

134. Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. III. Bd.: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. 2. Abthlg. Braunschweig 1884.
1633. American Institute of Mining Engineers. Sep.-Abdr. (22).
1634. Ceresole, Moritz. Ueber die Constitution einiger sogenannter Nitrosoverbindungen der Fettreihe. Inaug.-Diss. (Zürich). Berlin 1883.
1635. Hjelt, Edv. Om några regelbundenheter i förhållandet mellan smältpunkt och inre sammansättning hos organiska föreningar.
1636. Meldola, Raphael. On the action of dibrom- α -naphtol upon amines.
1637. Schwab, Friedrich. Ueber die nicht-sauren Bestandtheile des Bienenwachses. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart 1884.
1638. Thoms, G. Ueber eine in den Ostseeprovinzen auszuführende Phosphorsäure-Enquête.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

304. W. Spring: Ueber die bei der Zusammenpressung fester Körper freiwerdenden Wärmemengen.¹⁾

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oft habe ich mich davon überzeugen können, dass die Annahme fast allgemein gemacht wird, ein Druck von mehreren tausend Atmosphären, welcher auf einen festen Körper ausgeübt wird, veranlasse die Entstehung einer beträchtlichen Wärme. Noch kürzlich behauptete Hr. Jannettaz²⁾, dass ein Druck von 6000 Atmosphären einen Block aus Glockenmetall oberflächlich schmelzen könnte; demnach betrüge die Temperaturerhöhung nahezu 1000 Grade. Wäre dies in der That der Fall, so würden die von mir unter Anwendung von Druck erhaltenen chemischen Verbindungen ihre Entstehung weniger diesem selbst als der dabei entstehenden Wärme verdanken. Eine derartige Annahme ist aber eine durchaus irrige, sie beruht möchte ich fast sagen, auf einem wissenschaftlichen Vorurtheil. Es scheint mir deshalb wichtig genug, zu zeigen, wie wenig begründet dieselbe ist.

¹⁾ Ausführlicher: Bulletin de la Société chimique de Paris; t. XLI, p. 488.

²⁾ Bulletin de la Société géologique de France; t. XII, p. 233; diese Berichte XVII, 98.

Um zu erfahren, wieviel Wärme sich beim Zusammendrücken eines festen Körpers entwickelt, genügt es, die während der Pressung geleistete Arbeit zu messen und die derselben entsprechende Wärmemenge dann zu berechnen. Nun konnte ich mich bei sämtlichen Zusammenpressungen fester Körper, welche ich mit meinem Gewichts- und Hebelapparat vornahm, davon überzeugen, dass der Kolben bereits aufhörte in den Cylinder zu dringen, bevor er auch nur 1 mm niedergesunken war, wenn man einen Block von etwa 10 mm einem Druck von 7000 Atmosphären aussetzte. Diesen 1 mm wollen wir als äusserste Grenze annehmen. Da man aber das äusserste Ende des Hebels am Apparate mit einem Gewicht von 280 kg belasten muss, um einen Druck von 7000 Atmosphären auszuüben, so erhält man die Grösse der geleisteten Arbeit durch das Produkt:

$$280 \times 12.5 \times 0.001 = 7 \text{ kgm}$$

(12.5 ist die Verhältnisszahl der Hebelarme des Apparates).

Es entsprechen indessen 424 kgm einer Calorie, folglich hat man unter den angegebenen Bedingungen nur $\frac{7}{424}$ oder 0.0165 Calorien. Um dieses Resultat in Thermometergraden auszudrücken, wollen wir annehmen, dass ein eiserner Cylinder von 10 mm Höhe und 8 mm Durchmesser (dies sind die auf meinen Apparat passenden Dimensionen) zusammengepresst wird und dass hierbei kein Wärmeverlust stattfindet. Dieser Cylinder würde 3.516 g wiegen. Demnach ergäbe sich, da die specifische Wärme des Eisens 0.114 ist:

$$\frac{1 \text{ Cal} \times 1000}{0.114 \times 3.516} 0.0165 = 40.64.$$

Vorstehende 40.64° als Maximum können niemals erreicht werden. Denn wenn der Cylinder selbst auch um $\frac{1}{10}$ seiner ursprünglichen Länge zusammengedrückt wird (was, wie erwähnt, nicht einmal der Fall ist), so kommt doch ausser obigen 3.516 g ein noch bedeutend grösseres Gewicht in Betracht, da alle Theile des Apparates während der Pressung in Contact sind. Man bleibt also hiernach vom Schmelzpunkt des Glockenmetalls weit entfernt.

