

Tertiär Amerikas nicht bekannt ist. Andererseits wissen wir, daß die Gattung bei uns in Europa im Pliocän ausgestorben ist. Eine Abwanderung im Diluvium von Europa unmittelbar nach Amerika ist daher zum mindesten unwahrscheinlich! Es bliebe als einzige Möglichkeit der Weg über Asien. Wenn man aber berücksichtigt, daß die amerikanischen Formen den alttertiären weit näher stehen als unseren jungtertiären, so macht das eine solche Annahme nicht wahrscheinlich.

Wenn ich zum Schlusse die Ergebnisse unserer Diskussion über die hier angeschnittene Frage kurz zusammenfassen darf, so will es mir scheinen, als ob unsere Anschauungen, trotz mancher gegenteiliger Ansichten, gar nicht so weit auseinandergehen, als es den Anschein haben könnte. Herrn OFFENHEIM, der sich vorzugsweise mit den alttertiären Binnenmolluskenfaunen beschäftigte, mußten dabei die Beziehungen einer Anzahl von Formen mit lebenden außereuropäischen, die ich nie bestritten und auf die ich selbst mehrfach hingewiesen habe, in die Augen springen, während ich von den jüngeren zu den älteren fortschreitend immer und immer wieder auf den engen Zusammenhang unserer heute hier lebenden Binnenmollusken mit den tertiären hinweisen mußte. Und an dieser Überzeugung, daß sich die überwiegende Zahl unserer heutigen europäischen Binnenmollusken, von wenigen später zugewanderten Formen wie *Eulota fruticum*, *Zebrina detrita* usw. abgesehen, von tertiären europäischen Vorfahren ableiten läßt, muß ich auch heute noch festhalten. Es wird eine Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, diesen Zusammenhängen im einzelnen nachzugehen und die Entwicklungsreihen allmählich herauszuarbeiten.

## Die Wasserbindung im Heulandit.

Von A. Beutell in Breslau.

Mit 5 Textfiguren.

(Schluß.)

### Experimenteller Teil.

Um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, habe ich meine Apparatur, soweit ich es verantworten konnte, der WEIGEL'schen ähnlich gemacht. Den Einwurf der Ungenauigkeit der Temperaturkonstanz habe ich dadurch ausgeschaltet, daß ich mit konstantem Batteriestrom gearbeitet habe, bei dem Temperaturschwankungen nicht über  $\pm 1^{\circ}$  betragen. Den Herren Professoren BORNEMANN, OBERNOFFER und BAUER von der Technischen Hochschule, welche mir monatelang ihre Räume und Einrichtungen zur Verfügung gestellt haben, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank. Die Anpassung an die WEIGEL'sche Apparatur ist durchaus nicht immer vorteilhaft, sondern bringt in mancher Hinsicht erhebliche Schwierigkeiten in die Untersuchung.

