präparat seine Wirksamkeit im Laufe der Zeit mehr und mehr zu verlieren geneigt ist.

Nun ist es bekannt, daß auch die Aufnahme-fähigkeit des Palladiums für Wasserstoff kaum erklärlichen Schwankungen unterliegt und „aktives“ Palladium von selbst allmählich „inaktiv“ wird. Wir haben die Methoden, die zur *Wiederaktivierung von Palladium* empfohlen werden, nämlich Erhitzen in Wasserstoff oder Sauerstoff oder einem Gemisch beider oder im Vakuum, auch versucht und tatsächlich in vielen Fällen damit einen Erfolg erzielt; Palladium, welches nicht mehr in merklicher Menge Helium bildete, war nach einer solchen Behandlung auch in diesem Sinn wieder „aktiv“ geworden. Die Parallelität des aktiven Zustands für die Wasserstoffbindung mit dem für die Heliumbildung besteht aber nach unseren bisherigen

Erfahrungen nur insofern, als kein Präparat, welches gegen Wasserstoff inaktiv war, Helium bildete; andererseits haben aber auch Präparate, die gut Wasserstoff absorbierten, gelegentlich wenig oder kein Helium geliefert, namentlich dann, wenn wir den Wasserstoff in der Hitze hatten aufnehmen lassen.

Da sich aus den oberflächenreichen Palladiumpräparaten das Helium erst bei höherer Temperatur völlig entfernen läßt, vermuteten wir, daß in allen solchen Präparaten, die längere Zeit unbenutzt bei Zimmertemperatur gelegen sind — da sie ja stets etwas Wasserstoff gebunden enthalten — sich Helium nachweisen lassen müsse. Verschiedene von uns daraufhin untersuchte alte Palladiumpräparate haben ausnahmslos diese Ansicht bestätigt; da sich ohne Erhitzen auch die adsorbierte und okkludierte Luft nicht restlos beseitigen läßt, erhielten wir natürlich kein reines Helium, sondern ein Helium-Neongemisch, in dem die Anreicherung an Helium aber meist sehr deutlich war. Die Heliummengen sind, entsprechend der langen Zeitdauer, relativ bedeutend; so gab 1 g eines 50 proz. Palladiumasbests, den wir vor 2 Jahren von der Firma KAHLBAUM bezogen hatten, dessen Herstellungsdatum aber möglicherweise noch weiter zurückliegt,  $10^{-6}$  ccm praktisch reines Helium.

Da diese Menge, auch verglichen mit der von andern, jahrealten Präparaten gelieferten, abnorm groß war, schien es uns wahrscheinlich, daß dieser Palladiumasbest auch jetzt noch ungewöhnlich heliumaktiv sei, und wir haben bei ihm ebenso wie bei den von uns selbst hergestellten Präparaten die Neubildung von Helium verfolgt. Er zeigte sich dabei tatsächlich allen unsern eigenen Präparaten überlegen, wie übrigens auch andern Lieferungen von Palladiumasbest derselben Firma. Mit ihm war es uns möglich, eine Versuchsreihe durchzuführen, auf die wir besonderen Wert legen; wir haben ihn mehrere Tage hindurch in unserer luftdichten Apparatur abwechselnd mit Wasserstoff und mit Sauerstoffbeladung stehen gelassen und vor jedem Wechsel der Beladung die in ihm enthaltene Heliummenge untersucht. Nach 12 stündigem Stehen in Sauerstoff war eine kaum merkbare Menge Helium zu finden, die sich ungewollt aus dem restlichen Wasserstoff erklären läßt. Nachdem der Palladiumasbest unmittelbar darauf 5 Stunden in Wasserstoff gestanden hatte, ergab eine Analyse die 10—100fache Menge Helium. Wir haben diesen Versuch 3mal hintereinander mit stets demselben Erfolg durchgeführt. Als wir mit der Untersuchung dieses Palladiumasbests begannen, war die Heliumbildung in Wasserstoff von der Größenordnung  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  ccm pro Tag; nach etwa 20maligem Erhitzen war aber auch dieser Palladiumasbest inaktiv geworden. Durch eine abwechselnde Sauerstoff- und Wasserstoffbehandlung bei verschiedenen Temperaturen hat er die Fähigkeit zur Heliumbildung wiedererhalten, aber nicht in demselben Maß wie anfangs; er lieferte pro Tag nur mehr  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  ccm Helium, ein Betrag,

den auch manche der von uns hergestellten Sorten von Palladiumasbest erreicht haben.

