© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Ueber künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation.

Von **Hermann Traube.**

Berlin, Zweites chemisches Institut der Universität,
October 1901.

Unter den Produkten der Hochöfen findet man bekanntlich eine grosse Zahl krystallisirter anorganischer Verbindungen, die zweifellos durch Verflüchtigung entstanden sind. Auch bei Mineralien hat man Veranlassung, in manchen Fällen eine Bildung durch Sublimation anzunehmen, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, diese Annahme in allen Fällen experimentell zu bestätigen. Bei der künstlichen Darstellung von Mineralien hat man durch reine Verflüchtigung, unter Ausschluss chemischer Processe, im Vergleich zu anderen Methoden nur verhältnissmässig unbedeutende Ergebnisse erzielt. Einige Substanzen, wie Schwefelblei oder Quecksilberchlorür, kann man bei Luftabschluss durch Verflüchtigung ohne Weiteres krystallisirt erhalten, während man bei anderen, wie z. B. beim Schwefelzink, nach dem Vorgange von Henri St. Cl. Deville und Troost die Sublimation in einem indifferenten Gas (Stickstoff und Wasserstoff) ausführen muss. Der Grund, dass man bei der Methode der reinen Sublimation bis jetzt nur wenig Erfolg hatte, liegt wohl darin, dass die Siedepunkte der meisten anorganischen Verbindungen sehr hoch liegen und bei so hohen Temperaturen der oxydirende Einfluss der Luft oder die reduzirende Wirkung der Flammengase sich schwer verhindern lässt. Durch Arbeiten im luftverdünnten Raum würde ja die Siedetemperatur erheblich herabgesetzt werden können, aber die technischen Schwierigkeiten bei Ausführung solcher Versuche, bei denen doch immer noch sehr hohe Temperaturen in Frage kommen, sind ungemein schwer zu überwinden. Nun kann man aber den Siedepunkt eines hochsiedenden Körpers A herabsetzen, wenn man ihn zusammen mit einer bei niedrigerer Temperatur sublimirenden Verbindung B erhitzt. Bei organischen Substanzen macht man bekanntlich von dieser Methode ausgiebigen Gebrauch, indem hochflüchtige Verbindungen bei Gegenwart von Wasserdampf oft bei niedriger Temperatur destillirt werden können. Dass Wasserdampf in ähnlicher Weise auch auf den Siedepunkt anorganischer Stoffe einwirken wird, ist in einigen wenigen Fällen schon bekannt, z. B. bei der Borsäure, die für sich allein nur bei sehr hoher Temperatur flüchtig ist, mit Wasserdampf sich aber sehr leicht sublimiren lässt. Eine ähnliche Wirkung wie Wasserdampf müssen natürlich auch andere Dämpfe besitzen, so weiss man ja, dass Schwefelzink mit Salmiakdämpfen sehr leicht flüchtig ist. Die oben erwähnten schwer flüchtigen Hochofenprodukte verdanken ihre Entstehung wohl oft dem Umstand, dass sie zusammen mit anderen Dämpfen und Gasen leichter sublimirten.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Eine von diesem Gesichtspunkt aus zu erklärende Erscheinung wurde beobachtet, als die Darstellung von krystallisirtem Cerwolframat nach der von MANROSS[1] für den Scheelit angegebenen Methode durch Schmelzen des amorphen Wolframats mit einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium im Porzellantiegel unternommen wurde. Bei diesen Versuchen, die bei einer Temperatur von ca. 1400° C., wo Chlornatrium und Chlorkalium stark verdampften, ausgeführt wurden, zeigte es sich, dass auch ein Theil des Cerwolframats sich verflüchtigt und in schönen Krystallen oben auf den Tiegeldeckel angesetzt hatte. Auch die Tiegelwände waren an ihrer Aussenseite z. Th. mit einem Ueberzug von Cerwolframatkrystallen bedeckt, aber nur an solchen Stellen, an denen, wie man annehmen musste, auch die Chloride durchgedrungen waren. Das Cerwolframat, welches ein hohes specifisches Gewicht besitzt, sinkt nämlich in der Chlornatrium-Kalium-Schmelze zu Boden und die Tiegelwände waren stets in der Ausdehnung, in welcher das Cerwolframat im Tiegelinnern sich befand und nach dem Erkalten eine zusammenhängende Schicht bildete, frei von jedem äusseren Ueberzug. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden nun noch einige andere Körper auf ihre Flüchtigkeit in Chlornatriumdämpfen geprüft. Zu diesen Versuchen wurde ein elektrischer Ofen benützt, dessen Beschreibung nachstehend folgt.