Untersuchungsmethode: Darüber, daß der Heulandit, wenn man ihn über  $180^{\circ}$  erhitzt, das ausgetriebene Wasser nicht wieder im vollen Umfange oder wenigstens sehr langsam aufnehmen kann, herrscht allgemeine Übereinstimmung. Der Grund hierfür kann nur in der Umwandlung der ursprünglichen Substanz gesucht werden. Der Grad der Umwandlung wird außer von der Temperatur im hohen Maße von der Zeit abhängen. Da nach WEIGEL selbst bei einer Erhöhung der Temperatur um einen sehr großen Betrag (etwa  $80^{\circ}$ , p. 11) die Entwässerung bereits nach 16 Stunden zum Gleichgewicht führt, ist es unnötig und daher unstatthaft, Entwässerungsversuche bei kleineren Intervallen länger als 16 Stunden auszudehnen. Versuchszeiten von über 600 Stunden, wie sie WEIGEL angewendet hat, müssen zu falschen Resultaten führen. SCHEUMANN (Die Naturwissenschaften, Berlin 1920, Heft 13, p. 259), welcher mit der STOKLOSSA'schen Apparatur gearbeitet hat, erklärt dieselbe als nicht einwandfrei, „da sich die Versuche nicht mit übereinstimmendem Erfolge wiederholen ließen“. Die von RINNE (a. a. O. p. 13) erhobene Forderung, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erwiesen werden müsse, enthält denselben Vorwurf der Unzuverlässigkeit der Apparatur. Durch umfangreiche Vorversuche habe ich mich bemüht, die Ursachen für die wesentlichen Änderungen der Ergebnisse festzustellen und habe gefunden, daß bei Beschleunigung des übergeleiteten Luftstromes die Resultate unsicher wurden. Die Schuld darf nicht in der Unzuverlässigkeit der Apparatur gesucht werden, sondern in der Handhabung, wobei scheinbar unwichtige Umstände eine bedeutende Rolle spielen. Sodann habe ich, um Resultate zu erzielen, welche mit den WEIGEL'schen direkt vergleichbar waren, meine Versuchsbedingungen ändern müssen. Statt einen Luftstrom anzuwenden, dessen Feuchtigkeitsgehalt mit der Temperatur stieg, wie es zur Erzielung größerer Beständigkeitsintervalle erwünscht wäre, habe ich bei den neuen Versuchen stets Luft verwandt, die bei Zimmertemperatur mit Feuchtigkeit gesättigt war. Notgedrungen mußten infolgedessen die Versuchszeiten bei Wässerungen verlängert werden, da mit dieser relativ trockenen Luft in 14—16 Stunden keine Sättigung erreicht werden konnte. An Stelle der von WEIGEL benutzten Vorrichtung (3 Waschflaschen mit Wasser und ein Kugelrohr mit Glaswolle, a. a. O. p. 7) zur Sättigung der übergeleiteten Luft mit Wasserdampf, die nach meiner Ansicht keine Sättigung gewährleistetete, benutzte ich ein mit Wasser gefülltes ca. 100 cm langes und  $2\frac{1}{2}$  cm weites, fast horizontal liegendes Glasrohr, durch welches die Luftblasen langsam, wie Perlen aneinandergereiht, hindurchgingen. Durch eine Tropfpumpe mit konstantem Niveau wurde die Luft langsam durch den Ofen gesaugt. Der durch den Ofen gesangte Luftstrom war viel lebhafter als bei den BLASCHKE'schen und STOKLOSSA'schen Wässerungen, bei denen alle drei Sekunden

eine Luftblase in den Ofen gesaugt wurde. Diese Verstärkung des Luftstromes lieferte zunächst ganz unsichere Resultate, während das ganz langsame Durchsagen stets zuverlässige und übereinstimmende Ergebnisse aufgewiesen hatte. Diese auffallende Erscheinung erklärt sich dadurch, daß beim ganz langsamen Durchsagen kein kontinuierlicher Luftstrom zustande kommt, sondern daß die ganze im Ofen vorhandene Luftsäule stoßweise (alle 3 Sek.) durch den Ofen geschoben wird, wobei die Versuchssubstanz immer wieder mit neuer Luft in Berührung kommt. Bei rascherem Durchsagen entsteht ein kontinuierlicher Luftstrom, doch setzt dieser nach bekannten physikalischen Versuchen nicht, wie es wünschenswert wäre, die ganze Luftsäule des Ofens in Bewegung, sondern fließt fadenförmig durch denselben hindurch, wobei er sich den Weg sucht, der ihm den geringsten Widerstand entgegensetzt; der Luftstrom wird daher nur ausnahmsweise über die Oberfläche der Versuchssubstanz streichen. Die zu wässernde Substanz wird sich aus diesem Grunde im allgemeinen in ruhender Luft befinden; der Austausch der Feuchtigkeit wird nur durch Diffusion und daher nur sehr langsam vor sich gehen. Unter Anwendung einer möglichst kurz bemessenen Versuchszeit (14—16 St.) wird daher häufig keine Sättigung erreicht werden: der gegen unsere Apparatur erhobene Vorwurf, daß sich die Ergebnisse nicht reproduzieren lassen, dürfte hierin seinen Grund haben. Bei noch stärkerem Luftstrom, wie ihn offenbar WEIGEL verwandt hat, wird die ganze Luftsäule des Ofens in Bewegung gesetzt werden: Ein ziemlich rasches und ein ganz langsames Durchleiten von Luft gewährleisten somit die sichersten Ergebnisse. Außerdem ist zu bedenken, daß die Entwässerung durch die Schnelligkeit des Luftstromes weniger beeinflusst wird als die Wiederwässerung, weil bei der Entwässerung der ausgetriebene Wasserdampf von selbst von der Versuchssubstanz fortströmt, bei der Wässerung jedoch mechanisch zugeführt werden muß. Diese Ausführungen zeigen, daß die Versuche viel komplizierter sind, als im allgemeinen angenommen wird, und daß daher Unstimmigkeiten sehr leicht vorkommen können. Auch die Größe des Ofenraumes ist auf den Verlauf der Versuche von Einfluß, da sich ein kleines Luftvolumen leichter in Bewegung setzen läßt als ein großes. Hiernach könnte es scheinen, daß man mit einem genügend starken Luftstrom die erwähnten Unzuträglichkeiten vermeiden könnte, doch ist nicht zu vergessen, daß man sich dadurch die Sättigung der Luft für eine bestimmte Temperatur sehr erschwert. Deshalb bin ich bei einem Luftstrom von mittlerer Geschwindigkeit geblieben.

