

Über Metalldestillation und über destillierte Metalle.¹⁾

Von

Georg W. A. Kahlbaum.

Vorgetragen am 20. November 1901.

Die Arbeit, über die ich Ihnen berichten will, die Destillation der Metalle und die physikalische Untersuchung derselben, ist eine recht umfangreiche, sie hat mich rund 10 Jahre — allerdings durchaus nicht ausschliesslich — beschäftigt. Berichtet habe ich Ihnen darüber bereits 1893 und 1899.

Die Ausdehnung der Arbeit bringt es mit sich, dass ich auf Einzelheiten *nicht* eintreten kann, und ganze grosse Gebiete, wie die krystallographische Untersuchung der destillierten Metalle, die mein Mitarbeiter, Herr *Dr. K. Roth*, durchgeführt hat, vollkommen übergehen muss. In der Zeitschrift für anorganische Chemie, in der die Arbeit erscheint, wird sich das alles finden. —

Von zusammenfassenden Bemerkungen über die Flüchtigkeit der Elemente sind mir aus der Litteratur nur zwei bekannt, von *Lothar Meyer* und von *Horstmann*. Was da gesagt wird, ist nicht viel, nicht immer ganz klar, und widerspricht sich zum Teil. Am allgemeinsten bekannt ist der von *Lothar Meyer* behauptete Zusammenhang zwischen Flüchtigkeit und Atomvolum-

¹⁾ Vergl. auch Physik. Zeitschrift. Bd. 3. 1901. S. 32.

kurve. Derselbe wird folgendermassen ausgedrückt: „Nur die auf den aufsteigenden Ästen der Atomvolumkurve stehenden leicht schmelzbaren Elemente sind flüchtig.“

Mit Ausschluss von Brom, Jod, Schwefel u. s. w., deren Flüchtigkeit auch bei gewöhnlichem Druck längst bekannt ist, habe ich destilliert: *Selen, Tellur, Kalium, Natrium, Lithium, Arsen, Antimon und Wismuth, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium*¹⁾, *Aluminium* und *Thallium, Zink und Kadmium, Kupfer, Silber und Gold, Nickel, Eisen und Chrom, Zirkon*²⁾ und *Blei*, und vielleicht auch *Zinn*.

Von diesen 25 Elementen haben 12: *Aluminium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen, Chrom und Zirkon*, ihren Platz auf absteigendem Aste oder in den Minimis der Atomvolumkurve; womit der Nachweis erbracht ist, dass, in Bezug auf Flüchtigkeit, sich die auf aufsteigendem Aste findenden Elemente eines besonderen Privilegs *nicht* erfreuen.

Von diesen letztgenannten Metallen war allein die Flüchtigkeit des Magnesiums durch *Schuller*, der dasselbe, und mit ihm 9 von den ersterwähnten, im Vakuum destillierte, bekannt. Was *Stass* für Destillation des Silbers gehalten hatte, war, die Menge lässt sicher darauf schliessen, wohl nur ein mechanisches Mitführen der geschmolzenen Silberteilchen.

Über den Destillations-Apparat habe ich dem früher gesagten kaum etwas hinzuzufügen, nur dass ich die dort

¹⁾ Ich habe *Barium* nicht als reines Metall auffangen können, aber destilliert ist es zweifelsohne.

²⁾ Nach den neusten, noch jetzt (4. I. 1902) in Gang befindlichen Versuchen bin ich nicht ganz sicher, ob auch *Zirkon* übergegangen ist.

beklagte Undurchsichtigkeit der für sehr hoch siedende Metalle nun einmal nicht zu umgehenden Porzellanröhren dadurch behoben habe, dass ich dieselben mit Xstrahlen durchleuchtete, und damit in der Lage war, die Vorgänge im Porzellanrohr zu kontrollieren.

Übrigens wurde, je nach dem Schmelzpunkt des Metalls, den eigentlichen Destillerröhren eine mehr oder weniger veränderte Form gegeben.

Da die Aufgabe nicht war, die Temperatur zu bestimmen, bei der ein Metall unter gegebenem Druck siedete, sondern es darauf ankam, nicht unerhebliche Mengen zum mindesten zweimal überzutreiben, so wurde von einer genauen Temperaturmessung abgesehen und nur bestimmt, wie hohe Temperaturen mit den verschiedenen Wärmequellen zu erreichen waren; wobei sich ergab, dass dieselben das Intervall von 600° C. bis 1450° C. umfassten. 1450° C. war nicht die höchste erreichbare, wohl aber die höchste, ohne Gefährdung des Apparates, praktisch verwendbare Temperatur. —

Der Druck im Apparat ist von der Temperatur abhängig; so wechselt er, unter Belassung der gleichen Wärmequelle, mit dem steigenden oder sinkenden Gasdruck der städtischen Leitung; da er aber zugleich eine Kontrolle für das richtige Funktionieren des Apparates und die Leistungsfähigkeit der Pumpe abgibt, wurde er täglich vielmal gemessen. Dabei ergab sich z. B. bei der Destillation des *Eisens*: Gesamtdauer der Operation 610 Stunden, mit einmaliger Unterbrechung des Pumpens — nicht der Destillation und der Evakuierung — für etwa eine halbe Stunde, behufs Auffüllen der Luftfänge, nach 300 Stunden. Mittlere Temperatur 1250° C. Druck während der letzten 150 Stunden im Mittel 0,00007_{mm}, nach 600stündiger Arbeit beim langsamen Erkaltenlassen des Apparates,

um 7 Uhr 0,00008 mm
 „ 9 „ 0,00004 „
 „ 11 „ 0,00002 „
 „ 1 „ 0,00001 „ und
 nach dem Löschen der Flamme,
 um 5 Uhr 0,0000018
 d. h. rund zwei Millionstel mm.

