

Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich

unter Mitwirkung von

A. U. DÄNIKER, P. FINSLER, H. FISCHER, A. FREY-WYSSLING, H. GUTERSOHN, P. KARRER, B. MILT
P. NIGGLI, P. SCHERRER, H. R. SCHINZ, FR. STÜSSI und M. WALDMBIER

herausgegeben von

HANS STEINER, ZÜRICH 7

Druck und Verlag: Gebr. Fretz AG, Zürich

Nachdruck auch auszugsweise nur mit Quellenangabe gestattet

Jahrgang 97

HEFT 1

31. März 1952

Abhandlungen

Die geschichtliche Entwicklung des Druckexperimentes

Von

ANTON BIELER, Zug

(Antrittsvorlesung, gehalten am 16. Juni 1951 an der Eidgenössischen
Technischen Hochschule)

Im Jahre 1620 führte der englische Lordkanzler FRANCIS BACON OF VERULAM zu London einen Versuch aus, um festzustellen, ob Wasser bei Einwirkung von Druck kompressibel, zusammendrückbar, sei oder nicht. Er füllte zu diesem Zwecke eine bleierne Hohlkugel mit Wasser, lötete sie zu und drückte sie unter einer Presse zusammen, bis Wasser heraustrat. Durch Messung des Kugelinhaltes vor und nach dem Versuch konnte er keine Volumenabnahme feststellen. Dasselbe Experiment wurde ein halbes Jahrhundert später, 1667, von der Florentiner Akademie wiederholt, mit dem Unterschied, dass man statt einer bleiernen eine silberne Kugel verwendete. Der Versuch verlief ebenso ergebnislos wie derjenige BACON's.

Wenn auch die beiden Experimente zu London und Florenz — obwohl richtig überlegt, aber mit untauglichen Mitteln durchgeführt — negativ verliefen, so verdienen sie doch heute noch unsere Beachtung. Sie waren, soweit uns wenigstens bekannt, die ersten Versuche zur Ermittlung des Druckeinflusses auf die Materie.

Stellen wir nun den Versuchen BACON's und der Florentiner Akademie die chemischen Hochdruckverfahren unserer Zeit gegenüber! Sei es die Ammoniak-synthese, der Prototyp der Gaskatalysen bei hohen Drucken, seien es die Hydrierverfahren in Gas- und Flüssigkeitsphase oder die Harnstoffsynthese in flüssiger Phase, so handelt es sich durchwegs um Verfahren, die grosse Stoffmengen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken und mit Anwendung der Hilfsmittel der modernen Technik umsetzen.

Es ist nicht zu verwundern, dass der Weg von den ersten Versuchen der Druckanwendung bis zur Entwicklung dieser industriellen Verfahren ein langer und mühsamer war. Wir wollen nun einige wesentliche Faktoren dieser Druckanwendung betrachten und ihre Entwicklung bis zur letzten Jahrhundertwende verfolgen, d. h. bis zu dem Zeitpunkt, in welchem die Grundlagenforschung soweit gediehen war, dass die Technik in rascher Entwicklung zur praktischen Anwendung übergehen konnte.

In diesem Zusammenhang wollen wir ferner betrachten, in welcher Weise die Vorgänge in der Natur, der anorganischen wie der organischen, die Forschung über den Druckeinfluss befruchtet haben, umgekehrt aber auch, wie der praktische Versuch zur Erklärung von Vorgängen in der Natur herangezogen worden ist.

Knüpfen wir wieder bei den eingangs erwähnten beiden Experimenten an und verfolgen die Untersuchungen über die Kompressibilität des Wassers, oder der Flüssigkeiten im allgemeinen, weiter. Seit dem Florentiner Versuch von 1667 galt das Wasser ein weiteres Jahrhundert lang als inkompressibel, als gar nicht zusammendrückbar. Erst Anno 1761 ging der englische Naturforscher JOHN CANTON dem Problem wieder auf den Grund, und zwar mit verfeinerten Methoden. Mit einem thermometerartigen Apparat untersuchte er das Verhalten von Wasser und Quecksilber. Er konnte zwar nur den Druck einer Luftpumpe anwenden, doch gelang ihm damit als erstem der Nachweis der Kompressibilität von Flüssigkeiten. Die Resultate seiner Versuche publizierte er 1762 bis 1764 in den Transactions of the Royal Society.

Damit begnügte man sich wieder lange Zeit, bis um 1819 der Amerikaner JACOB PERKINS — nicht zu verwechseln mit dem Begründer der Farbstoffindustrie, WILLIAM PERKIN — in England die Kompressibilitätsversuche bei höheren Drucken in Angriff nahm. Er wandte hierfür Methoden an, die für seine Zeit sehr ungewöhnlich waren und uns auch heute noch originell anmuten. Zuerst stellte er ein Metallgefäß mit einem Ventil her, das Wasser wohl eintreten, aber nicht mehr austreten liess. Das Gefäß setzte er in einem Kanonenrohr einem hohen hydraulischen Druck aus und mass die durch das Ventil eingedrungene Wassermenge. Später verzichtete er auf das Kanonenrohr und liess das Metallgefäß in grosse Meerestiefen hinab, wo er Drucke von 100 und mehr Atmosphären zur Verfügung hatte. PERKINS erweiterte die Kenntnisse über die an und für sich bekannte Kompressibilität mit der wichtigen Feststellung, dass diese nicht linear mit dem Druck, sondern mit steigendem Druck immer weniger zunimmt.