Außer an Palladiumpräparaten haben wir die Heliumbildung auch an *Platinasbest*, *Platinmohr*, *Platinschwamm* und an *pyrophorem Nickelpulver* untersucht. Einzelne Platinpräparate haben deutlich positive Resultate ergeben, wenn die Effekte auch stets schwächer waren als an den besten Palladiumpräparaten. Die Wirksamkeit von Nickel scheint noch geringer zu sein, doch neigen wir auf Grund der bisherigen Ergebnisse der Ansicht zu, daß auch sie noch nachweisbar ist.

##### 5. Diskussion der Fehlerquellen.

Wir haben uns selbstverständlich immer von neuem die Frage vorgelegt, ob man das Auftreten von Helium in unserer Apparatur nicht durch schon vorhandenes Helium erklären kann.

Am nächsten liegt der Gedanke, daß das Helium aus der *Luft* stammt. Wie schon oben erwähnt, genügt eine einfache Undichtigkeit der Apparatur nicht zur Erklärung, da dann Helium und Neon im Luftverhältnis anwesend sein müßten; Helium aus Luft kann nur dann zur Deutung herangezogen werden, wenn man einen Mechanismus aufzeigen kann, der eine Fraktionierung zugunsten des Heliums bewirkt.

Ein solcher Mechanismus kann aber unter Umständen vorhanden sein. Während *Glas* bei Zimmertemperatur für die Dauer unserer Versuche genügend heliumdicht ist, läßt es bei erhöhter Temperatur sehr merkbare Mengen dieses Gases durch<sup>1)</sup>; Neon wird in soviel geringerem Maße hindurchgelassen, daß man aus atmosphärischer Luft durch einmaliges Passierenlassen durch heißes Glas fast neonfreies Helium gewinnen kann<sup>2)</sup>. Wir haben daher dafür Sorge getragen, daß der einzige Teil unserer Apparatur, welcher kurze Zeit erhitzt werden muß — das Röhrchen mit dem Palladiumpräparat zum Zweck des Verbrennens des Wasserstoffs und Austreibens des Heliums — sich von einem Vakuummantel umgeben unter Wasser befindet. Wie zahlreiche Leerversuche gezeigt haben, wird dadurch das Eindringen von Helium aus der Luft völlig vermieden.

Eine zweite Art, in welcher *Glas Helium* und *Neon fraktioniert trennen* kann, die mit der ersten nahe verwandt ist, aber die Versuche wieder in etwas anderer Weise zu stören vermag, beruht auf der Fähigkeit des Glases, Helium aus einem Helium-Neongemisch selektiv zu adsorbieren und im wei-

<sup>1)</sup> In speziellen Untersuchungen haben wir festgestellt, daß auch bei Zimmertemperatur Glas nicht als völlig heliumdicht angesehen werden darf, wenn man mit einer so empfindlichen Nachweismethode arbeitet; doch ist in unserer Apparatur die durch das Glas eindringende Menge erst nach etwa einer Woche eben merklich. Bei Versuchen, die sich über Tage oder Wochen erstreckten, haben wir die Vorsicht gebraucht, die in Betracht kommenden Gasteile der Apparatur unter Wasser zu halten, was zur Folge hat, daß auch die in Monaten eindringende Heliummenge unter der Grenze unseres Nachweisverfahrens bleibt.

<sup>2)</sup> D.R.P. 431507.

teren Verlauf zu lösen. Wir haben Versuche mit Glasröhren angestellt, die mehrere Tage mit Neonhelium im Luftverhältnis von  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre Gesamtdruck gefüllt waren; beim Erhitzen setzten so vorbehandelte Glasröhren fast reines Helium in Freiheit. Die Heliummengen, die Glas aus atmosphärischer Luft aufnehmen kann, sind aber so gering, daß — wie ebenfalls Leerversuche zeigten — die Glasröhrchen, in denen sich die Palladiumpräparate befanden, keinen merklichen Beitrag zu den in den Versuchen gefundenen Heliummengen liefern konnten.

