

Versuche über die Wirkungen des Druckes auf chemische und physikalische Vorgänge

von

Herrn Professor Dr. Friedrich Pfaff

in Erlangen.

Durch die bekannten Versuche J. HALL's, welcher gewöhnlichen kohlensauren Kalk durch Schmelzen in verschlossenen eisernen Gefässen in Marmor verwandelte, war der erste experimentelle Beweis geliefert, dass physikalische Verhältnisse, wie hoher Druck, wesentlich modificirend auf chemische Vorgänge einwirkten. Es ist ebenso bekannt, in welcher Weise man später vielfach hohe Druckgrade zur Erklärung geologischer Erscheinungen, die mit den gewöhnlichen chemischen Vorgängen unvereinbar waren, gebraucht und missbraucht hat. Fast nie wurde der Versuch gemacht, auf dem Wege des Experimentes zu ermitteln, ob der Druck wirklich in der Art die chemische Verwandtschaft beeinträchtigt, wie man es annahm. Die grosse Schwierigkeit, derartige Versuche anzustellen, mag mit Veranlassung sein, dass sie so selten gemacht wurden. In der neueren Zeit sind namentlich von Chemikern mannichfache derartige Experimente angestellt worden, um den Einfluss des Druckes auf die chemische Verwandtschaft festzustellen. So hat namentlich CAILLETET * eine Reihe von derartigen Versuchen mitgetheilt, aus denen er den Schluss zog, dass durch starken Druck von 60—120 Atmosphären die Einwirkung der kräftigsten Agentien auf einander aufhöre, wie z. B. die Einwirkung der Salzsäure

* *Comptes rendus* 1869, p. 395.

und Schwefelsäure auf das Zink. Diesem gegenüber behauptete nun wieder BERTHELOT *, aus diesem Versuche dürfe man nicht den Schluss ziehen, dass die chemische Wirkung durch den Druck aufgehoben werde, es könnten hier verschiedene Umstände eintreten, welche die Einwirkung der Säuren auf das Metall und andere ähnliche nur sehr verlangsamten oder beseitigten und unterbrächen. In seiner Replik darauf ** bemerkte CAILLETET, dass er keine Erklärung des Vorgangs gegeben habe, sondern nur den Schluss gezogen habe, der unumstösslich aus seinen Versuchen hervorgehe, dass hohe Druckgrade zur Folge hätten, dass sonst sehr energisch auftretende chemische Wirkungen zweier Stoffe auf einander ausblieben. Dieser Schluss ist auch vollkommen unanfechtbar und unabhängig von jeder Hypothese über die nächste Ursache dieser Erscheinung, so wie die Richtigkeit der mitgetheilten experimentellen Thatsachen feststeht. Diese sind aber noch von Niemanden angezweifelt worden. Ich kann dieselben nach eigenen, mit einem einfacheren Apparate angestellten Versuchen nur bestätigen. Derselbe bestand aus einem grossen, 8^{cm} in der Richtung der krystallographischen Nebenaxen dicken, klaren Bergkrystall, in welchem in der Richtung einer dieser Nebenaxen eine 4^{cm} tiefe, 5^{1/2}^{mm} weite cylindrische Höhlung von einer Säulenfläche aus gebohrt war. Mittelst eines aus einer stählernen Stange bestehenden Hebels konnte nun durch Gewichte ein beliebiger Druck auf diese, mit einer Guttapercha-Platte *** und einer darauf folgenden Stahlplatte zu verschliessenden Höhlung angebracht werden, der nöthigenfalls bis zu 2000 Atmosphären gesteigert werden konnte. Der Krystall war ausserdem mit einer geraden Endfläche versehen, durch die man sehr scharf die ausgebohrte Höhlung und die in dieselbe gebrachten Körper und Vorgänge beobachten konnte. Brachte ich nun z. B. verdünnte Salpetersäure in die Höhlung und dann einen von der Guttapercha-Platte etwas herabhängenden Kalkspathkrystall, so bemerkte ich nach dem Verschluss, dass eine kurze Zeit noch ungemein kleine Gasblasen aufstiegen, dann immer seltener

* Eod. loc. p. 536.

** Eod. p. 536.

*** Gummipplatten, die ich zuerst anwandte, wurden jedesmal von den Gasen in eine blasige, einer Lunge ähnlichen Masse verwandelt.