Von 1819, also von den ersten Versuchen PERKINS an, war die Kompressibilität von Flüssigkeiten ein beliebtes Forschungsgebiet, auf dem sich hauptsächlich REGNAULT und zahlreiche weitere Franzosen betätigten. Sie arbeiteten aber meistens mit unzulänglichen Mitteln. Die Hauptschwierigkeit bestand dabei immer in der Korrektur, welche wegen der Ausdehnung der Druckgefässe notwendig war.

Genau 50 Jahre nach PERKINS begann 1869 der Franzose E. H. AMAGAT mit seinen systematischen Versuchen über die Kompressibilität von Flüssigkeiten

bei hohen Drucken bis zu einigen Tausend Atmosphären. Sie dauerten bis gegen Ende des Jahrhunderts und lieferten ein umfangreiches und zuverlässiges Material, das auch heute noch viel benützt wird.

Wichtiger als Grundlage für die Hochdruck-Synthesen erscheint uns wohl die Erforschung der Kompressibilität der Gase. Diese setzte bedeutend später ein, als diejenige der Flüssigkeiten, was leicht erklärlich ist, denn mit den Hilfsmitteln der Technik waren die Gase viel schwieriger zu beherrschen als die Flüssigkeiten.

Man kannte wohl schon seit langem den Begriff des Luftdruckes. Dieser wurde jedoch zuerst von der negativen Seite her erforscht, und zwar durch die Erkenntnisse TORRICELLI's und besonders anschaulich durch den berühmten Versuch GUERICKE's in Magdeburg. Aus derselben Zeit stammt auch die Beobachtung PASCAL's, dass sich der Luftdruck nicht nur an Ort und Stelle verändern kann, sondern dass er auch in verschiedenen Höhen verschieden gross ist.

Überdrucke wurden erstmals 1662 von ROBERT BOYLE mit Hilfe einer Quecksilbersäule angewandt. Das auf Grund seiner Versuche aufgestellte und 1676 von E. MARIOTTE experimentell bestätigte Gesetz von der Konstanz des Produktes aus Druck und Volumen brachte wichtige Erkenntnisse. Es wurde für allgemein gültig angesehen, und volle 150 Jahre lang wurden auf diesem Gebiet, hauptsächlich wegen Fehlens der Hilfsmittel, keine bedeutenden Fortschritte mehr erzielt.

Erst 1827 erfolgte ein weiterer entscheidender Schritt, als C. M. DESPRETZ feststellte, dass sich verschiedene Gase auch bei geringen Überdrucken ungleich komprimieren lassen. Die ersten genauen Messungen nahm V. REGNAULT seit 1847 mit Luft, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlensäure vor. Er arbeitete mit einer 24 Meter hohen Quecksilbersäule, die er an der Mauer des Collège de France befestigte und womit er Drucke bis zu etwa 30 Atmosphären erreichen konnte. Bald darauf wandte JOHANN AUGUST NATTERER in Wien mit Hilfe von Pumpen weit höhere Drucke an und fand, dass sich die Kompressibilität mit steigendem Drucke relativ stark vermindert, wie es vor ihm PERKINS an den Flüssigkeiten bereits festgestellt hatte.

Wie bei den Flüssigkeiten, so gelangen wir auch bei der Untersuchung der Gase über REGNAULT zu AMAGAT. Dieser schuf von 1878 an die noch heute gültigen und praktisch benützten Grundlagen für die Gaskompressibilität. Als wesentliches Resultat fand er dabei, dass für jedes Gas bei einem bestimmten Druck ein Minimum des Produktes p mal v , also der Kompressibilität, besteht. Damit hat er einen wichtigen Beitrag zur Theorie der realen Gase geleistet, deren Bearbeitung seit 1877, hauptsächlich durch DIDERIK VAN DER WAALS eingesetzt hatte. Dessen Zustandsgleichung mit den Gaskonstanten a und b wurde nicht nur für die Gaskompression, sondern vor allem auch für die Thermodynamik der Gase von fundamentaler Bedeutung, wenn sie auch später für höhere Druckbereiche durch zahlreiche weitere Zustandsgleichungen ergänzt worden ist.

Als schwieriges Problem erwies sich von jeher die Übertragung der Gas-

gesetze von den reinen Gasen auf die Gasgemische. Die Grundlagen hierfür legten um 1800 DALTON mit seinem Gesetz von der Additivität der Drucke, und später AMAGAT mit dem Gesetz von der Additivität der Volumina.

Parallel mit den Forschungen über die Druckwirkung auf Gase und Flüssigkeiten gingen diejenigen über die Verflüssigung von Gasen und Dämpfen, ein Problem, das viele Gelehrte während eines langen Zeitraumes beschäftigte.