Die Erscheinung, daß die Palladiumpräparate kurz nach der Herstellung am besten wirken, legt den Verdacht nahe, daß diese Präparate sich bei ihrer Darstellung mit Helium aus Luft sättigen und dieses Helium dann erst nach mehrmaligem Erhitzen abgeben und sich so erschöpfen. Nun läßt sich aber zeigen, daß Palladium — ganz im Gegensatz zum Glas — nicht die Fähigkeit hat, Helium selektiv zu adsorbieren, ebensowenig wie es Helium lösen oder diffundieren lassen kann. Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß die Heliummengen, die von Palladium aus einem Neon-Heliumgemisch von  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre Druck gleichzeitig mit Neon aufgenommen werden, schon bei einmaligem kurzen Erhitzen bis unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit abgegeben werden; dabei ist es gleichgültig, ob die Präparate so hergestellt werden, daß man Palladoamminchlorid in dem erwähnten Gasgemisch thermisch zersetzt, das Palladiummetall also gewissermaßen in statu nascendi mit dem Helium in Berührung kommt, oder ob man aus Lösungen gewonnenen Palladiumasbest nachträglich in einer Neon-Heliumatmosphäre aufbewahrt. Nun beträgt der Partialdruck des Heliums in Luft nur den 20000. Teil des bei unseren Versuchen angewandten Partialdrucks; um so weniger können daher Palladiumpräparate, die sich nicht mit Helium von so hoher Konzentration, sondern nur mit Luft in Berührung befanden, Helium in störendem Betrag aufnehmen und so schwer wieder abgeben, wie man es zur Erklärung unserer Versuche annehmen müßte. Auch Asbest hat, wie wir fanden, nicht die Fähigkeit, Helium aus einem Neon-Heliumgemisch anzureichern; der krystallisierte Asbest verhält sich also in dieser Beziehung ganz anders als die amorphen Silicate Glas und Quarzglas.

In die Apparatur eingeführt wurden während der Versuche nur Wasserstoff und Sauerstoff. Beide wurden aus einem besonders konstruierten Elektrolyseur entnommen, welcher völlig luftdicht und vor Gebrauch durch Evakuieren und stundenlanges Inbetriebhalten von den letzten Resten Luft befreit worden war. Beide Gase enthielten nach unseren Leerversuchen weniger als  $\frac{1}{1000}$  % Luft. Aber selbst wenn man, etwa als Folge einer plötzlich entstandenen Undichtigkeit, eine Verunreinigung der Gase durch Luft annehmen wollte, wäre das Auftreten des neonfreien Heliums noch nicht erklärt, da hier wieder der Fraktionierungsmechanis-

mus fehlt; daß nicht etwa Palladium das Neon selektiv verschlucken und dadurch das Helium im Gasrest anreichern kann, haben wir noch dadurch bewiesen, daß wir Palladiumpräparate, die beim Erhitzen Helium abgaben, in unserer geschlossenen Apparatur vollständig auflösten und die in Freiheit gesetzten Gase analysierten; auch dabei ergab sich ein Überschuß von Helium und nicht von Neon über das Luftverhältnis

Daß schließlich nicht etwa das *Palladium* — infolge einer Art radioaktiven Zerfalls — Helium entwickelt, haben wir durch das Auflösen möglichst alter Palladiumbleche und Untersuchung der entstehenden Gase gezeigt. Da Palladium für Helium undurchlässig ist, hätte sich das Helium im Innern speichern müssen. Auch in einem 10 Jahre alten Palladium war aber kein Helium nachweisbar, von einer an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit liegenden Spur abgesehen, die sich auf die Wirkung des an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffs zurückführen läßt.

Auch von den alten *Platinblechen*, die wir untersuchten, haben die meisten kein Helium gegeben; in einem Blech fanden wir allerdings merkliche Mengen. Worauf dieser Unterschied gegenüber den anderen beruht, können wir vor Anstellung weiterer Versuche nicht angeben; es mag sein, daß dieses stark benutzte Blech Hohlräume enthielt, so daß sich an einer „inneren Oberfläche“ des Platins Helium im Lauf der Jahre zwar bilden, aber nicht entweichen konnte.