Unter Berücksichtigung all dieser Umstände, bin ich schließlich zu der folgenden Versuchsanordnung gekommen. Ein horizontal gestellter elektrischer Röhrenofen mit unedler Wicklung, dessen Heizrohr eine Länge von 21 cm und einen Durchmesser von 3 cm besaß, wurde innen in einer Länge von 14 cm (Heizzone) mit

Aluminiumblech ausgekleidet. Ein eng anliegendes Glasrohr, welches beiderseitig  $2\frac{1}{2}$  cm aus dem Ofen herausragte, war innen ebenfalls zur gleichmäßigen Verteilung der Wärme mit einem 14 cm langen Aluminiumblech versehen. Beide Enden des Glasrohres waren mit einfach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen; an dem einen Ende war ein seitliches Rohr angeschmolzen, durch welches die feuchte Luft in der angegebenen Weise abgesaugt wurde. Der an diesem Ende befindliche Stopfen trug das Thermometer, welches bis an die Versuchssubstanz heranreichte. Das Heulanditpulver befand sich in einem flachen Aluminiumschiffchen und wurde mittels eines durch den zweiten Stopfen gesteckten beiderseitig offenen Rohres (von 0,9 cm Weite) immer genau an derselben Stelle im Heizrohr angebracht. Dieses zentrale Rohr war so eng, daß es nur für das Schiffchen genügend Raum bot. Um den Luftstrom zu zwingen, über dem Heulanditpulver fortzustreichen, war ein beiderseitig nach unten gebogenes Aluminiumblech eingeführt, welches den unteren Raum des Rohres verschloß und zugleich dem Schiffchen als Unterlage diente. Die mit dieser Vorrichtung erhaltenen Resultate waren jederzeit „reproduzierbar“. Um Entwässerungs- und Wiederwässerungsversuche unter genau gleichen Bedingungen durchführen zu können, setzte ich frischen und vorher entwässerten Heulandit gleichzeitig demselben Luftstrom aus. Es zeigte sich, daß die beiden Versuche sich gegenseitig nicht störten, so daß sich die Entwässerung und Wiederwässerung gleichzeitig bei genau gleicher Temperatur und gleichem Dampfdruck durchführen ließ. Das zentrale Rohr hatte in diesem Falle einen Durchmesser von 1,5 cm und die beiden nebeneinander liegenden Aluminiumschiffchen waren etwas schmaler als bei den Einzelversuchen.