Am Ausgang des alchimistischen Zeitalters wich erstmals der Niederländer JOHANN BAPTIST VAN HELMONT (1577—1644) von den paracelsischen Anschauungen ab, nach denen die Gase nur als «verschiedene Luftarten» betrachtet worden sind. VAN HELMONT unterschied nun zwischen den sogenannten «nicht zu bändigenden Gasen» einerseits und den Dämpfen, die wieder flüssig gemacht werden können, anderseits. Er führte auch die erste in der Geschichte der Chemie bekannte Druckerhitzung aus, indem er die Zersetzung von Kohle in einem zugeschmolzenen Glasrohr beobachtete.

Nach diesen Feststellungen VAN HELMONT's dauerte es aber fast 200 Jahre, bis um 1800 die Verflüssigung von Gasen systematisch untersucht wurde. Zu dieser Zeit gelang es dem Franzosen LOUIS CLOUET, Schwefeldioxyd allein durch Abkühlen zu verflüssigen, während 1792 MARTIN VAN MARUM Ammoniak durch Druckanwendung allein verflüssigte. MICHAEL FARADAY war es vorbehalten, von 1823 an Kühlung und Druck kombiniert anzuwenden und dadurch die meisten der damals bekannten Gase zu verflüssigen. Bei -110° und 50 Atmosphären widerstanden ihm aber Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese von ihm als «permanent» bezeichneten Gase entsprachen also ungefähr dem viel älteren Begriff der «nicht zu bändigenden Gase» VAN HELMONT's.

Nach FARADAY beschäftigten sich von 1827 bis 1877 mehrere Physiker mit den permanenten Gasen und suchten ihre Verflüssigung mit hohen Drucken bis zu einigen Tausend Atmosphären zu erzwingen. Nach dem negativen Ausgang all dieser Versuche hatte man sich vielfach schon mit der «Permanenz» gewisser Gase abgefunden. Als aber THOMAS ANDREWS bei Kohlensäure den sogenannten kritischen Punkt bei 31° fand, oberhalb welchem keine Verflüssigung gelang, wurden daraus auch für die permanenten Gase die richtigen Folgerungen gezogen. 1877 verflüssigten LOUIS CAILLETET und RAOUL PICTET in Frankreich fast zur selben Zeit, aber unabhängig voneinander, einige der permanenten Gase. CAILLETET erreichte die erforderlichen tiefen Temperaturen durch Entspannung von Gasen, PICTET hingegen durch Kombination von Schwefeldioxyd- und Ammoniak-Kältekreisläufen.

Damit war der Nimbus um die permanenten Gase mit einem Schlag beseitigt und der Weg für die technische Durchführung der Gasverflüssigung und der Gastrennung freigelegt. Immerhin kostete es noch viele Mühe, bis um 1895 das erste brauchbare Luftverflüssigungsverfahren von CARL VON LINDE ausgearbeitet war, und noch mehr, bis man sämtliche Gase, auch die Edelgase, nicht nur zu verflüssigen, sondern auch fest zu machen lernte.

Die Untersuchungen über den Druckeinfluss blieben natürlich nicht auf

Gase und Flüssigkeiten beschränkt, sondern wurden auch auf die festen Körper ausgedehnt, bei denen zwischen linearer Kompression bei einseitigem Druck und kubischer Kompression durch allseitigen hydrostatischen Druck zu unterscheiden ist. Die Experimente dieser Art sind relativ neueren Datums und fallen nicht mehr in den Rahmen unserer Betrachtungen.

Bei den besprochenen Druckversuchen mit Flüssigkeiten und Gasen ist bereits auf die vielen experimentellen Schwierigkeiten hingewiesen worden. Der Übergang auf höhere Drucke setzte die Beherrschung der entsprechenden technischen Hilfsmittel voraus. Auch diese Hilfsmittel, seien es die Einrichtungen zur Druckerzeugung oder die Instrumente zur Druckmessung, sei es die Anwendung geeigneter Konstruktionsmaterialien, haben sich aus primitiven Anfängen in zahlreichen Etappen bis zum heutigen Stand entwickelt. Wir wollen daraus das Problem der Druckmessung herausgreifen und deren Entwicklung verfolgen. Alle Versuche und Beobachtungen waren ja nur von problematischem Wert, solange es nicht möglich war, die Höhe der Drucke genau zu messen und damit die Stoffeigenschaften als Funktionen des Druckes darzustellen.

Unsere heutigen Messvorrichtungen beruhen fast durchwegs auf indirekten, sekundären Messungen mit Instrumenten, die geeicht werden müssen. Dies setzt aber die Möglichkeit einer direkten, primären Messung voraus. Entsprechend den Definitionen des Druckes hat sich die direkte Messung in zwei verschiedenen Richtungen entwickelt. Das eine Prinzip beruht auf der Messung der Höhe einer Flüssigkeitssäule, meistens Quecksilber, das andere aber auf der Wägung mit Gewichten, welche dem Druck das Gleichgewicht halten und ihn direkt als Gewicht pro Flächeneinheit angeben,

Es war naheliegend, das Prinzip des seit TORRICELLI bekannten Quecksilberbarometers auch für höhere Drucke anzuwenden. Dass man aber damit allmählich bis auf 400 Atmosphären ging, also Säulen von 300 Meter Höhe benützte, mutet uns heute noch phantastisch an. Diese Art der Druckmessung hat sich zwischen 1870 und 1880 in Frankreich entwickelt, und je nach den örtlichen Verhältnissen ging man mit den Säulen in die Höhe oder in die Tiefe.