#### 6. Diskussion des Ergebnisses.

Da wir demnach alle Fehlerquellen, die uns in Betracht zu kommen scheinen, als zur Erklärung der beobachteten Effekte nicht ausreichend gefunden haben, gelangen wir zu dem Ergebnis, daß das in unserer Apparatur auftretende Helium seine Entstehung der Einwirkung des Palladiums auf Wasserstoff verdankt. Namentlich das Ausbleiben der Heliumbildung bei Sauerstoffbeladung des Palladiums und das Wiedereintreten bei Wasserstoffbeladung scheint uns keine andere Deutung zuzulassen. Denn selbst wenn man — entgegen dem im vorhergehenden Abschnitt Gezeigten — annehmen wollte, daß das Palladium Helium enthält, müßte man jetzt noch die weitere Hypothese hinzufügen, daß dieses Helium nur durch Wasserstoff daraus in Freiheit gesetzt werden kann. Daß aber Wasserstoff nicht die Fähigkeit hat, Palladium für Helium durchlässig zu machen, haben wir in einem eigenen Versuch bewiesen: eine Palladiumcapillare, die in einem Gemisch von reinem Helium (aus Monazitsand) und Wasserstoff geglüht wurde, ließ ebensowenig Helium durch, wie wenn das Glühen in Helium ohne Wasserstoff erfolgte.

Daß das Helium, welches bei der gegenseitigen Einwirkung von Wasserstoff und Palladium entsteht, seine Bildung im Sinn unserer Grundannahme einer katalytischen Begünstigung der dem Wasserstoff innewohnenden Tendenz, sich in Helium zu verwandeln, verdankt, läßt sich aus den Experimenten direkt nicht folgern. Wenn man sich

aber überhaupt zu der Annahme einer Neuentstehung des Heliums entschließt, bleibt dies weit- aus die einleuchtendste Erklärung. Dem Palladium wird man um so mehr nur die Rolle eines Katalysators zuschreiben, als Platin zwar schwächer, aber qualitativ ebenso wirkt.

Die Fortsetzung der Arbeit muß hauptsächlich zu ergründen trachten, worauf die verschieden gute Wirksamkeit verschiedener Palladiumpräparate — und ein und desselben Präparats zu verschiedenen Zeiten — beruht. Es scheint uns verfrüht, heute schon einen Zusammenhang mit den aus anderen Gründen gemachten Hypothesen allotroper Modifikationen des Palladiums zu suchen; auch die Vermutung, daß nur die Adsorption des Wasserstoffs wirksam, seine Absorption aber unwirksam ist — für die uns manches zu sprechen scheint —, können wir nur mit Vorbehalt äußern. Erst auf Grund einer Vermehrung des experimentellen Materials wird sich auch überblicken lassen, wieweit man die Reaktionsgeschwindigkeit der Heliumbildung zu steigern hoffen darf.

Eine weitere wichtige Frage, die wir noch ungeklärt lassen müssen, ist die nach dem Verbleib der großen Energiemengen, die bei der Heliumbildung höchstwahrscheinlich frei werden. Es ist öfters ausgesprochen worden, daß jede Heliumbildung sich sofort durch eine gewaltige *Wärmeentwicklung* verraten müßte. Nun sind aber die zu erwartenden Energiemengen zwar relativ — d. h. verglichen mit den bei chemischen Reaktionen frei werdenden — ungeheuer groß, ihrem absoluten Betrag nach aber bei den in unseren Versuchen gebildeten Mengen doch voraussichtlich noch zu gering, um überhaupt nachgewiesen zu werden. Bei der Bildung von  $10^{-8}$  ccm Helium ist eine Wärmetönung von 0,28 cal. zu erwarten; wenn man aber Palladium mit Wasserstoff belädt, treten viel bedeutendere Wärmeeffekte auf, die teils als Absorptionswärme, teils als Bildungswärme einer chemischen Verbindung gedeutet werden und zum Teil auch ihren Ursprung der Verbrennung von Sauerstoffresten verdanken können. Neben diesen Effekten wird eine Wärmetönung als Folge der Bildung einer so kleinen Heliummenge sehr schwer feststellbar sein.