### Versuchsergebnisse.

#### A. Einfluß der Versuchsdauer (Vorbehandlung).

Die beistehende Tab. 2 enthält die gleichzeitige Entwässerung eines frischen und die Wiederwässerung eines bei  $140^{\circ}$  während 22 Stunden entwässerten Heulandits (1). Die angeführten Lufttemperaturen sind gleichzeitig die Temperaturen des Wasserrohres, in welchem die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt wurde. Außerdem sind Daten eines 96 Stunden bei  $165^{\circ}$  entwässerten Heulandits (2) sowie zum Vergleich Angaben WEIGEL's (p. 10, Tab. I) aus demselben Temperaturbereich von  $15-100^{\circ}$  C beigefügt.

Ich hatte diese Versuchsreihe bei niederen Temperaturen in Angriff genommen, weil ich hoffte, wenigstens am Anfang, wo auch bei WEIGEL eine übermäßig lange „Vorbehandlung“ nicht vorhanden ist, mit ihm übereinstimmende Resultate zu erhalten. Zu meiner großen Überraschung war dies, obwohl meine neue

Tab. 2. Gleichzeitige Entwässerung und Wiederwässerung, 17–101°

Ofen	Luft	Dauer	Frischer	Entw. H.	Entw. H.	WEIGEL		Dauer
			Heulandit 5,39 Mol. H <sub>2</sub> O Entwässerg.	22 Std. 140° 3,32 Mol. H <sub>2</sub> O Wiederwg. 1	4 Tage 165° 3,03 Mol. H <sub>2</sub> O Wiederwg. 2	Ofen	Mol. H <sub>2</sub> O Entwässg.	
17°	17°	91 Tage	5,58 Mol.	—	—	15°	5,46 Mol.	37,5
41	19	45 St.	5,50 „	5,41 Mol.	—	25	5,39 „	84,5
48	16½	22 „	5,56 „	5,42 „	5,15 Mol.	35	5,28 „	106
54	19	48 „	5,50 „	5,38 „	—	46	5,15 „	128,5
55	18½	22 „	5,44 „	5,41 „	—	54	5,04 „	153
57	20	23 „	5,56 „	5,42 „	—	—	—	—
58	21	24 „	5,51 „	5,45 „	—	—	—	—
59	18½	49 „	5,48 „	5,42 „	—	63	4,91 „	181,5
64	21	48 „	5,52 „	5,41 „	5,01 Mol.	—	—	—
68	19	21 „	5,46 „	5,35 Mol.	—	—	—	—
70	20	24 „	5,50 „	5,32 „	—	70	4,79 „	197
71	17	24 „	5,47 „	5,25 „	—	—	—	—
83	19	37 „	5,27 Mol.	5,28 „	4,93 Mol.	80	4,65 „	220
91	19	23 „	5,19 „	5,10 „	—	92	4,47 „	135,5
101	19	24 „	5,02 „	4,93 „	—	100	4,35 „	145,5

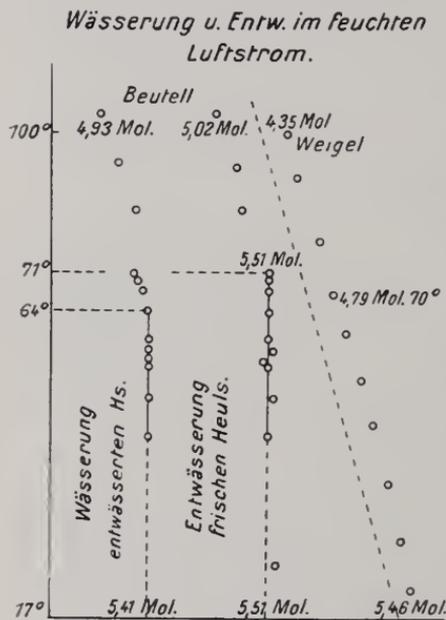
Apparatur der WEIGEL'schen im hohen Maße angepaßt war, nur in sehr beschränktem Maße der Fall.

Die 12 Entwässerungsversuche zwischen 17 und 71°, d. h. in einem Intervall von 54°, führten durchweg auf 5,5 Mol. Wasser. Hiermit ist sofort der Beweis erbracht, daß auch die Entwässerung diskontinuierlich verläuft und daß der Heulandit bei 71° fast genau dieselbe Menge Wasser enthält wie bei 17°, wenn man ihn mit Luft umgibt, die bei Zimmertemperatur (17–20° C) mit Wasserdampf gesättigt ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Entwässerung und der Wässerung ist somit nicht vorhanden.

