

Daß die Reaktionsgeschwindigkeit in ammoniakalischer Lösung größer ist, ersieht man aus dem Vergleich der letzten Zahlenreihe in beiden Tabellen. Zugleich ergibt sich aber auch, daß nicht mehr Ammonium eingetreten ist, als dem Calcium entspricht.

Eine Anlagerung von  $\text{NH}_3$  an die Hydroxylgruppen hat mithin nicht stattgefunden.

Die Versuchsergebnisse LEMBERG's (a. a. O.) über den Austausch des Calciums gegen Ammonium sind durch unsere Versuche am Desmin ohne Einschränkung bestätigt worden. Es handelt sich hier offenbar um chemische Gleichgewichte, so daß durch genügend oft wiederholte Erneuerung der Lösung praktisch alles Ca durch  $\text{NH}_4$  ersetzt werden kann.

Wir hatten festgestellt (a. a. O.), daß völlig entwässerter Desmin das ausgetriebene Wasser nicht wieder aufnimmt, wobei es gleichgültig ist, ob er durch Erhitzen bis zur Rotglut oder nur bei  $470^0$  im Vakuum entwässert wurde. Es war von Interesse, zu untersuchen, ob bei völliger Entwässerung auch die Austauschbarkeit der Basen verloren geht. Während frischer Desmin unter gleichen Versuchsbedingungen in 15 Tagen sein gesamtes Calcium gegen Ammonium austauschte, hatte sich im völlig entwässerten nur etwa  $\frac{1}{10}$  des Calciums ersetzt. Ob diesem Basenaustausch des völlig entwässerten Desmins eine ebenfalls sehr langsame Hydratbildung vorausgeht, war nicht zu entscheiden.

Breslau, Min. Institut der Universität, November 1914.

## Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Sammelkristallisation.

Von A. Beutell in Breslau.

Die Erkenntnis, daß die Sammelkristallisation in der Metamorphose der Gesteine eine außerordentlich wichtige Rolle spielt, tritt immer deutlicher zutage. Ganz neuerdings betont F. RIXNE in einer interessanten Studie (VII. Jahresber. niedersächs. geolog. Verein, Hannover 1914) ihre große Bedeutung für die Genese der Salzlager und Silikatgesteine.

Da sich das Wachsen großer Kristalle auf Kosten kleiner in Lösungen so langsam vollzieht, daß ein Vorlesungsversuch darauf nicht gegründet werden kann, versuchte ich, die Sammelkristallisation durch Sublimation sichtbar zu machen. Genau wie in einer Lösung die großen Kristalle wegen ihrer relativ geringen Lösungstension auf Kosten der kleinen wachsen, fallen in einer Dampf-atmosphäre die kleinen den großen zum Opfer, weil sie eine relativ große Verdampfungstension besitzen.

Als geeignete Substanz faßte ich den Schwefel ins Auge. Ich hatte bei den Versuchen über die Einwirkung von Hauerit auf