Nun besteht aber auch die Möglichkeit, ja, es ist aus theoretischen Gründen sogar wahrscheinlicher, daß die Energie bei der Heliumbildung zunächst nicht als Wärme, sondern als *Strahlung* frei wird. Wir haben öfters versucht, neben mit Wasserstoff beladenen Palladiumpräparaten eine  $\gamma$ -Strahlung festzustellen oder eine Aussendung von Ionen beim Überleiten von Wasserstoff über Palladium, aber weder bei den ersten Versuchen, noch — im Gegensatz zu Angaben der Literatur — bei den letzteren irgendeine Wirkung in den Elektroskopen erhalten. Die Versuche sollen mit verfeinerten Hilfsmitteln fortgesetzt werden, doch ist ein Erfolg dieser Messungen um so unsicherer, als selbst im Fall, daß die Vereinigung der Wasserstoffatome zu Helium unter Strahlungsaussendung vor sich geht,

wir diese Strahlung möglicherweise nicht finden können; es ist denkbar, daß sie so durchdringend ist, daß sie vor wiederholtem Eintritt des *Compton*-effektes sich in unseren Meßapparaten nicht fassen läßt.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*

danken wir für die gewährten Mittel, dem „*Sauerstoffwerk Borsigwalde der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen*“ für die Überlassung von flüssiger Luft und den Herren cand. chem. HEINZ GEHLEN und PAUL GÜNTHER für freundliche Hilfe bei verschiedenen Versuchen.

### Besprechungen.

GUTBIER, ALEXANDER, Goethe, Großherzog Carl August und die Chemie in Jena. Mit einem neu aufgefundenen Brief Döbereiners an Goethe. Jenaer akademische Reden Heft 2. Jena: Gustav Fischer 1926. VI, 66 S., 3 Tafeln u. 30 Anlagen. Preis geh. RM 2.80.

Weimars Glanzzeit war auch eine Glanzzeit für die Universität Jena. Neben Schiller strahlten unter ihren Lehrern Sterne von hohem Rang, besonders die Philosophen FICHTE, SCHELLING und HEGEL. Von diesen hat SCHELLING auch auf die Naturwissenschaft einen starken Einfluß — nicht immer im guten Sinne — ausgeübt. Weniger bekannt ist, daß neben der auf den Höhen der Spekulation wandelnden Naturphilosophie dort damals auch die auf dem nüchternen Boden der Tatsachen stehende eigentliche Forschung sich vorzüglicher Vertreter erfreute. Zum großen Teile war dies GOETHE, der als „Chef der Oberaufsicht“ etwas Ähnliches wie sonst ein Universitätskurator war, zu verdanken; zu einem wesentlichen Teil war es aber auch das Verdienst KARL AUGUSTS, der gleich seinem ersten Minister für die Naturwissenschaften begeistert und im raschen Handeln ihm oft überlegen war. Beide Männer schätzten besonders hoch die durch LAVOISIER so herrlich geförderte Chemie. Sie waren daher sehr ernstlich bestrebt, ihr an ihrer „Akademie“ eine würdige Stätte — würdiger als sonst an den deutschen Hochschulen — zu bereiten. Die für GOETHE und die Geschichte der Naturwissenschaften interessierten Kreise sind hierüber durch mehrere Veröffentlichungen des unterzeichneten Referenten unterrichtet worden<sup>1)</sup>. Dieselben Kreise geht die obengenannte akademische Rede an, deren Verfasser, bekanntlich Professor der Chemie an der Universität Jena, zur Zeit daselbst die Würde des Rektors bekleidet. Gehalten wurde sie zur Feier der akademischen Preisverteilung im Juni dieses Jahres. Sie schildert, wie sich zur Goethezeit das chemische Unterrichtswesen in Jena entwickelt hat, und das „zur Erreichung hoher Ziele im akademischen Leben immer wenigstens zwei Männer in gegenseitig aufrichtigem Vertrauen sich finden müssen: der Dozent . . . und der Minister oder Ministerialreferent“, so stehen einerseits DÖBEREINER und sein Vorgänger GÖTTLING und andererseits GOETHE und sein Fürst im Mittelpunkt der Erörterung.