Von prinzipieller Bedeutung für die Aufklärung der Differenzen zwischen den WEIGEL'schen und unseren Versuchen ist die Verminderung des Wassergehaltes um 0,1 Mol. (Wiederwässerung 1) und um 0,35 Mol. (Wiederwässerung 2) durch verschiedene „Vorbehandlung“ sowie die Verkürzung des Beständigkeitsintervalles (Wiederwässerung 1), resp. sein gänzlichliches Fehlen (Wiederwässerung 2). Die vorherige Entwässerung, selbst wenn sie im Vakuum und bei Temperaturen unter 180° vorgenommen wird<sup>1</sup>, ergibt, wegen der bereits erwähnten physikalisch-chemischen Veränderungen des Heulandits,

<sup>1</sup> Eine bestimmte Umwandlungstemperatur ist nach meinen Versuchen nicht vorhanden.

für den Wassergehalt durchweg zu geringe Werte und verkürzt außerdem die Beständigkeitsintervalle. Der Einwurf, daß vielleicht meine Versuchszeiten nicht ausreichend waren und daß bei Abschluß des Versuchs noch keine Sättigung eingetreten war, wird durch die verschiedenen in der Tabelle enthaltenen Resultate bei längeren Versuchszeiten widerlegt. Die bei 45—49 Stunden erzielten Resultate weichen von den in 21—24 Stunden erzielten nur innerhalb der Versuchsfehler ab. Die wochenlange Verwendung



ein und derselben Heulanditprobe muß daher zu völlig falschen Resultaten führen. Von den der Tabelle beigefügten WEIGEL'schen Molwerten stimmt nur der von 15° mit den meinigen überein. Schon bei 25° ist eine deutliche Abnahme (Versuchsdauer 84½ St.) zu verzeichnen und diese wird bei jeder folgenden Wägung größer. Noch anschaulicher als in der Tabelle treten die Unterschiede zwischen WEIGEL und mir in der graphischen Darstellung Fig. 2 hervor. Da bei niederen Temperaturen (bis etwa 35°) auch eine längere Vorbehandlung keine wesentlichen Störungen verursachen würde, so könnten die auftretenden Differenzen nur durch die verschiedene Dampfspannung der übergeleiteten Luft verursacht werden. WEIGEL gibt zwischen 15 und 35° Ofentemperatur mittlere Dampfspannungen zwischen 8,2 und 8,4 mm an; bei mir betragen sie im gleichen Temperaturintervall 14,4—16,3 mm, sie sind also fast doppelt so hoch als die WEIGEL'schen.

Die folgende Tabelle 3 bringt wiederum gleichzeitig in demselben Ofen durchgeführte Entwässerungen und Wiederwässerungen, jedoch bei Temperaturen von 95—177°; sie stellt die Fortsetzung der Versuche der vorigen Tabelle 2 dar. Beginnend mit 5 Mol. Wasser bei 95° ist der frische Henlandit bei 144° bis zu 4 Mol. herabgesunken, welchen Wassergehalt er dann bis zu 167° beibehält. Die Entwässerung ergab somit ein Beständigkeitsintervall von 23°; sie verläuft auch in diesem Intervall diskontinuierlich. Die Wiederwässerung eines bei 170° während 196 Stunden entwässerten Henlandits führt zwar ebenfalls auf ein etwas kürzeres Beständigkeitsintervall, doch ist dasselbe kürzer

Tab. 3. Gleichzeitige Wässerung und Entwässerung, 95–177°.