Der von Herrn Dr. C. A. TIMME in Berlin construirte (patentirte) Ofen[2], welcher sich bereits seit einigen Jahren in der Technik gut eingebürgert hat, ist auffallender Weise zu wissenschaftlichen Versuchen noch nicht verwendet worden, trotzdem er vor andern Erhitzungsapparaten erhebliche Vortheile besitzt. Den eigentlichen Ofen umgiebt ein gusseiserner Mantel (bei neueren Modellen ist dieser durch einen solchen von Chamotte ersetzt), dem für die Praxis bisher die Gestalt eines vierseitigen, rechtwinkligen, an der Stirnseite mit einer verschliessbaren Oeffnung versehenen, rechtwinkligen Prismas von beliebiger Grösse gegeben wird. Für wissenschaftliche Untersuchungen, bei denen es sich ja in den meisten Fällen um die Erhitzung von Tiegeln handelt, ist es besser, wenn die Oeffnung oben angebracht und ein sechsseitiges Prisma als Form gewählt wird. In dem Gehäuse befinden sich nun 5 (eventuell 7) leicht auswechselbare Chamotteplatten, von welchen 4 vollständig von Platiniridiumdrähten durchzogen sind. Die an der Stirnseite vorstehenden Drahtenden münden in die an der Vorderseite angebrachten 4 Contactklemmen, mittelst deren der Ofen in den elektrischen Strom eingeschaltet wird. Die Platten sind aus besonders feuerfestem, möglichst eisenfreiem Chamotte hergestellt und durch

[1] MANROSS: Ann. Chem. Pharm., **81**, 243; **82**, 348. — Journ. f. prakt. Chem., **26**, 128.

[2] Der Ofen ist ausser von dem Erfinder von Kähler & Martini und B. Rössler & Co. in Berlin zu beziehen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Asbesteinlagen isolirt, um die Hitze möglichst zusammenzuhalten. Die Einrichtung, dass die Platten nicht fest mit einander verbunden sind, bringt den Vortheil mit sich, dass ein Zerspringen oder Verziehen des Ofens ausgeschlossen ist. An diesem Uebelstande leiden nämlich alle bisher nach ähnlichem Prinzip construirten elektrischen Oefen, die entweder von Platindrähten durchzogene Muffeln oder von Drähten umwickelte Chamottecylinder darstellen[1]. Durch die 4 Contactklemmen wird es ferner ermöglicht, eine beliebige Platte aus dem Strom auszuschalten und von der Erwärmung auszuschliessen, also die Hitze im Ofen beliebig zu vertheilen. Die Auswechselbarkeit der Platten gestattet ferner leicht etwa nöthige Reparaturen, wie sie in Folge des Durchschmelzens der Platiniridiumdrähte nothwendig werden können. Der defekt gewordene Draht lässt sich mittels eines Häckchens leicht aus der Platte herausnehmen und die beiden Drahtenden an der schadhaften Stelle durch einen kleinen Ersatzdraht verknüpfen und durch Feingold fest verlöthen. Zum Gebrauch des Ofens hat der Erfinder noch einen Widerstand construirt, der sich aus 7 gleichfalls auswechselbaren Elementen zusammensetzt, bei denen die Widerstandsdrähte in einer Emaille liegen und dadurch vor Oxydation geschützt sind. Ein schadhaftes Element lässt sich auch hier sehr leicht durch ein neues ersetzen. Bei Benützung des Widerstandes ist besonders darauf zu achten, dass der Hebel in Zwischenräumen von 3—4 Minuten von Contact zu Contact fortbewegt wird, um eine allmähliche Erwärmung zu bewirken und den Widerstand nicht allzustark zu belasten. Zur Benützung erfordert der Ofen bei 110 Volt 12 Ampère, für Berlin belaufen sich die Kosten für eine Stunde bei der grössten anwendbaren Stromstärke auf ca. 20 Pfennig. Die höchste Temperatur, die man im Ofen erzeugen kann, beträgt nach Messung mit dem Le Chatelier'schen Pyrometer ca. 1500 C. Die Vortheile dieses Ofens gegenüber anderen liegen vornehmlich darin, dass Reduktionsvorgänge, wie sie durch Flammengase oder im elektrischen Lichtbogen zu Stande kommen, ausgeschlossen sind. Die Temperatur lässt sich ferner sehr bequem durch den dazu gehörigen Widerstand reguliren. Für die Steigerung der Temperatur bei allmählicher Erhöhung der Stromstärke können allgemeine Angaben allerdings wohl nicht aufgestellt werden, da die Temperaturzunahme auch von der Beschaffenheit des Chamottes abhängt, die nicht immer die gleiche sein dürfte. Man ist aber im Stande, die Wirkung des Ofens nach dieser Richtung hin selbst leicht auszuprobiren, indem man beim Fortschreiten von Contact zu Contact im Widerstande die Temperatur in jedem Ofen durch Seeger'sche Schmelzkegel oder mittels des Le Chatelier'schen Pyrometers ein für allemal bestimmt.