wurden und schliesslich hörte die Gasentwicklung völlig auf. Selbst wenn man Tage lang den Druck in der Weise constant erhielt, trat die Gasentwicklung nicht mehr auf, begann aber in dem Moment sehr lebhaft wieder, in dem man den Druck verminderte. Bei meinen Versuchen, die bei einer Temperatur von $10-15^{\circ}$ C. im Monat April angestellt wurden, war ein Druck von 55–60 Atmosphären nöthig, um die Gasentwicklung vollständig zu hemmen, bei geringeren Druckgraden war der Verschluss nicht mehr vollkommen zu erhalten, es zischte das Gas zwischen der verschliessenden Platte und dem Krystall heraus. Um auch geringe, allenfalls entweichende Gasmengen bemerken zu können, war auf dem Krystall ein niedriger Cylinder von Messing aufgekittet, der mit Wasser gefüllt wurde und das Entweichen der Gasbläschen durch dasselbe sehr merklich machte, wenn es stattfand. Noch höhere Druckgrade waren erforderlich, um die Entwicklung des Wasserstoffgases durch Zink und Schwefelsäure aufzuheben, es war bei Temperaturen von $15-20^{\circ}$ C. zum mindesten ein Druck von 80 Atmosphären erforderlich. Dies stimmt mit der Angabe C. MEYER'S* überein, nach welchen geschlossene Glasröhren, kurz nachdem in ihnen ein Druck von 66 Atmosphären durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas beobachtet worden war, zertrümmert wurden.

Auch wo es sich nicht um einen Zersetzungs- und Gasentwicklungsprocess handelt, hebt der Druck die chemische Verwandtschaft auf. Es zeigt sich dies deutlich, wenn man das Verhalten des Wassers zu gebranntem Gyps beobachtet. Ich habe, um dieses zu bestimmen, folgendes Verfahren angewandt. Ein schmiedeeiserner Cylinder von 8^{cm} Höhe und 5^{cm} Durchmesser wurde in der Mitte durchbohrt. Auf c. $\frac{2}{3}$ seiner Höhe war das Bohrloch 1^{cm} weit, in dem oberen Drittel jedoch betrug die Weite desselben nur $\frac{1}{2}$ ^{cm}. Nun wurde die ganze Höhlung mit gebranntem Gypse angefüllt, der fest eingedrückt wurde. Dieser Cylinder wurde nun in einen anderen von Blech gestellt, auf dessen Grunde sich 2 feine Stahlstückchen (von einer Uhrfeder genommen) befanden, um einen kapillaren Raum zwischen der unteren Fläche des eisernen Cylinders und dem Boden des

* POGGENDORFF'S Ann. Bd. 104, 109.

Blechcylinders frei zu haben. Der letztere wurde dann auf eine ebene Platte von Gusseisen gestellt. Das obere Ende des Bohrloches im Eisencylinder wurde wieder mit einer Guttapercha-Platte bedeckt, auf welche eine Stahlplatte gelegt wurde, und nun setzte ich diese zuerst einem Drucke von 40 Atmosphären aus. Nachdem in dieser Weise der Druck auf den Gyps angebracht war, wurde der ganze Blechcylinder mit Wasser bis beinahe an den oberen Rand des Eisencylinders angefüllt und nun unter diesen Verhältnissen die ganze Vorrichtung ruhig stehen gelassen. Am fünften Tage wurde zunächst das Wasser entfernt, dann der Eisencylinder mit seinem Gypse untersucht. Schon die Betrachtung der drückenden Platten zeigte, dass eine Hebung derselben nicht im Geringsten stattgefunden haben konnte. Selbst eine Emportreibung derselben um $\frac{1}{10}^{\text{mm}}$ würde das Ende des drückenden Hebelarmes nach den Dimensionen desselben um 10^{mm} in die Höhe gehoben haben, es war aber nicht die geringste Verrückung an demselben wahrzunehmen. Nun wurde der eingedrückte Gyps selbst näher untersucht; es zeigte sich, dass von unten herein auf etwa 16^{mm} Höhe der Gyps Wasser aufgenommen hatte. Es lässt sich das sehr wohl begreifen, weil natürlich das Einpressen des gebrannten Gypses nicht unter so starkem Drucke geschah, dass nicht durch die anfänglich vor sich gehende Wasseraufnahme derselbe soviel zusammengepresst werden konnte, als nöthig war, um die für die Wasseraufnahme nöthige Raumerweiterung den untersten Theilen zu verschaffen. Dann aber hörte dieselbe auf. Ein gleichzeitiger Versuch derselben Art, in welchem gebrannter Gyps in eine Glasröhre von ähnlichen Dimensionen wie die des Eisencylinders in derselben Weise eingepresst, oben jedoch nicht beschwert war, zeigte, dass unter diesen Umständen die Vergypfung in wenigen Stunden durch die ganze Glasröhre sich fortgesetzt hatte. Es ist daher gewiss nicht anzunehmen, dass etwa in noch längerer Zeit in dem eisernen Cylinder die Vergypfung doch vor sich gegangen wäre, dass der Druck die Wirkung des Wassers auf den gebrannten Gyps nur verlangsamt.