Die letzte Zahl entspricht den niedrigsten bis heut überhaupt erzielten Drucken.

Die günstigen Resultate wurden beobachtet bei den Versuchen, *Barium* aus seinen Legierungen abzudestillieren. Das *Barium* hat offenbar eine solche Verwandtschaft zu den Luftgasen, dass es sie alsbald verschluckt, und so war denn auch bei den höchsten Temperaturen kaum noch ein Druck abzulesen. — Doch dies nur in Parenthese. —

Die gegebenen Zahlen zeigen, dass der Apparat, was die Zeitdauer wie den Grad seiner Beanspruchung betrifft, jeder Anforderung genügt.

Von den 24 destillierten Elementen sind 9 bisher näher studiert worden, die andern harren noch der Untersuchung. Von diesen letztern seien nur als besonders interessant kurz das *Calcium* und das *Strontium* erwähnt. Das Rohmaterial zu beiden Metallen verdanke ich Herrn *Prof. Dr. Adalbert von Lengyel*, der die grosse Güte hatte, es mir zur Verfügung zu stellen. Beide Elemente wurden elektrolytisch gewonnen.

Ganz entsprechend den Erfahrungen am *Magnesium*, liessen sich beide alkalische Erden, diese ureigsten Vertreter der schwer schmelzbaren Elemente auf fallendem Ast der Atomvolumkurve, entgegen *Lothar Meyers* Anschauung, recht leicht verflüchtigen. Nach unserer Beobachtung *Strontium* wohl noch leichter als *Calcium*. Dies jedoch ohne Gewähr. Beide Metalle

reduzieren, wie das *Magnesium*, *Silicium* aus dem Glas resp. Porzellan, des Destillierapparates.

Calcium setzt sich als prächtig silberweisser, einen Stich ins Gelbliche zeigender, deutlich krystallinischer, von den Wandungen unschwer lösbarer Beschlag an. Das *Strontium* stellt wohl ausgebildete, in ihrem Habitus an das destillierte *Kadmium* oder *Silber* erinnernde Agglomerate dar, stark metallglänzend, doch ins Braungelbe spielend. Das von der Färbung gesagte gilt von den *ein* Mal destillierten Metallen, es bleibt immerhin möglich, dass bei wiederholter Destillation die Metalle silberweiss erscheinen.

Das *Strontium* setzt sich, im Gegensatz zum *Calcium*, als dichter, zäher Mantel an, der die inneren Wandungen des Destillationsgefässes so fest umgiebt, dass er sich nicht lösen¹⁾, und das Porzellanrohr sich auch mit dem Hammer nur schwer zertrümmern lässt. Beide Elemente zersetzen Wasser, doch ohne sich zu entzünden; *Strontium* mit besonderer Heftigkeit.

Calcium verbrennt mit leuchtender weisser Flamme. *Strontium* zu entzünden, ist mir nicht gelungen, entweder weil die Flamme nicht heiss genug war, oder weil ich es, wie gesagt, nicht von der Porzellanwand lösen konnte. —

Die neun bisher näher untersuchten Elemente waren: *Tellur*, *Zink*, *Kadmium*, *Antimon*, *Wismuth*, *Blei*, *Kupfer*, *Silber*, *Gold*.

Alle diese schlugen sich deutlich krystallinisch nieder, so dass bei allen Winkelbestimmungen, bei der Mehrzahl Krystallmessungen, vorgenommen werden konnten. Ich gehe, wie gesagt, auf diesen Teil der Arbeit hier nicht ein. Nur die Mikrophotographie eines Tropfens geschmolzenen Kupfers, der ganz mit wohl ausgebilde-

¹⁾ Vergl. hierzu die Angaben von *Guntz* über das Barium. *Compt. Rend.* T. 133. 1901. p. 872.

ten, orientierten Oktaedern besetzt ist, will ich vorlegen. — Es war das die erste Mikrophotographie, die aufgenommen wurde, und ist leider übersehen worden, die Vergrößerung zu bestimmen. —

Der Zweck der Destillation ist, wie bekannt, Reinigung; sie ist allen chemischen Methoden, die stets auf Wechselwirkung von mehreren Stoffen beruhen müssen, aus dem Grunde überlegen, weil der Stoff für sich allein bleibt. Das Ideal der Reinigung durch Destillation ist Schneefall, weil da das destillierte Wasser fest wird, ohne mit einer Gefäßwandung in Berührung zu kommen, und etwa gelöste Gase ausfrieren. Ersteres ist bei der Destillation im Vakuum natürlich nicht ausführbar, das letztere wird jedoch durch das Vakuum auch erreicht; und das ist nicht unwichtig. Ich erinnere nur an die Aufnahme von *Sauerstoff* durch geschmolzenes *Kupfer*.

Die Destillation im Vakuum wirkt durchgreifender als die unter gewöhnlichem Druck, nicht etwa weil bei Druckabnahme die Siedetemperaturabstände immer wüchsen, wie man früher annahm, — dass dies nicht der Fall, habe ich genugsam nachgewiesen, — sondern, weil bei vermindertem Druck und verminderter Temperatur in einer Mehrzahl von Fällen die Lösungsfähigkeit der Stoffe abnimmt. Dass das in allen Fällen, für alle Temperaturen und alle Drucke gilt, behaupte ich nicht.