Im Nachstehenden führe ich einige Experimente an, welche noch sicherer beweisen, wie gross die Wärmeentwicklung beim Zusammenpressen fester Körper ist.

1. Ich setzte Phoron, dessen Schmelzpunkt bei 28° liegt, einem Druck von 7000 Atmosphären aus und zwar während die Laboratoriumstemperatur 19° betrug. Es hätte also einer geringen Wärmeentwicklung bedurft, um das Phoron zu schmelzen. Gleichwohl war dieses nicht der Fall. Hiervon überzeugte ich mich, ebenso wie es Mousson bereits that, um zu sehen, ob das Eis beim Zu-

sammenpressen schmolz, indem ich auf das pulverisirte Phoron vor dem Pressen ein Bleigewicht setzte. Wäre die Substanz geschmolzen gewesen, so hätte man das Blei nach dem Pressen unten finden müssen, während es sich in Wirklichkeit stets oben befand.

2. Das vorstehende Experiment variierte ich, indem ich an Stelle von Phoron Azoxybenzol anwendete, welches bei 36° schmilzt. Das Resultat war, wie vorauszusehen, dasselbe wie im vorigen Falle.

3. Man könnte vielleicht noch denken, dass bei der von mir beschriebenen Bildung von Sulfiden durch Druck zwischen den einzelnen Theilchen des Schwefels und der Metalle eine Reibung stattfände, welche zur Erzeugung einer hohen localen Temperatur genügte, und so die Veranlassung zu der chemischen Reaktion wäre. Zur Prüfung dieser Hypothese habe ich Schiesspulver einem Druck von 7000 Atmosphären ausgesetzt. Es ist einleuchtend, dass bei diesen Versuchen jede Temperaturerhöhung, welche sich auf einen Punkt allein erstreckte, genügt haben würde, um alsbald eine allgemeine Entzündung zu bewerkstelligen. Das Pulver entzündete sich aber bei diesem Druck niemals¹⁾, es bildete sich vielmehr nur ein kompakter Cylinder, in welchem mehr oder weniger die Spuren der ursprünglichen Körnchen kenntlich waren.

Das Vorstehende dient zur Festigung der von mir im vergangenen Jahre beim Zusammenpressen von Kohle mit Schwefel resp. von rothem Phosphor mit Schwefel erhaltenen Resultate. Es beweist, dass diese Körper sich, um selbst unter Druck auf einander einzuwirken, in einem bestimmten allotropischen Zustande befinden müssen.

Es zeigen diese Experimente, dass bei Substanzen, welche sich dem Druck nicht entziehen, d. h. reiben können, die Wärmeentwicklung schwächer ist als man es bisher glaubte.

Wenn Hr. M. Jannettaz beobachtet hat, dass Glockenmetall oberflächlich infolge des Druckes geschmolzen war, so hat dies seinen Grund darin, dass sich dieses Metall nicht, wie bei meinen Versuchen, in einer Kammer befand, sondern zwischen zwei Platten, ohne dass ein seitliches Ausweichen desselben verhindert wurde. Ich möchte Hrn. M. Jannettaz bitten, meinen Versuch mit dem Schiesspulver zu wiederholen; er wird sich dann überzeugen, dass, wenn Reibungen vermieden werden, keine Entzündung desselben eintreten wird.

¹⁾ In den Pulverfabriken formt man übrigens bereits seit langer Zeit aus Pulvermehl durch Anwendung eines Druckes von 2000 Atmosphären Pulverkuchen. Ich glaube indessen nicht, dass man das Pulver jemals bei 7000 Atmosphären zusammengepresst hat.