Zuerst legte CAILLETET ein Stahlrohr von 250 Meter Länge an einen Berg bei Châtillon-sur-Seine und mass damit Drucke bis 240 Atmosphären. Eine ähnliche Einrichtung versenkte er in einen artesischen Brunnen in Buttes-sur-Cailles. AMAGAT ging einen ähnlichen Weg und richtete sich in einem Bergwerkschacht von über 300 Meter Tiefe bei Saint-Etienne ein. Als 1889 der Eiffelturm fertiggestellt war, wurde auch dieser für die Messung hoher absoluter Drucke der Wissenschaft dienstbar gemacht.

In Holland hatte man keine derartigen Höhendifferenzen zur Verfügung, und die Leydener Physiker behalfen sich daher mit mehreren hintereinander geschalteten Quecksilbersäulen von mässiger Höhe. Das Prinzip der hohen Quecksilbersäulen litt aber nicht nur unter konstruktiven Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, dass bei einigen Hundert Atmosphären sich die Kompressibilität des Quecksilbers stark bemerkbar machte. Daher mussten die

Ablesungen korrigiert werden, falls sie den wirklichen Drucken entsprechen sollten.

Den zweiten Weg, den der Wägung des Drucks, beschritt 1826 erstmals JACOB PERKINS, der uns als Pionier der Hochdrucktechnik bereits bekannt ist. NATTERER in Wien vervollkommnete 1850 das Prinzip und wandte es bis zu Drucken von einigen Tausend Atmosphären an. Schliesslich war es auch hier wieder AMAGAT, der die erste praktisch brauchbare Druckwaage konstruierte. Sie beruhte auf dem Prinzip des Differentialkolbens und gestattete die Wägung sehr hoher Drucke mit kleinen Gewichten.

Die Druckwaagen wurden weiter vervollkommnet und haben auch heute noch ihre Bedeutung als Eichinstrumente für die indirekte Druckmessung. Diese indirekte Messung beruht auf der Änderung gewisser physikalischer Eigenschaften der Stoffe, vor allem der Elastizität von Metallen, bei Druckeinwirkung. Von verschiedenen Ausführungsformen hat sich das Röhrenfedermanometer des Franzosen BOURDON in der Technik allgemein durchgesetzt.

Von der Elastizität macht auch das TAIT-Manometer Gebrauch. Es ist ein thermometerähnliches Metallgefäss, auf welches der zu messende Druck von aussen einwirkt. Das Gefäss wird dadurch etwas zusammengedrückt, und die Höhe des Druckes kann am Flüssigkeitsniveau einer Kapillare abgelesen werden. TAIT hatte das Instrument 1880 für seine Expedition mit dem Schiff «Challenger» konstruiert und wollte damit Temperaturen in grossen Meerestiefen messen. Er musste dabei aber feststellen, dass der Einfluss des Druckes auf das Instrument bedeutend grösser war als jener der Temperatur. Er passte es daher der Druckmessung an, und so ist im Verlaufe der Expedition aus einem Thermometer ein Manometer geworden.

Für spezielle Zwecke sind noch weitere Methoden der indirekten Druckmessung ausgearbeitet worden. Sie beruhen auf Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen oder auf der Piezoelektrizität gewisser Kristalle. Mit den piezoelektrischen Druckmessern konnten z. B. die sonst nur schwer bestimmbareren, momentan auftretenden Explosionsdrucke gemessen werden.

Nach 1850 begann man auch mit Untersuchungen über die Beeinflussung verschiedener physikalischer Eigenschaften der Stoffe durch Druckeinwirkung. Innerhalb von zwei Jahren, 1857 bis 1859, wurden die ersten optischen, elektrischen und thermischen Experimente dieser Art durchgeführt. JAMIN bestimmte den Refraktionsindex von Wasser unter Druck, WARTMANN stellte eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Kupferstabes bei Druckeinwirkung fest, und JOULE beobachtete eine adiabatische Temperaturänderung bei der plötzlichen Einwirkung von Druck auf Wasser und Öle.

Nach diesen ersten Versuchen dauerte es bis gegen Ende des Jahrhunderts, bis diese Forschungen systematisch verfolgt wurden. Sie nahmen dann aber, besonders in Amerika, eine rasche Entwicklung. BRIDGMAN und seine Schule untersuchten die physikalischen Eigenschaften der Stoffe — seien sie mechanischer, thermischer, elektrischer, aber auch optischer, magnetischer oder akustischer Natur — bis zu Drucken von 12 000 Atmosphären und legten die Ergebnisse dieser «Physics of High Pressure» in zahlreichen Publika-

tionen nieder. Die Bedeutung dieser Arbeiten ist bekanntlich 1946 mit der Erteilung des Nobelpreises für Physik an BRIDGMAN gewürdigt worden.