---

[1] Vergl. u. a. Nernst: Zeitschr. f. Elektrochemie, 7, 153, 1900. — Holborn u. Day: Ann. Phys. Chem., 1900, 524. — Dölter: Centralblatt f. Min. etc., 1901, 589.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Zur Darstellung gelangten folgende Verbindungen: Wolframsaures und Molybdänsaures Cer, Didym, Lanthan, Calcium, Blei, ferner Baryumsulfat, sowie Mischungen dieser Salze. Die Wolframate und Molybdate wurden zunächst als amorphe Niederschläge durch Fällung der salzsauren oder salptersauren Salze durch normales Natriumwolframat Na_2WO_4 erhalten und zusammen mit dem acht- bis zehnfachen ihres Gewichtes eines Gemenges von 2 Theilen NaCl und 1 Theil KCl erhitzt, die Temperatur, ca. 1400° C, war so hoch, dass sich lebhafte Dämpfe von Kalium- und Natriumchlorid entwickelten. Zu den Schmelzversuchen wurden theils Platintiegel, theils Porzellan-Tiegel oder einseitig geschlossene Röhren benützt. Stets verflüchtigte sich ein kleiner Theil der angewandten Wolframate und Molybdate und setzte sich in lebhaft glänzenden Kryställchen oben auf den Tiegeldeckel oder an den Röhrenwandungen ab. Auch Mischkrystalle von Baryumsulfat und Cerwolframat, die an anderer Stelle näher beschrieben werden sollen, sowie reines Baryumsulfat, allerdings nur in geringer Menge und bei längerer Versuchsdauer wurden durch Sublimation erhalten. Für sich allein, ohne Zusatz der erwähnten Chloride, konnten diese Verbindungen nie zur Verflüchtigung gebracht werden. Ebenso wie diese Substanzen, dürfte es wohl gelingen, unter ähnlichen Bedingungen auch manche andere Mineralien und schwer flüchtige Körper durch Sublimation krystallisirt darzustellen. Es muss nun durch weitere Versuche festgestellt werden, welche leichter flüchtige Verbindungen besonders geeignet sind, die Sublimirbarkeit solcher Stoffe zu erhöhen, die für sich allein auch bei sehr hohen Temperaturen nicht verflüchtigt werden können. Hierbei wird es jedenfalls auf das Molekulargewicht, die molekulare Verdampfungswärme der leichter flüchtigen Stoffe und auf die Mischbarkeit der beiden gemeinschaftlich sublimirenden Körper im flüssigen Zustande ankommen.

