

Über einen Fall durch Druck bewirkter chemischer Zersetzung.

Von

W. Spring und J. H. van't Hoff.¹⁾

Bei Gelegenheit seiner Studien über chemische Dynamik²⁾ hat der eine von uns beobachtet, dass die Bildung des Kupfer-Calciumacetats aus den Bestandteilen von einer merklichen Volumvergrößerung begleitet ist; mit anderen Worten: das Volum von $(C^2H^3O^2)^4CaCu.8H^2O$ ist grösser als das von $(C^2H^3O^2)^2Ca.H^2O + (C^2H^3O^2)^2Cu.H^2O + 6H^2O$.

Nun existiert für die Umwandlung des Gemenges von Calciumacetat, von Kupferacetat und Wasser in das Doppelsalz ein Übergangspunkt in Bezug auf die Temperatur, d. h. das Doppelsalz existiert bei atmosphärischem Druck nur unterhalb etwa 75°, während oberhalb dieser Temperatur die beiden Acetate sich unter Freiwerden von drei Vierteln des Kristallwassers trennen. Dieser Umstand gestattet mit grosser Leichtigkeit den Zustand der Zersetzung festzustellen, weil das bei vollständiger Zersetzung freiwerdende Wasser genügt, um mit beiden Acetaten einen leichtflüssigen Brei zu bilden.

Andererseits ist durch Versuche, deren Zahl bereits ziemlich gross ist, gezeigt worden,³⁾ dass Stoffe, die unter Atmosphärendruck und unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Einwirkung auf einander sind, sich mehr oder weniger vollständig verbinden, wenn man sie in gemengtem Zustande einem Druck unterwirft, der ausreichend ist, um eine beträchtliche Verdichtung der Stoffe zu bewirken.

Bisher sind die Versuche nur an solchen Stoffen ausgeführt worden, welche bei ihrer Verbindung Produkte geben, deren Volum kleiner als das der Bestandteile ist.

Daher war es interessant, festzustellen, ob durch die Wirkung des Druckes nicht das Kupfer-Calciumacetat eine Zerlegung unterhalb des Übergangspunktes erfahren würde. Falls dies eintrat, durfte die Erscheinung der von Mousson bei 0° durch blossen Druck bewirkten Ver-

¹⁾ Nach dem Manuskript übersetzt vom Herausgeber W. O. ²⁾ J. H. van't Hoff, Berl. Ber. 19, 2142. 1886. ³⁾ W. Spring, Bull. de l'Ac. de Belgique (2) 1880—1886; Berl. Ber. 15, 595; Bull. soc. chim. 1883—1886.

flüssigung des Eises an die Seite gestellt werden. Denn auch in diesem Falle haben sich die Molekeln des Stoffes so angeordnet, dass sie den Aggregatzustand annehmen, welcher dem erzwungenen Volum entspricht.

Unsere Versuche ergaben folgende Ergebnisse:

1. Das Kupfer-Calciumacetat wurde im feingepulverten Zustande einem Drucke von 6000 Atm. bei einer Temperatur von 16° während einiger Augenblicke ausgesetzt. Unter diesen Umständen haben wir nur beobachtet, dass das Pulver zu einer krystallinischen Masse vom Aussehen des Marmors gestand, ohne dass eine Zersetzung sichtbar war. Indessen legte die Leichtigkeit, mit welcher die Körnchen des gepulverten Salzes sich vereinigt hatten, die Vermutung nahe, dass möglicherweise die Zerlegung des Doppelsalzes nur an der Oberfläche stattgefunden hatte, und dass dasselbe sich alsbald zurückbildete, sowie der Druck aufhörte. Ohnedies ist in der Regelation des Eises ein ähnlicher Fall bekannt.

Es ist klar, dass unter höherem Druck oder bei höherer Temperatur als 16° , die aber immer noch unterhalb des Übergangspunktes blieb, man deutlichere Erscheinungen erwarten könnte. Da die Steigerung des Druckes unbequem war, weil der Compressionsapparat darunter litt, haben wir die Temperatur gesteigert.

2. Wir benutzten eine Schraubenpresse (beschrieben im Bull. de l'Ac. de Belgique, 49, 344), welche eine Kompression bei beliebig höherer Temperatur gestattet.

Bei 40° war das Ergebnis schon unzweifelhaft: das Salz war zu drei Vierteln verflüssigt und entwich durch die Spalten des Kompressionsgefässes. Nach dem Öffnen des Apparates war die Masse wieder fest geworden; sie besass aber ein besonders interessantes Aussehen. Die ganze Oberfläche des Kompressionsgefässes, welche mit dem Salz in Berührung gekommen war, hatte sich mit einer Schicht von Kupfer bekleidet. Dies beweist unzweideutig wie wir meinen, dass das Salz sich verflüssigt hatte, namentlich da beim Versuch Nr. 1 nichts derartiges beobachtet worden war.