Einen ungefähr ebenso großen Raum wie der Text der Rede mit den zugehörigen Anmerkungen nehmen die Anlagen ein. Diese, dreißig an der Zahl, sind den Akten des Weimarer Staatsarchivs sowie den Protokollen des Senats und der Philosophischen Fakultät von Jena entnommen und bringen wichtiges neues Material, das den Vorgängern des Verfassers gar nicht oder wenigstens nur mittelbar zu Gebote stand. Wegen dieses Materials und seiner vorzüglichen Verwertung ist die Veröffentlichung weit mehr als eine bloße

akademische Rede und vielmehr als eine Quellschrift zu werten.

Aus dem reichen Inhalt soll hier nur das Wichtigste hervorgehoben werden. Der Verfasser bekämpft zunächst — ähnlich wie es der Referent früher an mehreren Stellen getan hat<sup>1)</sup> — die zum Dogma gewordene Irrmeinung, daß LIEBIG, so gewaltig auch seine Verdienste um den chemischen Hochschulunterricht waren, der erste Universitätslehrer in Deutschland war, der seine Studierenden auch praktisch, insbesondere im Analysieren, unterrichtete. Demgegenüber begründet der Verfasser, daß lange vorher „in Jena . . . für den chemischen Unterricht ausgezeichnet gesorgt war“, und zwar schon seit 1789. In diesem Jahre wurde nämlich J. F. A. GÖTTLING zum außerordentlichen Professor an der dortigen Universität ernannt, nachdem GOETHE und KARL AUGUST die Ausbildung des begabten jungen Weimarer Apothekenprovisors zu einem auf der Höhe der Wissenschaft stehenden „Scheidekünstler“ veranlaßt und in wahrhaft großzügiger Weise durchgeführt hatten. Sehr bedeutsam war es, daß dieser in die Philosophische Fakultät berufen wurde, denn hierdurch war anerkannt, daß die Chemie, die ja damals an den Universitäten allgemein nur als ein Nebenfach der Medizin angesehen wurde, eine selbständige Wissenschaft sei. GÖTTLING verfügte von Anfang an über ein im Jenaer Schlosse gelegenes Forschungslaboratorium, das dank den Bemühungen GOETHES und des Fürsten gut ausgestattet war; ein eigenes Auditorium hatte er jedoch nicht, so daß er, da er nicht nur theoretischen, sondern nach Möglichkeit auch experimentellen Unterricht erteilte, darauf angewiesen war, seine Apparate jedesmal aus dem Laboratorium in einen nahen Hörsaal hinzuschaffen und nachher möglichst rasch zurückzubefördern, auch im Interesse seines Nachfolgers für Lüftung zu sorgen. Nach dem Tode GÖTTLINGS, als dessen größtes Verdienst GOETHE mit Recht seine Bekämpfung der phlogistischen Lehre rühmt, wurde im Jahre 1810 — und zwar lediglich durch KARL AUGUSTS kluges Eingreifen — DÖBEREINER auf seinen Lehrstuhl berufen. Er war ein Apotheker und Gewerbetreibender ohne höhere Schulbildung und ohne akademisches Studium, aber bereits durch mancherlei Veröffentlichungen bekannt. Beglückt durch diese Berufung, die sein höchstes Sehnen erfüllte, entwickelte sich der geniale Mann rasch zu einem der hervorragendsten Forscher Deutschlands; ja, seine Platinuntersuchungen, zu denen ihm die Erbgroßherzogin aus ihrer russischen Heimat Material kommen ließ, verschafften ihm Weltruf. DÖBEREINER war gleichzeitig ein geborener Lehrer. Da er von Anfang an — mit derselben Klarheit wie später LIEBIG — Experimentalvorlesungen von höchster Vollendung und noch mehr praktische Übungen als die Hauptsache im chemischen Hochschulunterricht erkannte, gab er sich

<sup>1)</sup> Vgl. JULIUS SCHIFF, GOETHES chemische Berater und Freunde, Deutsche Rundschau 1912, S. 450 ff. und JULIUS SCHIFF, Briefwechsel zwischen GOETHE und JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER, Weimar 1914.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. JULIUS SCHIFF, Das erste chemische Institut der Universität Breslau, Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik 1920, S. 29 ff.