Auch die Physiologie machte in neuerer Zeit von den Fortschritten der Hochdrucktechnik Gebrauch. JAMES BASSET, und nach ihm viele andere, arbeiteten Methoden zur Untersuchung der Druckeinwirkung auf physiologisch wirksame Stoffe und auf niedere Lebewesen aus. Sie stellten fest, dass die Aktivität von Fermenten, Toxinen und Enzymen erst bei sehr hohen Drucken im Bereich von 5000 bis 15 000 Atmosphären verloren geht. Während unter derartigen Bedingungen auch die meisten Bakterien abgetötet werden konnten, widerstanden andere bis heute auch den höchsten angewandten Drucken.

Wir können hier auf die neuere, sehr in die Breite gehende Entwicklung der Druckversuche nicht eintreten und wenden uns der Geschichte anderer Forschungsrichtungen zu. Solche sind die wechselseitigen Beziehungen zwischen Naturvorgängen und Experimenten unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen.

Wenn wir vorerst die Untersuchungen auf anorganischem Gebiet berücksichtigen, so lassen sich solche erst seit 1883 feststellen. Im Verlaufe von Kompressionsversuchen an festen Elementen und Verbindungen hatte man Diskontinuitäten in der Volumenabnahme gefunden und daraus auf Modifikationsumwandlungen geschlossen. MALLARD und LE CHATELIER stellten als erste eine solche Umwandlung fest und zwar am Beispiel des Silberjodids. Im selben Jahre 1883 fand REICHER, dass rhombischer Schwefel allein durch Druckwirkung in die monokline Modifikation übergeführt werden kann. Damit waren die ersten Schritte zur Anwendung der Hochdrucktechnik beim Studium von Vorgängen in der Mineralogie und Geologie getan.

Die Forschungen erstreckten sich in den folgenden Jahrzehnten auf fast alle Elemente und eine sehr grosse Zahl von chemischen Verbindungen. Die ausgedehntesten Untersuchungen dieser Art stammen seit 1897 von TAMMANN und seiner Schule in Göttingen, später von BRIDGMAN in Amerika. Es wurden dabei viele Modifikationen von Elementen und Verbindungen gefunden, die überhaupt nur oberhalb gewisser Druckgrenzen existenzfähig sind. So wurden sechs verschiedene Modifikationen von Eis festgestellt, die verschiedenen hohen Drucken entsprechen. Diese Eisforschungen haben das ihrige zur Erklärung von Vorgängen in den Gletschern beigetragen.

Die Modifikationsuntersuchungen setzten die Konstruktion geeigneter Apparate voraus. Die Schwierigkeiten bestanden dabei in der Anwendung hoher Drucke bei gleichzeitigen sehr hohen Temperaturen. Die erste brauchbare Konstruktion wurde in Form eines Kugelgefässes mit innerer Heizung im Jahre 1898 von OETLING geschaffen. Später konstruierte man zahlreiche weitere Apparate für immer höhere Temperaturen und Drucke, die sogar Beobachtungsfenster zur Verfolgung der Vorgänge im Innern aufwiesen.

Die Anwendung dieser Methoden auf mineralogisch-petrologische und auf geologische Vorgänge erfolgte auf breitester Basis in Amerika. Schon seit 1889 wurden von BARUS Arbeiten des Geological Survey in Washington publiziert, welche Fragen der Bildung von Gesteinsformationen und andere geolo-

gische Probleme betrafen. Man suchte die terrestrischen Bedingungen so gut als möglich zu reproduzieren, doch blieb man vorläufig auf eine Temperatur von 400° und auf höchstens 2000 Atmosphären Druck beschränkt.

Nach 1900 wurden die Arbeiten im Geophysical Laboratory von ADAMS und seinen Schülern weitergeführt. Ihre Versuchsofen gestatteten bereits das Arbeiten bei 1000° unter einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären. Sie untersuchten die Kompressibilität von Mineralien und Gesteinen und den Einfluss des Druckes auf die Kristallisation des Magmas. Ihre Versuchsergebnisse haben viele wichtige Beiträge zur Erklärung der Vorgänge im Erdinnern geliefert.