Silberblech (dies. Centralbl. 1913. p. 758—768) nachgewiesen, daß der Schwefel im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig ist, doch mußte erst festgestellt werden, ob die Verdampfung so schnell verlief, daß ein deutlich sichtbarer Schwefelbeschlag im Laufe einer Vorlesung wieder verschwand. Zu diesem Zwecke füllte ich ein Glasrohr z. T. mit Bruchstücken von natürlichen Schwefelkristallen an, versah dasselbe dann mit einer Verengung zum Abschmelzen und schmolz schließlich das offene Ende an einem Schriff der BEUTELL'schen Quecksilberpumpe (dies. Centralbl. 1911. p. 491—495). Nach dem Evakuieren und Zuschmelzen tauchte ich das Ende des Rohrs, in dem sich der Schwefel befand, in siedendes Wasser, damit sich an dem kalten Teil ein Schwefelbeschlag bilden sollte. Gegen meine Erwartung trat dies erst nach längerer Zeit ein, doch war dann die Menge des sublimierten Schwefels so beträchtlich, daß die Rückwanderung viele Stunden in Anspruch nahm. Außerdem beobachtete ich, daß sich noch nach dem Entfernen aus dem heißen Wasser reichlich Schwefeldämpfe an der Glaswand verdichteten, und zwar bildete sich ein starkes Sublimat nur in der nächsten Umgebung der Schwefelstücke, d. h. an dem Teil des Rohres, der vorher im heißen Wasser gesteckt hatte. Dieser zunächst auffallende Vorgang erweckt den Anschein, daß die Schwefeldämpfe wegen ihrer Schwere im unteren Teil des Glasrohres bleiben. Da jedoch eine derartige Annahme im Vakuum unmöglich ist, wurden weitere Versuche angestellt. Es wurden mehrere 1,6 cm weite Rohre etwa zur Hälfte mit Schwefelstücken gefüllt, dann evakuiert und zugeschmolzen. Taucht man ein solches Rohr 1—2 Minuten in siedendes Wasser, so bildet sich zunächst kein Beschlag von Schwefel. Nimmt man die Rohre aus dem heißen Wasser heraus, so bemerkt man sofort einen Unterschied zwischen den dünnwandigen und den dickwandigen. Während die dünnwandigen (Reagenzrohre) einen starken, gelblichweißen Beschlag liefern, der stellenweise NEWTON'sche Farben aufweist, erscheint bei den dickwandigen Rohren kein nennenswerter Anflug. Hält man jedoch ein solches dickwandiges Rohr nach dem Herausziehen aus dem heißen Wasser unter die fließende Wasserleitung, so bildet sich in dem vom Schwefel angefüllten Ende ein ebenso reichliches Sublimat. Außer der Dicke der Glaswand ist auch der Durchmesser der Rohre von Einfluß auf den Verlauf der Erscheinung. So erreicht man bei einem 3 cm weiten Rohre erst nach 2—3 Minuten einen deutlichen Beschlag und bei einem 4 cm weiten ist auch durch 5 Minuten lauges Erwärmen im siedenden Wasser noch kein Sublimat an der Glaswand zu erzielen.

Die Erklärung dieser interessanten Erscheinungen ist eine relativ einfache. Da das Vakuum der beste Wärmeisolator und der Schwefel ein schlechter Wärmeleiter ist, erwärmt er sich im evakuierten Rohr beim Eintauchen in heißes Wasser nur an den

Berührungspunkten mit der Glaswand. Der entwickelte Dampf kondensiert sich jedoch sofort an den kalten Schwefelstücken im zentralen Teil und gelangt nicht bis an das aus dem Wasser herausragende kalte Rohrende. Es findet, solange das Rohr im heißen Wasser steckt, eine unmerkliche Sublimation des Schwefels von außen nach innen statt. Nimmt man das Rohr aus dem heißen Wasser heraus, so kühlt es sich, namentlich wenn es dünnwandig ist, in Berührung mit der kühlen Umgebung rasch ab. Die Glaswand ist daher kälter als die erwärmten Stellen des Schwefels, und so kondensieren sich die Schwefeldämpfe an ihr, doch wird sicherlich immer noch der größte Teil an der Oberfläche der nicht erwärmten Schwefelstücke verdichtet. Bei einem dickwandigen Glasrohr ist die Abkühlung in der Luft so langsam, daß die Kondensation der Schwefeldämpfe schon beendet ist, bevor dasselbe die Zimmertemperatur angenommen hat. Es entsteht daher an der Glaswand nur dann ein Schwefelbeschlag, wenn man das Rohr rasch in kaltem Wasser abkühlt. Ist der Rohrdurchmesser größer als 3 cm, so ist beim Erwärmen in siedendem Wasser die Destillation nach dem Rohrrinnern so lebhaft, daß selbst beim Abkühlen in kaltem Wasser nur ein ganz schwacher, für Demonstrationszwecke unzureichender Schwefelbeschlag entsteht.