Appendix C. Paneth, Peters and Guenther, On the transmutation of hydrogen into helium. Ber., 1927. 60: p. 808 (Original German Document).

#### 140. Fritz Paneth, Kurt Peters und Paul Günther: Über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Cornell Universität, Ithaca (New York)  
u. d. Chem. Laborat. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1927.)

Vor einigen Monaten<sup>1)</sup> haben wir über Versuche berichtet, Wasserstoff in Helium zu verwandeln. Während alle Methoden elektrischer Entladung kein Helium ergaben, traten bei der Behandlung verschiedener Palladium-Präparate mit Wasserstoff geringe Mengen Helium auf. Da alle Fehlerquellen, die wir diskutierten, uns zur Erklärung des Vorhandenseins dieses Heliums nicht auszureichen schienen, kamen wir zu der Ansicht, daß man sich in diesem Falle zu der Annahme einer Neubildung des Heliums entschließen müsse.

Wir haben nun sowohl im Baker-Laboratorium der Cornell-Universität, wie im Chemischen Laboratorium der Berliner Universität die Fehlerquellen nochmals nachgeprüft und sind dabei zur Überzeugung gekommen, daß wir den Einfluß, den zwei von ihnen haben können, unterschätzt haben.

Wie in unserer Arbeit erwähnt, hat ein bestimmtes Präparat, ein Palladium-Asbest von Kahlbaum, bei Behandlung mit Wasserstoff relativ besonders große Mengen ergeben (S. 2044). Asbest enthält, wie alle Mineralien, Spuren von Helium<sup>2)</sup>, und wir haben darum die Vorsicht gebraucht, den Asbest, den wir zur Herstellung unseres Palladium-Asbestes verwendeten, vorher immer so stark auszuglühen, daß er bei dem viel schwächeren Erhitzen, wie es während der Versuche in Frage kommt, kein Helium mehr abgeben konnte. Um das Verhalten des Kahlbaumschen Palladium-Asbestes aufzuklären, haben wir nun Versuche mit ungeglühtem Asbest ausgeführt und dabei festgestellt, daß er ganz unerwarteterweise seinen Helium-Gehalt in Wasserstoff bei viel geringerer Temperatur abgibt als in Sauerstoff. Wir zweifeln daher nicht, daß der Kahlbaumsche Palladium-Asbest, der immer mit Wasserstoff-Beladung Helium ergab und mit Sauerstoff-Beladung so gut wie keines (S. 2044), dieses Helium aus dem Asbest in Freiheit setzte. Der Zusammenhang, den wir zwischen der Wasserstoff-Aktivität des Palladiums und dem Auftreten des Heliums beobachtet hatten, und der uns die Quelle des Heliums im Palladium vermuten ließ, ist also ein indirekter: nur wenn das Palladium aktiv war und Wasserstoff absorbiert hatte, befand sich beim nachträglichen Erhitzen der Asbest in einer Wasserstoff-Atmosphäre, und nur dann gab er Helium ab.

Wenn diese Erklärung des Auftretens von Helium richtig ist, ist jener Versuch, auf den wir „besonderen Wert“ gelegt hatten, zu streichen, und es bleiben nur die Versuche mit unseren selbsthergestellten Präparaten, bei denen entweder gar kein Asbest zur Verwendung kam (Palladium-Schwamm, Palladium-Mohr) oder sehr stark geglühter, helium-freier Asbest. Hier kann jene Fehlerquelle keine Rolle gespielt haben; wir glauben aber, daß hier eine andere in ihrer Wirkung unterschätzt wurde.

Wir hatten durch Versuche festgestellt, daß Glas nicht nur in der Hitze für Helium durchlässiger ist als für Neon, sondern daß es auch aus

<sup>1)</sup> B. 59, 2039 [1926].