Bevor wir zu den Versuchen auf organischem Gebiet übergehen, darf noch kurz auf die zahlreichen Arbeiten über das Zustandsdiagramm des elementaren Kohlenstoffs hingewiesen werden. Es ist kein Geheimnis, dass diesen Untersuchungen nicht allein wissenschaftliches Interesse zugrunde liegt, sondern vielmehr der alte Traum von der Herstellung des Diamanten. Diese, 1880 von PARSONS begonnenen, von Graphit ausgehenden Versuche, sind auch bei den höchsten erreichbaren Temperaturen und Drucken durchwegs negativ verlaufen. Dabei ist es dem französischen Forscher JAMES BASSET immerhin gelungen, unter hohem Argondruck den Tripelpunkt zwischen den Phasen von Graphit, flüssigem und gasförmigem Kohlenstoff festzulegen. Das Zustandsdiagramm wurde dann — wenigstens auf dem Papier — bis zu einem weitem Tripelpunkt zwischen den Feldern Graphit — flüssiger Kohlenstoff — Diamant erweitert. Zur Erreichung dieses Punktes wären extrem hohe Temperaturen und zugleich extrem hohe Drucke notwendig, und es mag dahingestellt bleiben, ob in diesem Falle die Bedingungen der Natur jemals mit technischen Mitteln reproduziert werden können.

Wenn wir nun vom elementaren Kohlenstoff auf Kohle übergehen, so stoßen wir, was die Entstehung der Kohle anbelangt, auf weitere ungelöste Probleme. Die Frage der Kohlebildung drehte sich seit AGRICOLA und VALERIUS CORDUS, also seit der Mitte des 16. Jahrhunderts, fast nur um die Ausgangsstoffe. Nachdem man sich, besonders seit SCHEUCHZER, zugunsten der pflanzlichen Theorie entschieden hatte, traten die Fragen nach der Art der Kohlebildung in den Vordergrund und dabei hauptsächlich der Einfluss von Temperatur und Druck. Die Theorien stützten sich vorerst auf Beobachtungen in den Bergwerken und weniger auf Laboratoriumsversuche. Der Einfluss des Gebirgsdruckes und der Temperatur wurde dabei ganz verschieden beurteilt. Vielfach wurde dem Druck nur eine beschleunigende Wirkung und eine Begünstigung der Anthrazitbildung zugeschrieben.

Da begann um 1910 FRIEDRICH BERGIUS erstmals mit Versuchen zur künstlichen Herstellung von Steinkohle. BERGIUS und sein Mitarbeiter, der Schweizer JOHN BILLWILLER, gingen dabei von Cellulose und Torf aus und setzten diese Materialien hohen Temperaturen und Drucken aus. Sie erhielten tatsächlich ein ganz der natürlichen Steinkohle entsprechendes Produkt. Die Versuche beruhten auf der Annahme, dass der Zeitfaktor bei der Steinkohlebildung durch erhöhte Temperatur kompensiert werden könne. Wenn man

z. B. bei 340° die Kohlebildung in 8 Stunden, bei 310° aber erst in 64 Stunden durchführen konnte, so liess sich daraus für Normaltemperatur eine Zeit von ungefähr 7 bis 8 Millionen Jahren ausrechnen, also ein Zeitraum, der wenigstens der Grössenordnung nach mit den von den Geologen berechneten Zahlen übereinstimmt.

BERGIUS und BILLWILLER gingen aber noch weiter und erhielten durch Variierung des Druckes bei konstanter Temperatur verschiedenartige Kohlen. So stellten sie aus Cellulose bei 100—200 Atmosphären Fettkohle her, bei 5000 Atmosphären aber Anthrazit. Auch damit glaubten sie die Vorgänge in der Natur erklärt zu haben, denn bei Verwerfungen fand man nebeneinander im schwach gepressten Teil Fettkohle, in dem durch hohen Gesteinsdruck stark gepressten Teil aber Anthrazit.

Die von BERGIUS daraus gezogenen Folgerungen wurden jedoch nicht allgemein anerkannt, und es war vor allem das Kaiser-Wilhelm-Institut in Mülheim/Ruhr, das in der Forschung neue Wege ging. FRANZ FISCHER und SCHRADER suchten das Kohleproblem, im Gegensatz zu BERGIUS, durch Studium des Abbaues der Kohlesubstanz zu lösen. Sie wandten die neuen Methoden der Druckoxydation und der Druckhydrierung an und schlossen aus den dabei erhaltenen Produkten, dass nicht die Cellulose, wie BERGIUS behauptete, sondern vielmehr das Lignin die Ursubstanz der Kohle sei. Der Kampf zwischen diesen beiden Hypothesen war somit durch das Experiment nicht eindeutig entschieden worden und dauert auch heute noch an.

Den Endzweck der Kohleforschung hat BERGIUS in seiner Publikation über «Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen und chemisch-technischen Vorgängen» mit folgenden Worten umschrieben: «Das Ziel der Untersuchungen ist die Erforschung der geologischen Bildungsverhältnisse und die Erkennung der wahren Konstitution der Kohle. Erst wenn man diese kennt, wird man imstande sein, zielbewusst ein technisches Verfahren zu ersinnen, um die Kohle besser zu verwerten als bisher.»