Das Auspumpen der Rohre muß sehr sorgfältig vorgenommen werden, da sonst das Zurücksublimentieren des Schwefels von der Glaswand nach den Schwefelstücken die in einer Vorlesung zur Verfügung stehende Zeit weit überschreitet. Es genügt nicht, auszupumpen, bis das an der Pumpe befindliche Kathodenrohr rein grünes Kathodenlicht gibt, vielmehr ist es notwendig, das Rohr mit dem Schwefel bei abgestelltem Hahn noch viele Stunden mit der Pumpe in Verbindung zu lassen. Es entweicht nämlich aus den Schwefelstücken noch lange Zeit Luft, und daher geht das Vakuum schon nach kurzer Zeit stark zurück. Es muß dann von neuem nachgepumpt werden, und erst wenn sich das Vakuum nach längerem Stehen (etwa über Nacht) nicht wesentlich verschlechtert hat, darf das Rohr abgeschmolzen werden. Das Auspumpen kann 2—3 Tage in Anspruch nehmen; es dauert um so länger, je poröser der Schwefel ist. Aus diesem Grunde ist der natürliche kristallisierte Schwefel am geeignetsten. Er ist fast frei von Poren, während der kristalline im Gegenteil sehr porös ist und daher beim Auspumpen viel mehr Zeit in Anspruch nimmt. Der Stangenschwefel steht in der Mitte zwischen beiden und ist daher dem natürlichen derben Schwefel für diesen Zweck vorzuziehen. Im übrigen weisen sorgfältig ausgepumpte Rohre, gleichgültig ob sie mit kristallisiertem, derbem oder Stangenschwefel gefüllt sind, im Anfang keine merklichen Unterschiede auf. Ganz ungeeignet ist für diese Versuche der künstliche kristallisierte Schwefel, weil er reich an Einschlüssen von Schwefelkohlenstoff ist.

Nachdem die Bedingungen ermittelt waren, unter denen ein deutliches, auch auf größere Entfernungen sichtbares Schwefelsublimat zu erzielen war, mußte noch festgestellt werden, wie lange bei Zimmertemperatur das Zurücksublimieren zu den Schwefelstücken dauerte. Wie die folgenden Daten zeigen, nimmt die Demonstration der Sammelkristallisation nicht mehr als eine viertel bis halbe Stunde in Anspruch; der sehr instruktive Versuch kann mithin bequem im Laufe einer Vorlesung ausgeführt werden.

Rohr No. 1: 3 cm weit, ziemlich dickwandig, von 22 cm Länge, ist bis zur Hälfte mit Stücken kristallisierten Schwefels von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  cm Größe gefüllt. 2 Minuten in siedendes Wasser getaucht und dann unter der Wasserleitung abgekühlt, gibt es einen starken Schwefelbeschlagn, welcher bei Zimmertemperatur in 20 Minuten wieder verschwunden ist. Taucht man es 3 Minuten in siedendes Wasser, so ist der Beschlag noch reichlicher, jedoch ohne daß dadurch der Versuch an Anschaulichkeit gewinnt; erst nach 30 Minuten ist in diesem Falle der Schwefel zurücksublimiert.

Rohr No. 1a: 2,7 cm weit, ziemlich dickwandig, von 18 cm Länge, ist zur Hälfte mit  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  cm großen Stücken von natürlichem, derbem Schwefel gefüllt.  $1\frac{1}{2}$  Minuten in siedendes Wasser getaucht und dann in kaltem Wasser gekühlt, zeigt es einen ausreichenden Schwefelbeschlagn, der bei Zimmertemperatur bereits in 6 Minuten wieder verschwunden ist. Durch 2 Minuten langes Erwärmen auf  $100^{\circ}$  ist der Schwefelbeschlagn entsprechend stärker, doch braucht er dann 10 Minuten zum Zurückdestillieren. Nach 2 Monaten hatte sich das Rohr dadurch, daß trotz des langen Evakuierens Luft aus den Poren entwichen war, derartig verschlechtert, daß es nach 2 Minuten langem Erhitzen in siedendem Wasser nur einen ganz schwachen und selbst nach 3 Minuten nur einen unzulänglichen Beschlag gab. Aus diesem Grunde ist der derbe natürliche Schwefel für den Versuch nicht empfehlenswert.

