

Über die chemische Einwirkung der Körper im festen Zustande.

Von

W. Spring.¹⁾

Schon vor einigen Jahren²⁾ habe ich mich durch eine ziemliche Anzahl von Versuchen davon überzeugt, dass feste Körper bei inniger Berührung unter dem Einflusse eines genügend starken Druckes die Fähigkeit erlangen, sich zu verbinden.

Indessen bilden sich die chemischen Verbindungen unter diesen Bedingungen nicht alle gleich gut. Die Körper, deren chemische Verbindung ein kleineres Volum besitzt als die Summe der Komponenten, reagieren mit viel grösserer Leichtigkeit. Es bildet sich z. B. bei der Kompression von Kupfer und Schwefel leicht Schwefelkupfer (Cu^2S); in diesem Falle findet eine solche Kondensation der Materie statt, dass 138 Volume $Cu^2 + S$ 100 Volume Cu^2S liefern.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Untersuchungen bin ich zur Beobachtung einer sonderbaren Thatsache geführt worden, welche zu beweisen scheint, dass die feste Materie in ihren Teilchen nicht so unverschiebbar ist als man gewöhnlich annimmt; sie besitzt in der That die Eigenschaft zu diffundieren, wie die Gase und Flüssigkeiten, aber mit einer unvergleichlich geringeren Geschwindigkeit. Wenn man Baryumsulfat und Natriumkarbonat, oder umgekehrt Baryumkarbonat und Natriumsulfat³⁾ komprimiert, so setzt die unter Druck eingeleitete Reaktion sich langsam auch ausserhalb des Kompressionscylinders fort und zwar viel schneller in der Wärme als in der Kälte. Der Druck spielt bei diesem Phänomen offenbar nur die Rolle, dass er den innigen Kontakt herstellt. Nachher findet etwas wie eine gegenseitige Durchdringung der Materie statt, deren Geschwindigkeit im höchsten Grade von der Temperatur abzuhängen scheint.

¹⁾ Deutsch von W. Nernst.

²⁾ Bulletin de l'Acad. roy. Belg. (2) 49. 1880.

³⁾ Société chimique de Paris 44, 166 und 46, 299.

In einer andern Arbeit¹⁾ habe ich durch das Studium der thermischen Phänomene von Blei- und Zinnlegierungen nachgewiesen, dass diese Körper sich langsam unterhalb ihres Schmelzpunktes zerlegen, um einfache mechanische Gemenge ihrer Bestandteile zu werden, und dass sie umgekehrt bei einer Temperatur von etwas über 150° ab auf Kosten des Gemisches ihrer Bestandteile sich bilden. Die Thatsache findet ihre Bestätigung darin, dass diese Legierungen während ihrer Abkühlung von ihrem Schmelzpunkt bis etwa 150° eine grössere Wärmemenge abgeben, als sich auf Grund der spezifischen Wärme von Blei und Zinn berechnen lässt. Es wird also in der festen Masse dieser Metalle beim Kontakt eine thatsächliche Molekulararbeit geleistet; es giebt etwas wie eine gegenseitige Diffusion der Metalle ineinander.

Ich habe mir vorgenommen, diese Schlüsse wegen ihrer Wichtigkeit für die Theorie der festen Materie durch neue Versuche zu prüfen; ich werde diesmal einige neue Thatsachen mitteilen, auf welche ich bei neuen Versuchen, deren Ausführung ziemlich lange, vielleicht einige Jahre, dauern wird, mich beziehen möchte.

1. Ich habe Kupferfeilicht mit gepulvertem Quecksilberchlorid gemischt, welches durch Sublimation vollständig getrocknet war, und habe das Gemisch in einer geschlossenen Röhre sich selbst überlassen, welche ich von Zeit zu Zeit umschüttelte, um neue Kontaktflächen zu erzeugen.

Es fand in der That zwischen beiden Stoffen eine Einwirkung statt, doch ging sie mit sehr grosser Langsamkeit vor sich. Heute nach einem Zeitraum von vier Jahren scheint sie beendet zu sein; sie hat mit einer Bildung von Kupferchlorür und Quecksilberchlorür abgeschlossen. Die Hälfte des im Sublimat enthaltenen Chlors ist also langsam in das Kupfer diffundiert. Man sieht, dass diese Reaktion bezüglich der Endprodukte von der des Kupfers auf Sublimatlösung, bei der, wenigstens anfänglich, Kupferchlorid und freies Quecksilber entsteht, verschieden ist.

2. Ich mischte durch vorheriges Schmelzen getrocknetes, feingepulvertes Kaliumnitrat mit Natriumacetat, welches ebenfalls gepulvert und von seinem Krystallwasser möglichst durch Schmelzen bei Rotglut befreit war. Die Mischung blieb in einem Exsikkator sich selbst überlassen.

Da die beiden angewendeten Salze (KNO_3 und CH^3CO^2Na) keineswegs hygroskopisch sind, wohl aber das Produkt ihrer Umsetzung in einem sehr hohen Grade, so versichert man sich, wenigstens qualitativ, leicht, ob eine Reaktion stattgefunden hat oder nicht. Es genügt, die Mischung

¹⁾ Bulletin de l'Acad. roy. de Belg. (3) 11. 1886.

538 W. Spring. Über die chemische Einwirkung d. Körper im festen Zustande an die freie Luft zu bringen; wenn sie deutlich feucht wird, so hat eine Einwirkung stattgefunden.

In der That habe ich das sehr gut konstatieren können. Nach viermonatlicher Aufbewahrung im Exsikkator war die Verbindung weit genug vorgeschritten, um eine zweifellos zerfliessliche Masse zu geben.

Ich habe mich sodann von dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit überzeugt. Zu diesem Zweck habe ich die frisch hergestellte Mischung im Wasserbade in einer geschlossenen Röhre, d. h. völlig vor Feuchtigkeit geschützt, erwärmt. Mein Erstaunen war gross, als ich nach etwa dreistündigem Erwärmen das ganze Pulver zu einer weissen Masse geschmolzen vorfand. Wenn man bedenkt, dass Natriumacetat bei 319° und Kaliumnitrat bei einer noch viel höheren Temperatur schmilzt, so wird man nicht an der Verbindung der beiden Körper zweifeln können. Es bleibt nur die Frage, ob sich wirklich eine doppelte Zerlegung im oben erwähnten Sinne oder eine molekulare Zusammenlagerung von der Natur einer Legierung gebildet hat, deren Schmelzpunkt ziemlich niedrig sein würde. Die erstere Hypothese scheint mir deshalb wahrscheinlicher, weil diese geschmolzene und abgekühlte Masse an der Luft eine Zerfliesslichkeit zeigte, welche kaum der des Kaliumacetats nachstand.

Diese vorläufigen Versuche lassen noch an Genauigkeit zu wünschen übrig; indessen scheinen sie mir für eine gegenseitige Einwirkung fester Körper auch unter gewöhnlichen Bedingungen deutlich genug zu sprechen, um mich zur Fortsetzung der Versuche in diesem Sinne zu veranlassen.

Ich habe vor, verschiedene Mischungen gepulverter und vollkommen trockener Substanzen in beständiger Umschüttelung zu erhalten und mich von dem Fortschritt der chemischen Einwirkung in immer längeren Zeiträumen zu überzeugen. Da die Dauer einer derartigen Arbeit sich unmöglich vorhersehen lässt, so sei es mir erlaubt, heute durch obige Zeilen mir die Bearbeitung dieser Fragen vorzubehalten.