Dass auch die hochsiedenden Metalle auf diese Weise gereinigt werden, habe ich an drastischen Beispielen schon früher nachgewiesen. So habe ich Ihnen s. Z. eine Nickelmünze vorgewiesen, aus der ich das Kupfer herausfraktioniert hatte. Dabei ist mir damals ein Irrtum mit unterlaufen, auf den Herr Prof. *K. A. Hofmann* in *München* mich aufmerksam zu machen jüngst die Güte hatte, und den ich hier pflichtgemäss berichtigen will.

Der Gedanke, eine Nickelmünze zu destillieren ging von meinem damaligen Assistenten, *Dr. Eduard Thon*, aus, der mir auch die Zusammensetzung 75 % Ni und 25 % Cu angab. Ich muss offen gestehen, dass mir die Zusammensetzung nicht bekannt war, mir die angegebene aber ganz plausibel erschien. Das Destillationsergebnis des 4 gr schweren 10-Pfennigstückes, mit 0,95 gr Verlust an Kupfer, das sich als eine dichte, prachtvoll leuchtende, krystallinische rote Haut angesetzt hatte, schien diese Angabe auch zu bestätigen.

Nun ist aber die Zusammensetzung der Reichsmünzen, wie mir Herr Prof. *Hofmann* schreibt, 74 % Cu, 24,5 % Ni, 0,5 % Fe, Zn u. s. w. — Wohl habe ich also aus der Münze Kupfer herausfraktioniert, keineswegs aber, wie ich nach der falschen Angabe meines Assistenten annahm, *das* Kupfer fast quantitativ. Erfreulicherweise besitze ich den Nickelregulus noch, und werde ich versuchen, noch das übrige Kupfer herauszudestillieren, um festzustellen, ob ich rein zufällig nach dem Abtreiben von 25 % Kupfer aufhörte, oder ob etwa das noch restierende schwerer nur fortgeht; denn dass auch Nickel bereits begonnen hat sich zu verflüchtigen, zeigte ein silberglänzender Beschlag unterhalb des Kupfers.¹⁾

Kennzeichen der Reinigung ist vollkommene Einheitlichkeit des Beschlages im Destillierrohr. Bei unreinen Metallen zeigen sich stets deutlich gesonderte, auch durch die Farbe unterschiedene Schichten; auch äusserst geringe Verunreinigungen verraten sich so.

¹⁾ Der Versuch wurde seither ausgeführt und ergab, dass nur eine zufällige Unterbrechung der Destillation stattgefunden hatte. Bei der zweiten Operation konnten noch weiter 0,96 gr Cu abgetrieben werden, und würde der Rest Kupfer ohne Zweifel gleich glatt bei einer dritten Destillation übergehen.

Neben diesem mehr rohen Hilfsmittel ist das beste Prüfungsmittel das Spektrum. *Das* Metall wird als völlig rein anzusehen sein, dessen Spektren vor und nach der Destillation völlig koinzidieren. Dass bei den von uns untersuchten Metallen dieser Idealzustand bereits erreicht sei, wage ich nicht zu behaupten. Für unsere Messungen waren verhältnismässig zu bedeutende Mengen nötig, um diese beliebig oft destillieren zu können. Wir liessen uns also, vom reinsten Metall ausgehend, an zwei, zuweilen drei Destillationen genügen, als Kriterium der Reinheit die erwähnte Einheitlichkeit des Beschlages benützend. Zudem waren die geringfügigen verbleibenden Verunreinigungen für die von uns zunächst zu bestimmenden physikalischen Konstanten wohl belanglos.

Der grossen Güte der Herren *Eder* und *Valenta* in *Wien* verdanke ich eine photographische Aufnahme des Tellur-Spektrums. Ausgangsmaterial war sogenanntes reinstes Tellur von Kahlbaum (Berlin).¹⁾ Nach einmaliger Destillation waren 25 Linien, nach der zweiten weitere 21 Linien, im ganzen also deren 46, ausgeschaltet. Es ist deutlich ersichtlich, wie zuerst die stärkeren, von gröberen Verunreinigungen herrührenden Linien verschwinden, oder abgeschwächt werden, während durch die zweite Destillation auch die geringfügigeren Verunreinigungen und feineren Linien betroffen werden. Andere Linien werden nur abgeschwächt, bleiben aber auch in der letzten Fraktion noch sichtbar. Aus dem früher, wie dem eben hier Gesagten geht also hervor, dass unsere Metalle wohl den Titel „sehr rein“, aber noch nicht den „absolut rein“ verdienen.

¹⁾ Über die Reinheit des Tellur Kahlbaum vergl. *Köllner*, Das reine Tellur, Habilitationsschrift. Halle 1901. S. 30.

Für die so gereinigten Metalle sollten nun als erste physikalische Konstanten die Dichten und die spezifischen Wärmen bestimmt werden. Dabei ergab sich dann leider, dass, um zu einigermaßen verlässlichen Zahlen zu gelangen, sehr viel erheblichere Mengen Metall angewendet, also auch destilliert werden mussten, als ursprünglich vorausgesetzt war. Denn für Gold z. B. influiert eine Gewichts-differenz des verdrängten Wassers um nur 0,0001 gr, bei Anwendung von 1,5 gr Metall, die Dichte um zwei Einheiten in der zweiten, bei 5 gr Metall immer noch um acht Einheiten in der dritten Dezimale.

Helfen konnte da zweierlei, schwerere Flüssigkeiten statt des verdrängten Wassers, oder mehr Metall anzuwenden.