Ich habe denselben Versuch auch noch in anderer Weise angestellt, um das Eindringen des Wassers in den eingepressten Gyps möglichst zu erleichtern. Es wurden nämlich 2 doppelt

auf einander gelegte schmale Streifen von Filtrirpapier durch die ganze Höhlung des Cylinders gezogen, die oben und unten hervorstanden und dann erst der Gyps neben ihnen fast eingedrückt. Es geschah dies in der Art, dass portionenweise der gebrannte Gyps eingefüllt und dann mittelst eines stählernen Stempels und eines Hammers mässig stark geklopft wurde. Nachdem dieses geschehen, wurde wieder in derselben Weise und zwar in diesem Falle nur ein Druck von 30 Atmosphären auf den Cylinder ausgeübt. Der Apparat blieb so 10 Tage stehen. Das Resultat war dasselbe, wie in dem ersten Versuche. Ein dritter derselben Art wurde nur in der Weise modificirt, dass statt des gewöhnlichen Wassers ein mit Indigolösung stark gebläutes angewandt und der Druck auf 6 Atmosphären ermässigt wurde. Nach 8 Tagen wurde der Stand des Hebelarmes wieder genau controllirt, das Ende zeigte sich auch hier wieder vollständig unverrückt, eine Hebung der verschliessenden Platte hatte also ebenfalls nicht stattgefunden. Auch in diesem Falle war nur auf einige Centimeter von unten eine Umwandlung in Gyps und eine Bläuung der Papierstreifen zu erkennen. Die obere Hälfte des Cylinders liess durchaus kein Eindringen von der Flüssigkeit oder eine Erhärtung des gebrannten Gypspulvers erkennen.

Die beiden zuletzt erwähnten Versuche zeigen, dass auch physikalische Vorgänge von dem Drucke unterdrückt werden können, nämlich im vorliegenden Falle die Wirkungen der Capillarität. Bekanntlich hat man gerade dieser in der neueren Zeit eine sehr wichtige geologische Rolle zugeschrieben. VOLGER und MOHR haben dieselbe zur Hebung von Gebirgen verwenden zu können geglaubt. Ich habe aus diesem Grunde eine Reihe von Versuchen über die Wirkung des Druckes auf die Capillarattraction allein angestellt, von denen ich einige mittheilen will.

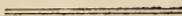
Es wurden 106 quadratische Stücke Blech von 12^{mm} Seite mit 105 gleich grossen Stücken Filtrirpapiers zwischen je 2 Blechen, eingeschlossen in einen weiteren Cylinder aufgestellt und einem Drucke von 50 Atmosphären ausgesetzt. Sie blieben so 4 Stunden stehen, dann wurde wieder der Stand des Hebelarmes genau bezeichnet und hierauf langsam in den Cylinder Wasser eingegossen. Die Vorrichtung blieb so einen Tag stehen, es zeigte sich auch hier wieder nicht die geringste Hebung.

Ich wendete dann ebenfalls wieder Lösungen von gefärbten Salzen (Kupfervitriol, chromsaures Kali) und eine Indigolösung bei Druckgraden von 30, 12 und 3 Atmosphären an.

Die Kupfervitriollösung wurde bei einem Drucke von 12 Atmosphären 10 Tage lang auf eine Säule aus 12 Spiegelglasplatten mit 12 Lagen Filtrirpapiers zwischen sich einwirkend gelassen, auch hier zeigte sich weder eine Hebung am Hebelarm, noch ein Eindringen der Flüssigkeit in das Filtrirpapier, das nur von den vorstehenden Rändern aus hie und da noch ein äusserst geringes Vordringen der Lösung erkennen liess. Eine 4fache Lage von Filtrirpapier zwischen 2 vollkommen ebenen Glasplatten liess schon bei einem Drucke von 3 Atmosphären Indigolösung nicht mehr eindringen.

Es geht aus den mitgetheilten Versuchen jedenfalls soviel mit Sicherheit hervor, dass weder chemische Vorgänge, noch physikalische, wenn dieselben eine Raumvergrösserung beanspruchen, unter allen Umständen eintreten, sondern dass die Kraft, welche diese Raumvergrösserung herbeizuführen strebt, eine in bestimmte Grenzen eingeschlossene sei und zwar, soweit wir aus den wenigen Versuchen schliessen dürfen, in nicht sehr weit gesteckte. Namentlich gilt dieses für die Kapillarität, deren Wirkung schon bei einem Drucke von nur 3 Atmosphären aufhören kann. Bedenken wir nun, welche colossalen Druckgrössen in der Erdrinde sich geltend machen, in der je schon eine Schichte von nur 12 Fuss Dicke einem Atmosphärendruck entspricht, so ergibt sich ohne Weiteres die Vergeblichkeit aller Versuche auf die Volumvermehrung, die bei gewissen chemischen Umwandlungen eintreten muss oder auf die Wirkungen der Kapillarität, Hebungen und Senkungen mächtiger Gebirgsglieder zurückführen zu wollen.

Auf die Wirkungen der Kapillarität, wenn sich kleine Krystalle bilden, behalte ich mir vor, zurückzukommen, wenn ich eine Reihe anderer Versuche über die Wirkungen des Druckes besprechen werde.



ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: [1871](#)

Autor(en)/Author(s): Pfaff Friedrich

Artikel/Article: [Versuche über die Wirkungen des Druckes auf chemische und physikalische Vorgänge 834-839](#)