Ofen	Luftstrom	Dauer	Frischer H.	Entwässerter H 4 Tage, 170°
95°	18°	23 Std.	5,05 Mol.	4,83 Mol
111	18½	24 "	5,06 "	4,54 "
117	19	24 "	4,87 Mol.	4,59 "
121	19	22 "	4,81 "	—
131	19	39 "	4,61 "	4,37 "
134	20	23 "	4,53 "	4,26 "
139	19	24 "	4,27 "	4,16 "
144	20	46 "	3,99 Mol	3,74 Mol.
146	19	23 "	4,00 "	3,78 "
153	18	24 "	3,95 "	3,68 "
158	17½	23 "	3,97 "	3,38 Mol
167	19½	24 "	3,90 "	3,09 "
174	16	23 "	3,60 Mol.	2,81 "
177	17	52 "	3,29 "	2,60 "

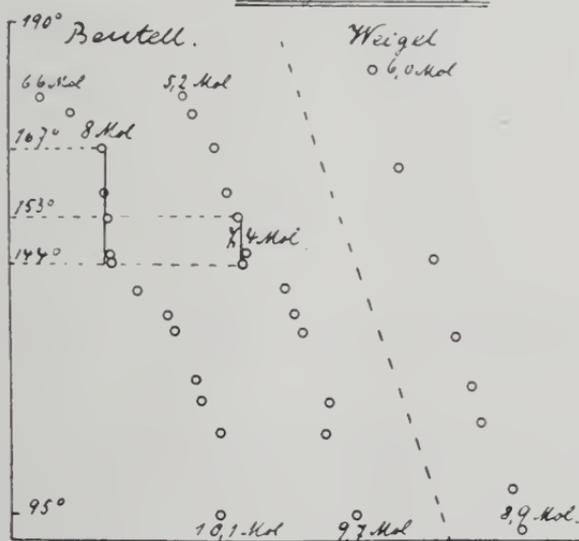
Gleichzeitige Wässerung und Entwässerungruno (45° - 100°)

Fig. 3.

und tritt nicht bei 4 Mol. Wasser, sondern bei durchschnittlich 3,7 Mol. auf. Die vorangegangene Entwässerung bedingt um 0,3 Mol. zu niedrige Resultate. In der graphischen Darstellung der Fig. 2

sind, die WEIGEL'schen Zahlen zum Vergleich beigegeben. Die Werte sind bei niederen Temperaturen bedeutend niedriger, bei höheren etwas höher als die meinigen.

Aus den in den beiden Tabellen 2 u. 3 zusammengestellten Daten, sowie den entsprechenden beiden Fig. 2 u. 3 geht hervor, daß die Beständigkeitsintervalle durch längere Vorbehandlung (selbst unter  $180^{\circ}$ ) verkürzt, durch übermäßig lange Vorbehandlung jedoch zum Verschwinden gebracht werden können: Bei seinen extrem langen Versuchszeiten können bei WEIGEL keine Beständigkeitsintervalle auftreten. Immer erkennt man, daß nach nicht zu langer Vorbehandlung die Beständigkeitsintervalle zwar noch (wenn auch verkürzt) nachzuweisen sind, daß aber unter diesen Umständen die Molwerte zu niedrig ausfallen, d. h. daß keine ganzen Molzahlen mehr gefunden werden. Die Versuchsergebnisse werden durch die Versuchsbedingungen in hohem Maße beeinflusst.

Aus der STOKLOSSA'schen Wässerungstabelle 4 (Diss. p. 14 u. 15), die ich hier beifüge<sup>1</sup>, ist ersichtlich, daß die Mol-differenzen für  $1^{\circ}$  bei 14—16stündiger Erhitzungsdauer in verschiedenen Temperaturbereichen erheblich voneinander abweichen. Sie bleiben in den Beständigkeitsintervallen fast gleich (größte Differenz 0,0050—0,0004 = 0,0046 Mol.), steigen aber in den Zwischenintervallen ziemlich erheblich (größte Differenz 0,120—0,012 = 0,108 Mol.). Die Wasseraufnahme zeigt somit periodische Schwankungen, die in hohem Maße von der Ofentemperatur, in geringerem von dem Dampfdruck abhängen. Ich stelle mir nach meinen neueren Erfahrungen vor, daß der Heulandit bei allen Temperaturen auf eine bestimmte ganze Molzahl hinstrebt<sup>2</sup>, daß aber zur raschen Einstellung auf ein einfaches molares Verhältnis ein bestimmtes, ziemlich eng begrenztes Temperaturintervall erforderlich ist. So sucht sich z. B. der Heulandit zwischen  $60$  und  $70^{\circ}$ , nachdem er 4,5 (9) Mol. überschritten hat, auf 5 (10) Mol. einzustellen; weil jedoch die Temperatur von  $60$ — $70^{\circ}$  schon zu hoch liegt, kann er 5 (10) Mol. in endlichen Zeiten nicht erreichen und bleibt daher in einer Zwischenstufe stecken<sup>3</sup>. Daß in einigen Beständigkeits-