Rohr No. 2b: 2,7 cm weit, ziemlich dickwandig, von 18 cm Länge, ist zur Hälfte mit Stücken von Stangenschwefel gefüllt. Nach 2 Minuten langem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  und darauf folgender Abkühlung bildete sich ein starker Beschlag von Schwefel, der in 14 Minuten wieder verschwunden ist. Nach 2 Monaten hat auch dieses Rohr nachgelassen, so daß es erst nach 3 Minuten langem Erhitzen einen schwachen Beschlag lieferte, welcher ca. 30 Minuten zum Verschwinden brauchte.

Am besten bewährt sich für die Versuche der natürliche kristallisierte Schwefel, weil er frei von Poren ist; Röhre, die mit solchen Schwefelstücken gefüllt sind, bleiben unverändert und immer brauchbar.

Röhre No. 2 und 3: Die beiden Röhre sind ganz gleich, 1,6 cm weit, dünnwandig und 14 cm lang; sie sind beide mit natürlichem kristallisierten Schwefel gefüllt.  $1\frac{1}{2}$  Minuten in siedendes



Wasser getaucht, gaben sie ohne Kühlung mit kaltem Wasser nach dem Herausnehmen einen guten Beschlag, der in 13 Minuten wieder verschwunden ist. Bei gleichlangem Erwärmen mit darauf folgender Wasserkühlung ist das Sublimat viel stärker, weil dann weniger Schwefel nach dem Innern destilliert; er braucht dann 20 Minuten bis zum Verschwinden.

Solche kleine Rohre sind geeignet für Demonstrationen in kleinen Kreise; für ein größeres Auditorium empfehlen sich die 3 cm weiten.

Läßt man ein solches mit Schwefel gefülltes Rohr einige Stunden in siedendem Wasser, wobei der ganze Schwefel auf 100<sup>0</sup> erwärmt wird, so bildet sich in dem kalten Teil über dem Schwefel ein fast weißes, kristallines Sublimat, das nach seinem Aussehen verschieden ist von dem gewöhnlichen, durch kurzes Erwärmen erhaltenen. Nach einigen Monaten kann man mit der Lupe in diesem Beschlag kleine, glänzende Kriställchen erkennen; es findet also auch hier ein Wachsen der größeren Kristalle auf Kosten der kleinen statt. Leider vollzieht sich dieser Prozeß so langsam, daß die Kriställchen bis jetzt zur kristallographischen Untersuchung noch ungeeignet sind. Ob es sich hier um eine andere Modifikation des Schwefels handelt, kann zunächst noch nicht entschieden werden, doch weist die langsame Verdampfung darauf hin. Auch eine andere Beobachtung macht die Existenz einer weniger flüchtigen Modifikation wahrscheinlich. Taucht man nämlich ein evakuiertes Rohr mit Schwefel einige Minuten in heißes Wasser und dreht nach dem Herausnehmen das oberste Ende nach unten, so hinterlassen die Schwefelstücke beim Rutschen über die heiße Glaswand weiße Striche, die nach einigen Wochen kristallinisch aussehen und nach Monaten noch nicht verschwunden sind. Durch Eintauchen in heißes Wasser kann man sie in wenigen Augenblicken vertreiben.

Breslau. Min. Institut der Universität, August 1914.

### Geologisch-mineralogische Beobachtungen in Indien.

Von **Richard Lang** in Tübingen.

#### 4. Besteht die Möglichkeit gleichzeitiger lateritischer und nicht lateritischer Verwitterung in den Tropen?

In den ersten beiden Aufsätzen über meine geologisch-mineralogischen Beobachtungen in Indien habe ich darüber berichtet, daß ich auf meinen Reisen durch Java, Sumatra und Malakka an der Erdoberfläche ausschließlich Braunerden und Humuserden gefunden habe und daß erst unter diesen Laterit aufzutreten pflegt. Nach der heute herrschenden Anschauung schließt

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A.

Artikel/Article: [Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung der Sammelkristallisation. 144-148](#)