In Verbindung mit der Kohleforschung stand von jeher die Frage nach der Entstehung des Erdöles. Der Zusammenhang zeigt sich schon in der ersten wissenschaftlich fundierten Hypothese über die Erdölbildung, welche die Steinkohle als Ausgangsprodukt annahm. Sie wurde von einem Schweizer aufgestellt, der in der Geschichte der Naturwissenschaften wenig mehr bekannt ist. Es war dies der aus Uri stammende Freiherr FRANZ VON BEROLDINGEN, Domherr zu Hildesheim und Osnabrück, ein sehr vielseitiger Gelehrter. In seinem 1778 zu Hannover herausgegebenen Werk über «Beobachtungen, Zweifel und Fragen, die Mineralogie betreffend» behandelte er unter anderem die Entstehung des Erdöls und schrieb darüber: «Die Bergöle und Bergharze sind wahrscheinlich Ausgeburten der Steinkohle.» Diese Annahme begründete BEROLDINGEN mit eigenen Beobachtungen in Bergwerken, auf Grund welcher er eine Destillation der Kohle und Kondensation der flüchtigen Bestandteile unter dem Gesteinsdruck vermutete. BEROLDINGEN's Hypothese wurde lange Zeit für allgemein gültig angesehen.

Erst um die Mitte des 19. Jahrhunderts begann man die Erdölfrage unter neuen Gesichtspunkten zu betrachten, und es standen sich dann bis in die neuere Zeit die anorganische und die organische Hypothese gegenüber. Beide wurden vorerst theoretisch begründet und dann mit Hilfe von Druck-Temperatur-Versuchen im Laboratorium gestützt. Während die von MENDELEJEFF stammende anorganische Hypothese, welche auf einer Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Eisencarbiden des Erdinnern beruhte, von den Geologen nicht akzeptiert und überhaupt als unmöglich erklärt wurde, beschäftigten sich die Chemiker intensiv mit der organischen Hypothese, also mit dem pflanzlichen oder tierischen Ursprung des Erdöls.

Die pflanzliche Hypothese war eigentlich eine Erweiterung derjenigen BEROLDINGEN's, wobei aber nicht mehr eine Bildung des Erdöles über die Kohle, sondern aus Pflanzenstoffen direkt angenommen wurde. Die experimentelle Nachprüfung erfolgte in den Jahren 1840 bis 1860 durch DAUBRÉE und andere französische Forscher. Sie erhitzen Holz und weitere vegetabilische Stoffe unter Druck und erhielten dabei neben Kohle auch flüssige Produkte mit dem charakteristischen Geruch der natürlichen Erdöle.

Die animalische Hypothese beruhte lange Zeit allein auf Naturbeobachtungen und wurde erst 1877 durch den Geologen VON HÖFER ausgebaut. Er nahm eine Bildung des Erdöls aus tierischen Stoffen bei relativ niedrigen Temperaturen, aber hohen Drucken an. Die einleuchtende Begründung der VON HÖFERSchen Hypothese hat dann in den 1880er Jahren den Erdölchemiker CARL ENGLER zur experimentellen Nachprüfung veranlasst. ENGLER's Versuche sind für die Erdölchemie von grundlegender Bedeutung geworden. Er erhitzte viele tierische Fette unter Druck und zwar mit oder ohne gleichzeitige Destillation. Dabei gelang ihm die vollständige Überführung der animalischen Stoffe in solche Verbindungen, die alle auch im natürlichen Erdöl enthalten sind.

Wie BERGIUS bei der Kohlenforschung, glich ENGLER den Zeitfaktor durch erhöhte Temperaturen aus. Je nach den Druck-Temperatur-Bedingungen erhielt er verschiedenartige Kohlenwasserstoffe. Bei hohen Temperaturen und Drucken entstanden vorwiegend Naphthenöle, entsprechend den kaukasischen Erdölen, bei mildern Bedingungen hingegen mehr Paraffinöle, wie sie in Pennsylvania und Galizien vorliegen. Die Druck-Wärme-Behandlung von animalischen Stoffen wurde in der Folge von vielen weiteren Forschern untersucht, die alle HÖFER's Hypothese bestätigen konnten, so dass diese heute auch von den Geologen als die wahrscheinlichste anerkannt wird.

Wenn wir nun die zur Erklärung der Kohle- und Erdölbildung vorgenommenen Druck- und Erhitzungsversuche überblicken, so fällt uns vor allem auf, dass mit dem Laboratoriumsversuch schliesslich jede Hypothese gestützt werden konnte, falls die Bedingungen entsprechend gewählt wurden. Wenn man sich allein auf den chemischen oder physikalischen Versuch verliess, so kam man leicht zu einer falschen Deutung der Naturvorgänge. Dem Laboratoriumsversuch allein kommt also hiefür nicht die Beweiskraft zu. Er ist nur einer der Faktoren, der im Verein mit den Naturwissenschaften, vor allem

der Geologie, Mineralogie, Botanik und Zoologie, dazu herangezogen werden darf.

Die hier besprochenen Druckexperimente und zahllose weitere, zum Teil von sekundärer Bedeutung, führten im gesamten zu den anfangs unseres Jahrhunderts herrschenden Anschauungen über den Einfluss des Druckes auf die Materie. Die Anwendung auf die Technik liess nun nicht mehr lange auf sich warten. Auf Grund der praktischen Versuche und der inzwischen gewonnenen theoretischen Erkenntnisse entwickelte die chemische Technik innert wenigen Jahrzehnten die Hochdrucksynthesen. Diese haben bekanntlich in der Industrie eine starke Umwälzung hervorgerufen und ganz neue Zweige der Produktion geschaffen. Um die Bedeutung dieser neuen Arbeitsmethoden zu ermessen, genügt der Hinweis auf ein Verfahren der anorganischen Industrie, die Ammoniaksynthese, und ein solches der organischen, die Hydrierung von Kohle zu flüssigen Treibstoffen.