Für die Erklärung der natürlichen Bildungsweise mancher Mineralien und Erzlagerstätten können durch solche Versuche wohl wichtige Aufschlüsse gefunden werden. Der Scheelit z. B. gehört zur Mineralassociation der Zinnerzlagerstätten, für die nach den bekannten Untersuchungen Daubrée's eine Entstehung durch Sublimation sehr wahrscheinlich geworden ist. Die Darstellung dieses Minerals durch Verflüchtigung wurde von Daubrée allerdings nicht in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen. Aus den oben mitgetheilten Versuchen ergiebt sich aber, dass der Scheelit sich unter ganz ähnlichen Bedingungen bilden kann, wie die mit ihm vergesellschafteten Mineralien, somit hat die Hypothese Daubrée's von der Entstehung der Zinnerzlagerstätten eine weitere Bestätigung erhalten.

Im Anschluss an die hier mitgetheilten Versuche mögen noch einige Beobachtungen über die Färbung der dargestellten Ver-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

bindungen angeführt werden. Das reine krystallisirte Cerwolframat zeigt als Eigenfarbe hellgelblich grün. Es ist nun sehr bemerkenswerth, dass namentlich bei Schmelzversuchen, die längere Zeit (6—8 Stunden) andauerten, die Krystalle in demselben Tiegel die verschiedenartigsten Färbungen aufwiesen, bläulich violett, rosa bis fast rothbraun und zwar hatten offenbar die Krystalle, welche der grössten Hitze ausgesetzt waren, die intensivste Färbung angenommen. Chemisch liess sich bei den verschieden gefärbten Krystallen nicht die geringste Verschiedenheit nachweisen. Didymwolframat bildete hell rosa bis dunkel rothbraun und auch amethystfarbige Krystalle, Cermolybdat weisse bis hochrothe, oder gelbe bis gelbbraune, ebenso Bleimolybdat, dessen hochrothe Krystalle ganz denen des Vorkommens von Utah glichen. Die Annahme, dass eine organische Beimengung die Färbung veranlasst haben kann, ist natürlich bei der hohen Temperatur, der diese Krystalle ausgesetzt waren, ausgeschlossen, auch fremde anorganische Verbindungen (Chrom etc.) können kaum die Ursache dieser Erscheinung sein, es wäre sonst unerklärlich, dass in ein und demselben Schmelzversuch die nämliche Substanz so verschiedenartige Farben aufweist. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, dass bei der hohen Temperatur, bei der sich die Krystalle bildeten, eine ganz geringe Menge Wolframsäure resp. Molybdänsäure zu niedrigeren Oxyden reducirt wurde, welche dann diese Färbungen hervorriefen. Durch eine Analyse lässt sich diese Vermuthung nicht erhärten, aber bei der bekannten färbenden Kraft der niedern Oxyde des Wolfram's und Molydän's hat sie viel Wahrscheinlichkeit für sich.

Herrn Dr. Timme bin ich für die Freundlichkeit, mit der er mir seinen elektrischen Ofen zu meinen Versuchen zur Verfügung stellte, zu vielem Dank verpflichtet.

Ueber Elephas Trogontherii Pohl. in Schlesien.
Antwort auf die »Richtigstellung« des Herrn Wilhelm Volz.

Von **Ewald Wüst.**

Halle a. S., 24. Oktober 1901.

Auf Seite 588—589 des laufenden Jahrganges des Centralblattes für Mineralogie etc. wirft mir Herr Wilhelm Volz aus Breslau vor, in zwei Fällen Stellen aus seinen Abhandlungen über die schlesischen Funde von *Elephas Trogontherii* Pohl. falsch citirt zu haben.

Zunächst behauptet Herr Volz, ich hätte mit meiner Angabe[1],

---

[1] Wüst: Untersuchungen über das Pliocän ... Thüringens ... (Abh. d. naturf. Ges. zu Halle, Bd. 23, 1901), S. 105.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1901

Band/Volume: 1901

Autor(en)/Author(s): Traube Hermann

Artikel/Article: Ueber künstliche Darstellung von Mineralien durch Sublimation. 679-683