Ich übergehe wieder alle Einzelheiten über schwere Flüssigkeiten, von denen wir mehr als ein Dutzend, bis zum spezifischen Gewicht 3,5 (Thalliumäthylat), dargestellt haben — die auch optisch untersucht wurden, — sie haben sich für unsere Zwecke alle nicht bewährt. Wir kehrten also zum Wasser zurück, das aber involvierte die Anwendung grösserer Metallmengen. Wiederum nach Versuchen in allen Richtungen entschlossen wir uns zur Bestimmung im Pyknometer. Damit war aber eine Grenze für die anzuwendenden Metallmassen durch die zulässige Grösse der Pyknometer, bedingt durch die mögliche Beanspruchung der Wage, gegeben; es resultierte, dass Massen von rund 1,5 cm³, der handlicheren Form wegen, zu Cylindern von 45^{mm} Höhe und 6^{mm} Durchmesser, im Vakuum geschmolzen, anzuwenden seien. Das entspricht etwa 18 gr Blei, 16 gr Silber, die noch mindestens zweimal zu destillieren waren!

Auch das Schmelzen im Vakuum bot mancherlei Schwierigkeiten. Antimon, mit dem Schmelzpunkt 430°,

schmolz, trotz stundenlanger Erwärmung im Luftbad von 650 bis 660° C., nicht, und konnte erst bei direkter Erwärmung mit der Flamme eines grossen Teklu-Brenners, die eine Temperatur von etwa 1000° C. giebt, geschmolzen werden. Wismut dagegen, mit dem Schmelzpunkte 270° C., schmolz vollständig im Luftbade von 280—300° C. So war einmal zu befürchten, dass ein Teil des Metalles fortsublimiere, das andere Mal, dass ein Teil noch nicht geschmolzen sei. Auch hier gaben die X-Strahlen erwünschte Auskunft.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmen, um das kürzere Kapitel vorweg zu nehmen, erfolgte im Eiskalorimeter. Um die Frage zu entscheiden, ob das *Bunsen'sche*, oder die *Schuller-Wartha'sche* Modifikation empfehlenswerter sei, wurden die Bestimmungen in beiden Apparaten gleichzeitig vorgenommen, und zwar mit der Vorsicht, dass bei dem *Bunsen*-Kalorimeter das ganze Zeigerrohr in Eis gekühlt und stets möglichst an derselben Stelle der Skala abgelesen wurde. Da aber eine Teilung auf Glas nicht wohl weiter als bis auf einen Millimeter ausgeführt werden kann, wurde noch ein Vernier aus Celluloid, der in 0,25 mm geteilt war, zu Hilfe genommen, und mit der Lupe abgelesen. Koincidenz der ganzen Teilstriche schützte vor Parallaxe. Die so gesteigerte Genauigkeit der Ablesung am Zeigerrohr macht beide Apparate völlig gleichwertig, und empfiehlt damit, da alle Wägungen fortfallen, den so montierten *Bunsen'schen* Apparat, als den weniger umständlichen.

Auf die Methode der Erwärmung, genauen Temperaturbestimmung, und die Art der Einführung der Metalle in die Kalorimeter, gehe ich wieder nicht ein; nur das soll bemerkt werden, dass die Resultate innerhalb der gleichen Grenzen schwankten, wie dies in der

schönen Arbeit von *U. Behn* der Fall war, der mehr als 10mal so grosse Mengen, stets etwa 18 cm^3 , anwandte.

Wie vorauszusehen, ergaben unsere Beobachtungen der spezifischen Wärmen an den destillierten Metallen eine nennenswerte Abweichung von den früheren Bestimmungen nicht, es ist deshalb nicht nötig, an dieser Stelle hier, Zahlen zu geben. —

Schon vor 18 Jahren, 1883, habe ich ein modifiziertes Flaschenpyknometer beschrieben, bei dem der Hauptmangel aller solcher Instrumente, der Fehler durch die Verdampfung, so gut wie ganz behoben wird. Das Instrument hat sich, soviel ich weiss, gar nicht eingeführt, und doch hat es sich auch bei diesen Untersuchungen wieder vortrefflich bewährt, und zwar derart, dass in demselben die Dichten der Metalle bei in Summa 101 Einzelbestimmungen im Mittel bis auf 0,0016 für jedes besondere Individuum übereinstimmend gefunden werden konnten, das ist hart an der Grenze des unter den gewöhnlichen Umständen überhaupt erreichbaren Grades der Genauigkeit, die massgebenden Ortes (*Bureau international des Poids et Mesures*) auf etwa 0,001 geschätzt wurde.

Im ganzen scheint das spezifische Gewicht eine so abgegriffene Grösse, die, von neuem zu bestimmen, kaum ein wesentliches Interesse beanspruchen dürfte. Diese Ansicht ist aber grundfalsch.

Hier ein Beispiel. Wir kennen z. B. die Dichte von gegossenem, gehämmertem, gezogenem und elektrolytischem Kupfer. Nach den Angaben schwanken dieselben zwischen 8,30 und 8,96, also um 0,66, oder rund 8 Prozent des Wertes.

Welches ist nun da das spezifische Gewicht des chemischen Elementes Kupfer, dem doch ein ganz bestimmtes, einziges und unwandelbares Gewicht zukom-

men muss? Das wissen wir nicht. Ein eingehendes Studium war also nach der Richtung erwünscht und geboten.

Als Ausgangsmaterial für die Kupferdestillation diente uns norwegisches Røroskupfer, das 99,92 Prozent reines Kupfer enthält. Aus einem kleinen Block dieses Kupfers von etwa 40 mm Breite, 50 mm Höhe und 70 mm Länge, von dem reichlich ein Drittel schon anderweitig verwandt war, wurden 4 Stäbchen in den gedachten Dimensionen abgedreht, und die Dichte bestimmt. Es wurden gefunden:

$$\text{Cu}_1 = 8,4412$$

$$\text{Cu}_2 = 8,6926$$

$$\text{Cu}_3 = \text{später bestimmt.}$$

$$\text{Cu}_4 = 8,4297$$

Bei einer Genauigkeit der Bestimmung, die hier etwa 0,001 beträgt, weichen also die Werte um rund drei Einheiten in der ersten Dezimale, oder 3,5 Prozent des Wertes ab, und das bei einem so kleinen Block, der aus so reinem Material besteht. — Daraus erhellt, dass das, was wir als spezifisches Gewicht **bestimmen**, eine sehr viel individuellere Grösse ist, als im allgemeinen angenommen wird.