Kupferteile fanden sich auch innerhalb des Salzes; wir konnten sogar ein Kupferhäutchen von der Stärke eines Papierblattes ablösen. Ausserdem besass das Salz, welches nach dem Aufhören des Druckes wieder fest geworden war, nicht mehr die schöne blaue Farbe des Doppelsalzes; es war zum grossen Teile grün geworden, mit vereinzelten weissen Punkten, zum Beweis, dass Kupferacetat und Calciumacetat in Freiheit gesetzt worden waren.

Erinnert man sich dessen, dass selbst ein Druck von 6000 Atmosphären unter den Umständen dieser Versuche für sich keine Temperatur-

erhöhung hervorbringt, welche Bruchteile eines Grades übersteigt, so überzeugt man sich unmittelbar, dass die Ursache der beobachteten Zersetzung nur der erzwungenen Verminderung des Volums des Salzes zuzuschreiben ist.

Wir haben zum Zweck eines neuen Versuches den Kompressionsapparat auf 50° erwärmt, welche Temperatur noch 25° unterhalb des Übergangspunktes liegt. Diesmal haben wir keinen Widerstand beim Senken des Kolbens empfunden, indem die ganze Masse zwischen dem Kolben und dem Cylinder entwich. Man kann sagen, dass die Wirkung dieselbe gewesen wäre, wenn man einen einigermaßen flüssigen Brei komprimiert hätte.

3. Da der Versuch gezeigt hatte, dass ohne Wirkung des Druckes die Zersetzung des Kupfer-Calciumacetats bei Temperaturen, welche nicht viel über dem Übergangspunkt liegen, nur langsam erfolgt, so konnte man sich fragen, ob das unsichere Resultat des Versuches Nr. 1 bei 16° seinen Grund in der Unzulänglichkeit des Druckes hatte, oder ob sich die Erscheinung der Beobachtung deshalb entzogen hatte, weil sie bei dieser Temperatur mit so grosser Langsamkeit verläuft, dass der Druck nicht lange genug gewährt hatte.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir den Versuch mit Hilfe einer Hebelpresse wiederholt. Es ist klar, dass wenn das Salz vollkommen der Zersetzung widersteht, der Kolben nicht in den Cylinder hinabgehen kann, da er sich auf feste und unbewegliche Masse stützt, während man andernfalls ein mehr oder weniger rasches Sinken infolge des Fortschreitens der chemischen Wirkung beobachten muss. Da das Ende des Hebels des Apparates einen 12.5 mal grösseren Weg beschreibt, als der Kolben im Cylinder, so konnte man annehmen, dass die Bedingungen einer sicheren Beobachtung vorhanden waren. In der That blieb das Ende des Hebels nicht in derselben Höhe stehen, nachdem der Druck gegeben worden war; er fiel mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 mm in etwa vier Stunden, also 1.25 mm in der Stunde. Da die Höhe des Salzes im Cylinder etwa 11 mm betrug, so lässt sich leicht berechnen, dass nach 110 Stunden die Zersetzung hätte vollständig sein müssen. Ungeachtet des Interesses, welches es gehabt hätte, die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung nachzuweisen, haben wir unsere Beobachtungen nicht so lange fortgesetzt, weil unter diesem starken Druck der Kolben des Apparates sich mit der Zeit durch die Substanz festsetzte, welche zwischen ihn und den Cylinder eindrang. Wir können die Zahl von 110 Stunden daher nur als eine annähernde Zahl geben.

Wir haben uns indessen für verpflichtet erachtet, einen Kontrolver-

sich mittelst eines einfachen, wasserfrei krystallisierenden Salzes anzustellen, für welches eine Zersetzung unwahrscheinlich war. Kaliumsulfat wurde unter gleichen Bedingungen zusammengepresst und diesmal senkte sich der Hebel nicht in merklicher Weise.

Fassen wir die Ergebnisse zusammen, so wird durch die Versuche bewiesen, dass das Kupfer-Calciumacetat unter dem Einflusse des Druckes um so schneller zerfällt, je höher Druck und Temperatur sind.

Da der chemische Vorgang nicht unabhängig von der Zeit ist, so sieht man, dass es ungenau ist zu sagen, dass die Molekeln eines Stoffes die Anordnung annehmen, welche dem gegebenen Volum entspricht, in dem Augenblicke, wo das letztere hergestellt ist; man kann einen Stoff zusammendrücken, ohne seinen Zustand zu ändern, wenn die Dauer des Druckes nicht lang genug ist. Diese Bemerkung scheint uns von grosser Wichtigkeit zu sein, denn sie erklärt eine Reihe von noch unveröffentlichten negativen Resultaten, welche einer von uns erhalten hat, z. B. das Ausbleiben der Umwandlung des schwarzen Quecksilbersulfids in rotes selbst unter einem Drucke von 10 000 Atmosphären.

Die Untersuchung dieses Teiles der Frage wird später vervollständigt werden.