<sup>2)</sup> In der Literatur fanden wir keine Angaben über den Helium-Gehalt von Asbest; nach von uns ausgeführten Bestimmungen kann er  $10^{-4}$  ccm pro g enthalten.

einem Helium-Neon-Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur mehr Helium als Neon löst und bei nachträglichem Erhitzen praktisch reines Helium abgibt. Die Möglichkeit war also zu berücksichtigen, daß das Glasröhrchen, in welchem das Palladium-Präparat erhitzt wurde, infolge seiner früheren Berührung mit Luft merkliche Mengen Helium abgeben konnte; wir hatten uns aber überzeugt, daß diese Mengen unter der Grenze der Empfindlichkeit unserer Methode bleiben (S. 2045), und unsere neuen Versuche haben dieses Resultat bestätigt. Nun ist diese Glasröhre aber außen abermals von einer Glasapparatur umgeben, nämlich einem mit Heizdraht umwickelten Glaszylinder, der sich in einem Vakuummantel unter Wasser befindet (S. 2045). Hier wird eine wesentlich größere Glasmenge erhitzt, und die Möglichkeit ist daher gegeben, daß hier nachweisbare Mengen Helium frei werden, die allerdings zunächst durch das Präparatenröhrchen von dem inneren Teil der Apparatur ferngehalten sind. Wir haben nun die Apparatur so angeordnet, daß auch die Gase in dem vorher evakuierten Außenmantel des Ofens nach dem Erhitzen analysiert werden können, und hier tatsächlich bei mehreren Versuchen Helium-Mengen von der Größenordnung  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  ccm festgestellt. Da das Präparatenröhrchen in der Hitze keinen wirksamen Schutz gegen das Eindringen des Heliums in den inneren Teil der Apparatur bietet, glauben wir, daß diese Fehlerquelle — Freimachen des im Glas gelösten Heliums innerhalb des Vakuummantels und Eindringen des Heliums durch die Glaswand des Präparatenröhrchens in die Analysen-Apparatur — bei vielen unserer Versuche für das Auftreten von  $10^{-9}$  ccm Helium verantwortlich zu machen ist<sup>3)</sup>.

Allerdings haben wir auch mehrere Versuche ausgeführt, bei denen der Vakuummantel des Ofens während der ganzen Dauer des Erhitzens mit der Pumpe in Verbindung war, und man kann kaum annehmen, daß die Spuren Helium, die während dieser Zeit frei wurden, statt in die Pumpe den Weg durch das schwach erhitzte Glasrohr in die Apparatur genommen haben. Für diese restlichen positiven Versuche können wir auch heute noch keine Erklärung geben<sup>4)</sup>. Da aber die Mehrzahl unserer Versuche sich bereits auf „natürliche“ Weise hat erklären lassen, halten wir es für wahrscheinlich, daß es auch bei den noch ausstehenden Versuchen gelingen wird, und wollen daher unsere Ansicht dahin aussprechen, daß, wenn überhaupt eine Verwandlung von Wasserstoff in Helium erfolgt ist, die gebildete Menge bei den Versuchen mit Palladium ebenso wie bei den Versuchen mit elektrischen Entladungen  $10^{-8}$  ccm noch nicht erreicht hat; und in der Größenordnung  $10^{-9}$  ccm ist die Apparatur wegen des im Glase gelösten neon-freien Heliums nicht mehr zuverlässig, solange die Methode ein Erhitzen des Glases verlangt. Wir wollen versuchen, durch Vermeidung jeglichen Erhitzens zu entscheiden, ob irgendwelche Effekte in der Größenordnung  $10^{-9}$  ccm vorhanden sind.

<sup>3)</sup> In welcher Weise wir uns das Eindringen des Heliums denken, wird aus den demnächst zu veröfentlichenden Zeichnungen der Apparatur klarer zu ersehen sein.

<sup>4)</sup> Von verschiedenen Seiten wurde uns gegenüber gesprächsweise geäußert, daß die mit flüssiger Luft gekühlte Kohle eine Fraktionierung des Heliums und Neons aus Luft bewirken könne. Unsere neuen Versuche haben die Ansicht (S. 2040), daß bei so geringen Drucken davon nicht die Rede sein kann, bestätigt. Auch das Palladium hat, wie wir neuerdings verifizierten, nicht die Fähigkeit einer fraktionierenden Einwirkung auf Helium und Neon (S. 2045).