Es darf hier aber noch bemerkt werden, dass die ersten Versuche zur Drucksynthese des Ammoniaks viel weiter zurückliegen. Schon bald nachdem BERTHOLLET Stickstoff und Wasserstoff als Komponenten des Ammoniaks erkannt hatte, versuchten um 1811 die Franzosen BIOT und DELAROCHE, die Verbindung synthetisch herzustellen. Sie setzten ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch in einer Meerestiefe von 540 Meter einem Druck von etwa 50 Atmosphären aus. Wie dieser Versuch, so endeten alle weiteren im 19. Jahrhundert ergebnislos. Erst als man nach den Gleichgewichtsuntersuchungen von HABER und NERNST erkannt hatte, dass nicht nur hohe Drucke, sondern auch hohe Temperaturen und dazu noch die Anwendung von aktiven Katalysatoren notwendig sind, waren die Grundlagen für die Ammoniaksynthese vorhanden. Die von 1908 an einsetzende technische Entwicklung des Verfahrens durch CARL BOSCH bei der Badischen Anilin- und Sodafabrik hatte noch viele Schwierigkeiten zu überwinden, bis auch die apparativen Voraussetzungen geschaffen waren, vor allem die Konstruktion geeigneter Maschinen zur Druck-erzeugung und die Herstellung von korrosions- und hitzebeständigen Spezialstählen für die Druckapparate.

Wir begnügen uns damit, auf die erste, 1650 von GUERICKE konstruierte und später von ROBERT HOOKE, dem Mitarbeiter BOYLES, verbesserte Luftpumpe hinzuweisen, aus der sich schliesslich in vielen Etappen der mehrstufige Hochdruckkompressor entwickelt hat. Aus derselben Zeit stammt auch der PAPINSche Dampftopf mit dem Gewichtsventil, dessen Formen noch bis in die neuere Zeit an unseren Hochdruckautoklaven zu erkennen waren.

Die Entwicklung der Synthese von Treibstoffen und weiteren organischen Produkten konnte rascher vor sich gehen, nachdem man bei der Ammoniak-synthese die entsprechenden Erfahrungen gesammelt hatte. Alle diese Hochdrucksynthesen arbeiten bei einigen Hundert bis zu Tausend Atmosphären. Obwohl eine weitere Steigerung des Druckes auch im industriellen Maßstab durchaus möglich ist, sucht man eine solche im allgemeinen zu vermeiden und Verbesserungen der Verfahren eher von der Seite der Katalysatoren her zu erreichen. Nur in solchen Fällen, bei denen die Druckwirkung spezifisch

ist und nicht ohne weiteres durch andere Faktoren kompensiert werden kann, so bei der Polymerisation von Äthylen und andern Olefinen, wendet man heute Drucke von einigen Tausend Atmosphären an.

Wenn hier die Synthesen des Ammoniaks und der flüssigen Treibstoffe besonders hervorgehoben werden, so deswegen, weil es sich nicht um die Herstellung irgendwelcher Chemikalien handelt, sondern vielmehr um die Erzeugung von Produkten, welche die ganze Weltwirtschaft in Kriegs- und Friedenszeiten in höchstem Masse beeinflussen. Die aus synthetischem Ammoniak erzeugten Stickstoffdünger könnten auf keinem andern Weg in den gewaltigen Mengen gewonnen werden, die in dichtbevölkerten Ländern für die Ernährung notwendig sind. Die durch Druckhydrierung hergestellten Treibstoffe aber bilden die Voraussetzung für die Motorisierung des Verkehrs und werden sie noch viel mehr in dem Zeitpunkt bilden, in welchem die Erdöllager ihrer Erschöpfung entgegengehen.

Zum Schluss darf noch darauf hingewiesen werden, dass während der Entwicklung der Hochdrucksynthesen in den letzten 50 Jahren auch die Grundlagenforschung nicht geruht und auch ihrerseits wieder Anregungen aus der Technik empfangen hat. Wenn die Grundlagenforschung einerseits das Gebiet der Druckanwendung immer weiter ausdehnte, suchte sie andererseits zu immer höheren Drucken zu gelangen. Die Schulen von BASSET in Frankreich und von BRIDGMAN in Amerika, um nur die bedeutendsten in dieser Richtung zu nennen, überboten sich gegenseitig mit Drucken von einigen 10 000, dann von einigen 100 000 Atmosphären. Dieses Vorgehen ist in der Literatur auch schon als «Wettlauf nach hohen Drucken» gekennzeichnet worden. Die Frage aber, wie weit Naturforschung und Technik auch daraus ihre Nutzenwendungen ziehen werden, lassen wir heute noch offen.