Sehen wir von etwa aufgenommenem Sauerstoff ab, der bei einem so kleinen Block wohl gleichmässig verteilt sein dürfte, so erklärt sich die Differenz wohl, um es mit einem Wort auszudrücken: aus *Gussfehlern*, die, ob ganz oder nur zum Teil, bleibt zu beobachten, durch Pressung des Metalls werden behoben werden können.

Rationelles Pressen, rationell, weil ich genau weiss, mit welchem Druck, ist wohl nur in Flüssigkeiten ausführbar, in denen der zu pressende Körper — hier das Metall — von allen Seiten gleichmässig, nach keiner Seite ausweichen könnend, in sich selbst hineingepresst wird.

Ich übergehe wieder alle Vorversuche. Gepresst wurde in Rizinusöl, der denkbar zähesten Flüssigkeit. Um die Metalle vor dem Eindringen des Öls zu schützen, wurden dieselben in Papier eingeschlagen und in Gummi eingebunden. Das hat sich voll bewährt. Vorgenommen wurde die Pressung in einem Cylinder aus bestem Werkzeugstahl von rund 300 mm Höhe, 150 mm Durchmesser, 65 mm Wandstärke, in den ohne jede Dichtung ein glasharter Stahlstempel, vom Durchmesser 20,65 mm, genau passte. Das ergibt für die Stempelbasis $3,35 \text{ cm}^2$, so dass derselbe pro Atmosphäre auszuübenden Drucks mit 3,35 kg belastet werden musste. Ausgeführt wurden die Pressungen in der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt am Polytechnikum zu *Zürich*, mit der grossen Presse, die einen Druck bis zu 150,000 kg pro Quadratcentimeter zu geben gestattet.

Begonnen habe ich mit einem Druck von 4000 Atmosphären, dem ich 15 Minuten gab, und bin dann schrittweise aufgestiegen bis auf 10,000 Atmosphären bei elfstündiger Dauer, und weiter zu 20,000 Atmosphären bei einstündiger Dauer der Pressung; d. h. zuletzt ruhte auf jedem Stäbchen eine Belastung von 180,000 kg, was dem Gewicht von 18 Eisenbahn-Wagenladungen entspricht.

Es sind dies für solche Flüssigkeitspressungen ganz ungewöhnlich hohe Werte. Bei dem *Huber'schen* Pressverfahren zum Kaltformen hohler Metallkörper z. B. wird nur 1 Minute, und nur auf 7000 Atmosphären, gepresst; auch Professor *W. Spring* in *Lüttich* presst im allgemeinen auf 7000 Atmosphäre, doch hat er auch höhere Drucke angewandt und dieselben beträchtlich längere Zeit als ich wirken gelassen. Herr *Spring* presst in Formen und nicht in Flüssigkeiten. Ob das wirklich ganz das gleiche ist, erscheint doch noch fraglich.

Nach diesen Pressungen zeigten sich die Metallstäbchen wesentlich verändert. Der Glanz, die Politur, alle Stäbchen waren vorher trocken poliert, war vernichtet, und statt dessen die Oberfläche mit Narben, Poren, ja tiefen Löchern dicht besetzt. Sie waren abgeplattet, verbogen, gekrümmt, bald waren sie länger geworden, z. B. war das destillierte Silber nach elfstündiger Pressung auf 10,000 Atmosphären um 1,8 mm gewachsen, bald verkürzt, das gleiche Silber war nach der Pressung auf 20,000 Atmosphären in seiner Länge um 2,7 mm zurückgegangen, bald waren sie dicker geworden, so ging z. B. das destillierte Kupfer nicht mehr durch den Hals des Pyknometers, u. s. w. Mit einem Wort, die Metalle werden unter diesen Drucken plastisch. Für das Plastischwerden der Metalle giebt ein schönes Beispiel das von *Spring* ausgeführte Zusammenschmelzen von Bleipulver unter Druck ohne Anwendung von Wärme.

Für die so gepressten Metalle wurden nun die gleichen Konstanten festgelegt. Neben den spezifischen Gewichten auch die spezifischen Wärmen.

Es ist nicht gerade viel, was sich aus den weit über 100 Bestimmungen der spezifischen Wärme ableiten liess; etwa das folgende: Bei dem gleichen Stoff nimmt mit wachsendem Druck, dem er ausgesetzt wird, die spezifische Wärme ab, aber der Wert dieser Abnahme liegt, bei der für uns erreichbaren Genauigkeit, so hart an der Fehlergrenze, dass er sich mehr empfinden, als mit Zahlen belegen lässt.

Und auch das gilt nur für einzelne Stoffe, bei andern liess sich eine Abnahme überhaupt nicht mehr nachweisen, ja es kamen auch Bestimmungen vor, die eine Zunahme aufwiesen; das alles aber in so geringem Masse, dass dieselben nach keiner Richtung als

von ausschlaggebender Bedeutung angesehen werden dürfen.

Dabei ist jedoch zu bemerken, dass wir Wärmemessungen nur an den bis 10,000 Atmosphären gepressten Metallen, nicht mehr an den höher gepressten vornehmen konnten. Im Sommer versagen die Eiskalorimeter.

Und nun zu den spezifischen Gewichten. Dieselben ergaben folgendes:

Ich gebe wiederum nur eine kleine Auslese der bestimmten Werte, (Tabelle 1) und beginne wieder mit der Betrachtung der Røroskupfer.

Tabelle I.

	I	II	Δ I—II	III	IV	Mittlerer Fehler = 0,0016			
	Vor der Pressung	11. Std. auf 10,000 Atm.		1. Std. auf 12,000 Atm.	1. Std. auf 20,000 Atm.	Δ I—III	Δ I—IV	Δ II—III	Δ II—IV
Cu ₁	8,4412	8,8962	+0,4550		8,9115		+0,4703		+0,0153
Cu ₂	8,6926	8,9122	+0,2196	8,9101		+0,2175		—0,0021	
Cu ₃		8,8693		8,8739				+0,0046	
Cu ₄	8,4297	8,9088	+0,4791		8,9121		+0,4824		+0,0033

Die Dichten nehmen zu. Je geringer die Dichte des ursprünglichen Kupfercylinders ist, um so mehr wächst sie bei gleichem Druck unter der Pressung.

Cu₄, ursprünglich leichter als Cu₁, übertrifft nach elfstündiger Pressung auf 10,000 Atmosphären¹⁾ das-

¹⁾ Die Höhe und Zeitdauer der Pressung sind nur in Mittel- und Endwerten angegeben. Einzelne der Metalle sind dazwischen noch kürzere Zeit auf niedere Drucke gepresst worden. Um die Übersichtlichkeit der Tabelle nicht zu stören, wurde das hier nicht besonders aufgeführt.

selbe an Dichte, und zwar um 0,012, also weit oberhalb der Fehlergrenze, die im Mittel 0,0016 beträgt. Bei weiterem Pressen bis zu 20,000 Atmosphären nimmt das nun dichter gewordene Cu_4 weniger zu. Die Differenzen zwischen beiden Kupfern, die ursprünglich 0,0115 betrug, steigt, dabei den Sinn wechselnd, auf 0,0126, um nach weiterer Pressung bis auf 20,000 Atmosphären auf 0,0006, also bis erheblich unter die Fehlergrenze zu sinken.

Bis auf Cu_3 , welches voraussichtlich ursprünglich das, leider nicht bestimmte, niederste spezifische Gewicht gehabt haben dürfte, und das der Hochpressung auf 20,000 Atmosphären so wenig wie Cu_2 bisher ausgesetzt wurde, sind die erst im Mittel um 0,2629 abweichenden Werte der Dichten für die 3 verschiedenen Kupfer Cu_1 Cu_2 Cu_4 nun bis auf die dritte Dezimale übereinstimmend gefunden worden, und weichen erst in der vierten Dezimale um 7 Einheiten im Mittel ab. Da aber die aus den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern resultierende mittlere Abweichung 16 Einheiten in der vierten beträgt, so sind die Dichten der 3 Kupfer übereinstimmend auf 8,912, nach dem Pressen, gefunden worden.

Aufmerksam sei hierbei jedoch ausdrücklich darauf gemacht, dass bei Pressung über 10,000 Atmosphären, bis 12,000 Atmosphären, das sonst spezifisch schwerste Cu_2 , einen kleinen Rückschlag um 0,0021 zeigt und damit unter die Dichten der beiden Kupfer Cu_1 und Cu_4 nach den Pressungen auf 20,000 Atmosphären sinkt. Das würde selbstverständlich als ein Beobachtungsfehler angesehen werden müssen, wenn sich nicht analoges bei den destillierten Metallen zeigen würde.

Denn betrachten wir nun diese, so zeigt sich folgendes eigentümliche Bild.

Tabelle II. ¹⁾

	I	II		III	IV	Mittlerer Fehler = 0,0016			
	Vor der Pressung	II. Std. auf 10,000 Atm.	Δ I—II	1. Std. auf 12,000 Atm.	1. Std. auf 20,000 Atm.	Δ I—III	Δ I—IV	Δ II—III	Δ II—IV
Pb.	11,3414	11,3457	+0,0043	11,3298		—0,0116		—0,0159	
Cd.	8,6482	8,6477	—0,0005	8,6390		—0,0092		—0,0087	
Cu.	8,9326	8,9377	+0,0051		8,9317		—0,0009		—0,0060
Zn.	6,9225	7,1272	+0,2047						
Sb.	6,6178	6,6909	+0,0731						
An.	18,8858	19,2653	+0,3795	19,2646		+0,3788		—0,0007	
Ag.	10,4923	10,5034	+0,0111		10,4993		+0,0070		—0,0041

Bis zum Druck von 10,000 Atmosphären zeigen alle hier wiedergegebenen Zahlen, mit Ausnahme der für das Cadmium,²⁾ dass die spezifischen Gewichte mit den Drucken zunehmen, wie das ja zu erwarten war, aber setzen wir die Pressung fort, so zeigt es sich, dass diese Grössen mit steigenden Drucken sinken, und zwar ohne Ausnahme für alle Metalle, die höheren Pressungen ausgesetzt wurden.

Damit kann natürlich nicht gesagt sein sollen, dass die Dichten immer bis 10,000 Atmosphäre wachsen um dann abzunehmen, sondern die Zahlen zeigen nur, dass bis zu diesem Druck für keines der untersuchten Metalle, mit der genannten Ausnahme, die aber ganz innerhalb der Fehlergrenze liegt, ein Rückgang der Dichte bis unter den ursprünglichen Wert sich hat nachweisen lassen.

¹⁾ Von Höhe und Zeitdauer der Pressungen gilt das bei Tabelle 1 gesagte.

²⁾ Bei der ersten Veröffentlichung hatte sich beim Cd. ein Irrtum eingeschlichen, indem 8,6462 für 8,6482 gesetzt war.

Aber wie beim Gold und Silber dieser Rückgang unter den ursprünglichen Wert bei den angewandten Drucken überhaupt nicht eintritt, wohl aber ein Sinken bis unter die bei 10,000 Atmosphären Druck erreichte Höhe, so ist es möglich, dass die Dichten der Metalle beim Pressen bis zu einem Maximalwert steigen, der bei 10,000 Atmosphären schon wieder im Rückgang begriffen ist. Ähnliches konnte in der That auch beobachtet werden. Für Cadmium z. B. ergab das allerdings etwas unsichre Mittel aus 2 Bestimmungen nach der Pressung auf 5,000 Atm. die Dichte zu 8,6582. So dass für dies Metall gefunden wurde:

- 1) Vor der Pressung 8,6482,
- 2) Nach der Pressung auf 5,000 Atm. 8,6582, Zunahme gegen 1) = 0,0100
- 3) Nach der Pressung auf 10,000 Atm. 8,6477, Abnahme gegen 2) = 0,0105
- 4) Nach der Pressung auf 12,000 Atm. 8,6390, Abnahme gegen 2) = 0,0192

Die beobachteten Thatfachen sind ausserordentlich merkwürdig, sie sind es in so hohem Masse, dass es zunächst Pflicht ist, nach Fehlerquellen, die sie veranlasst haben könnten, zu suchen.

Eine solche bietet sich in der That dar. Es ist möglich, dass die Luft, die die Metallcylinder trotz der Gummimäntel immer umgiebt, bei sehr hohen Drucken in die Poren der Metalle hineingepresst wird und bei der Dichtebestimmung dann einen Auftrieb veranlasst, der das spezifische Gewicht scheinbar herabsetzt. Dass ein solches Einpressen von Luft wirklich statt hat, konnte aus der ungewöhnlich grossen Menge von Luftblasen, die sich beim Auspumpen der Metallcylinder im Pyknometer unter Wasser nach den Hochpressungen entwickelten, nachgewiesen werden.

Deshalb wurden die hochgepressten Metalle vor der Bestimmung erst eine Stunde hindurch im tiefen Vakuum auf 100° erhitzt. Wie sich beim Behandeln

in dem Pyknometer zeigte, wurde dabei in der That alle Luft ausgetrieben. Diese etwaige Fehlerquelle war also ausgeschieden, dagegen konnte bei diesem Verfahren eine bleibende Dehnung der Metallcylinder stattfinden, die ebenfalls erniedrigend auf die Dichte wirkte, obgleich nicht recht einzusehen ist, warum sie unterhalb der ursprünglichen sinken sollte, da die Metalle vorher im luftleeren Raum von ihrem Erstarrungspunkte an abgekühlt waren.

Möglich wäre als Fehlerquelle noch die beim Behandeln in Wasser, und durch etwa zwölfstündiges Stehenlassen darin, unvermeidliche Oxydation. Um deren Grösse kennen zu lernen, wurde die Dichte des, die Oxydhaut am deutlichsten zeigenden, Bleies bestimmt. Es wurde gefunden die Dichte des Pb:

abgedreht und frisch poliert	= 11,3307
vorher mit Oxydhaut	= 11,3296
	0,0009

ein Wert der also innerhalb der Fehlergrenze liegt, während die beobachteten Rückgänge mit *einer* Ausnahme diese weit überschreiten.

Der möglichen Fehler bin ich mir also, wie hier gezeigt, völlig bewusst.

Gegen diese Erklärung der Abnahme aus möglichen Fehlerquellen sprechen, dass nur die destillierten Metalle und dazu das dichteste Kupfer, das nicht einmal auf den höchsten Druck noch gepresst war, diese Erscheinung zeigen, während doch die weniger dichten Røros Kupfer für etwa einzupressende Luft empfänglichere Objekte hätten sein sollen. Weiter spricht dagegen, dass die gleiche, sagen wir — Unregelmässigkeit, — sich auch an Zahlen andrer Forscher findet. Aber, und das muss der Wahrheit gemäss denn doch hier betont werden,

ist bisher diese — Unregelmässigkeit — von niemandem beachtet, oder doch von niemandem auch nur mit einem Wort darauf hingewiesen worden. Und das ist ganz natürlich, da es sich bisher ausschliesslich um Einzelfälle, nicht aber um eine, wie von mir bei den destillierten Metallen nachgewiesen ist, durchgehende Erscheinungsreihe, gehandelt hat, und nur ein Mal ist bisher ein Rückgang der Dichte bis unter die ursprünglich vor der Pressung gefundene, beobachtet worden.

Marchand und *Scheerer* z. B. geben 1842 an für die Dichte des Kupfers:

Durch starken Druck gepresstes	= 8,931
Krystallinisches Kupfer	= 8,940
Geschmolzenes Kupfer	= 8,921
Kupferdraht	= 8,949
Kupferdraht gehämmert	= 8,951
Gewalztes Blech gehämmert	= 8,952

Es ist also auch hier das gepresste, mit Ausnahme des gegossenen, von allen das leichteste Kupfer. Die gleichen Forscher geben das spezifische Gewicht des reinen Wismuth zu 9,799 bei 19° an. Für das rohe Metall fanden sie 9,783, nach dem Pressen auf 100,000 Pfund war es auf 9,779, nach erneutem Pressen auf 150,000 Pfund auf 9,655 zurückgegangen. (*Erdmann Journ. prakt. Chemie* Bd. 27, 1842, S. 209.)

Nicht ganz das gleiche wie von mir, doch ähnliches wurde z. B. auch 1846 von *Heinrich Rose*, der seine Metalle einfach prägte, festgelegt. Dann neuerdings ganz in derselben Weise von *W. Spring* in *Lüttich*, derselbe fand bei der Pressung von Blei das spezifische Gewicht desselben um 0,009, allerdings bei etwas höherer Temperatur, zurückgegangen. Derselbe Forscher fand für Kadmium keine Änderung, für Zink einen

Rückgang um 0,003, doch bleiben seine Dichten immer höher als die des Ausgangsmaterials, während sie dasselbe bei mir unterbieten. *Spring* hat also damals, 1883, bei 2 unter 5 Fällen einen Rückgang beobachtet. Gepresst wurde von *Spring* in Formen auf 20,000 Atmosphären. Ob dabei der ganze Druck zur Geltung kommt, bleibt immerhin noch zu untersuchen. Wie mir Herr *Spring* bei einem Besuch in *Lüttich*, den ich, grad um den hervorragenden Forscher mit meinen Beobachtungen bekannt, und ihn auf die Übereinstimmung mit seinen alten Feststellungen aus dem Jahre 1883 aufmerksam zu machen, nach der Versammlung in Hamburg, wo ich zuerst über diese Arbeiten referierte, ausführte, persönlich mitteilte, hat er folgenden Versuch gemacht. In einer Form, die am Boden ein feines Löchlein hatte, presste er Wismuth auf 7000 Atmosphären, dabei wurde natürlich ein feiner Faden Wismuths durch die untere Öffnung herausgepresst. Das Wismuth, das sonst ausserordentlich spröde ist und ausgezeichnete Spaltbarkeit zeigt, ist in dieser Fadenform biegsam wie Blei, das spezifische Gewicht war geringer als das des gepressten, nicht ausgeflossenen Metalles. Schlang man den Wismuthfaden zu einem Knoten, so gab es an dieser Stelle eine Wärmetönung, und das Wismuth nahm dort wieder die spaltbare Natur an.

Seit meinem Besuch hat nun Herr *Spring*, wie er mir am 19. November schrieb, die Versuche wieder aufgenommen und meine Beobachtungen am Silber und am Kadmium wie unsre am Blei, bestätigt gefunden, und am Zinn das gleiche Verhalten beobachtet. Ich wiederhole, dass nach der von Herrn *Spring* gewählten Anordnung des Versuches, das Einpressen von Luft, ausgeschlossen ist.

So weit das Thatsächliche.

Nun einen Versuch der Erklärung dafür, dass, bei erhöhtem Druck, von einer bestimmten Grenze an, die spezifischen Gewichte der Metalle — das müsste übrigens dann endlich für alle festen Stoffe gelten — abnehmen sollen.

Nach *Maxwell* folgen die Atome dem allgemeinen kosmischen Anziehungsgesetz. Sie ziehen sich, Entfernungen vorausgesetzt, die sich zu ihrer Masse unendlich gross verhalten, direkt proportional der Masse, umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung an. Bei grösserer Annäherung findet zwar zunächst noch Anziehung nach unbekannten Gesetzen, dann aber Abstossung statt. Beweis: z. B. Sprengwirkung durch Eis. —

In unserm Falle würde anzunehmen sein, dass bei den Hochpressungen die Atome so nahe aneinander gerückt werden, wofür auch die von mir beobachtete Plastizität in sich spricht, dass die Grenze von Anziehung und Abstossung überschritten wurde und damit die Repulsivkraft in Aktion getreten sei.

Da die spezifischen Gewichte unter den ursprünglichen Wert gesunken sind, wäre anzunehmen, dass die Repulsivkraft über die äusserste noch mögliche Annäherung der Atome hinaus gewirkt habe. Diese Annahme involviert die Voraussetzung, dass die Grösse der Abstossung proportional ist der Grösse der Annäherung, was, wie mir scheint, durchaus zulässig ist. Bestätigt würde diese Annahme werden, wenn das durch Hochpressung verminderte spezifische Gewicht durch gelinde Pressung wieder erhöht, auf das Maximum gesteigert und endlich, durch erneute Hochpressung, wieder vermindert werden könnte.

Damit ist der Weg für die Fortsetzung der Untersuchung genau vorgeschrieben. Es muss jedoch betont

werden, dass auch die Möglichkeit eines erreichten stationären Zustandes, so etwas wie eine Polymerisation, nicht völlig ausgeschlossen ist, und somit auch ein Fehlschlagen der Versuche in angedeuteter Richtung nicht ohne weiteres als beweisend gegen den vorgetragenen Versuch einer Erklärung angesehen werden darf.

Auch die geringe Änderung der spezifischen Wärme, und das Ausbleiben der erhofften Abnahme bei gesteigerter Pressung, wie wir es beobachten konnten, erscheint nun in neuem Licht, auch sie könnte ihre Erklärung in der Annahme finden, dass die Hochpressungen eine Abstossung der Atome, somit eine Lockerung der Materie zur Folge hatten.

Meiner beiden Arbeitsgenossen, des Herrn *Dr. Karl Roth*, mit dem ich in täglicher Gemeinschaft wirkte, und des Herrn *Dr. Philipp Siedler*, der die über-grosse Mehrzahl der Dichtebestimmungen ausführte, — die endgültigen Messungen mussten ja selbstredend den jüngern Kräften, denen der Dienst noch nicht die Zeit raubt, überlassen bleiben, — sei auch an dieser Stelle ausdrücklich und dankbar gedacht.

Basel, am 20. November 1901.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [15_1904](#)

Autor(en)/Author(s): Kahlbaum Georg Wilhelm August

Artikel/Article: [Über Metalldestillation und über destillierte Metalle 1-23](#)