<sup>1</sup> Sie enthielt einen durchgehenden Rechenfehler, den ich beim Beginn meiner eigenen Untersuchungen sofort erkannte und den auch SCHEUMANN in seinen beiden Arbeiten erwähnt. Die Größe der Beständigkeitsintervalle wird durch die Umrechnung nicht berührt, doch fallen die Molwerte, und zwar besonders die für die mittleren Temperaturen, etwas zu niedrig aus.

<sup>2</sup> Genau wie SCHEUMANN annimmt, daß die Trocknung bei Zimmertemperatur in trockener Luft auf 3 (6) Mol. hinstrebt, ohne sie je erreichen zu können (a. a. O. p. 56).

<sup>3</sup> Will man mit SCHEUMANN den Begriff der Hysterese einführen, so muß diese in den Zwischenintervallen (keine einfachen molaren Verhältnisse) gesucht werden und nicht, wie er es tut, in den Beständigkeitsintervallen.

Tabelle 4.

Temp. ° C	Wasser		Ganze Mol. Beständigk.- Intervall	Mol.-Diff. für 1° C bei 15 St. Erhitzung	Temp. ° C	Wasser		Ganze Mol. Beständigk.- Intervall	Mol.-Diff. für 1° C bei 15 St. Erhitzung
	o/o	Mol. ber.				o/o	Mol. ber.		
17	16,06	5,57	11		205	7,21	2,26		
20	15,03	5,17		0,038	210	7,17	2,25	5	16°
32	14,65	5,00			216	7,11	2,21		
40	14,57	4,97	10	18°	218	6,56	2,04		0,092
50	14,52	4,95			220	5,94	1,84		
60	14,25	4,85			225	5,79	1,79	4	15°
65	14,05	4,77	—	0,016	233	5,84	1,81		
70	14,08	4,77			237	5,63	1,52		0,061
80	13,30	4,46			240	4,53	1,38		
90	13,24	4,45			245	4,55	1,36		
100	13,17	4,43	9	25°	257	4,48	1,37	3	27°
105	13,19	4,44			267	4,43	1,36		
110	12,74	4,25		0,022	275	3,43	1,04		0,033
130	11,77	3,89			281	3,23	0,90		
140	11,73	3,88	8	20°	283	2,96	0,89		
150	11,63	3,84			291	2,89	0,87	2	38°
160	11,10	3,64		0,021	303	2,94	0,88		
172	10,41	3,38			313	2,85	0,85		
182	10,30	3,35	7	10°	320	2,51	0,75		
184	9,64	3,11		0,122	325	2,35	0,70	—	—
186	8,94	2,86			335	2,10	0,63		
190	8,83	2,83			345	1,54	0,45		
196	8,88	2,84	6	12°	360	1,48	0,44	1	25°
198	8,80	2,82			370	1,44	0,44		
200	7,62	2,40		0,080	380	1,00	0,29		

intervallen, wie z. B. zwischen 205 und 216°, die gefundenen Werte gegen ganze Molzahlen erheblich zurückbleiben, beruht sicherlich darauf, daß hier die Temperatur von 180° bereits überschritten war, so daß die Zersetzung des Heulandits schon ziemlich rasch vor sich ging. Es liegt hier gleichzeitig unzersetzter und zersetzter Heulandit vor, wobei nur der unzersetzte Anteil ins Gleichgewicht kommt, während der zersetzte, hier schon in erheblicher Menge vorhandene, das Gleichgewicht in endlichen Zeiten nicht erreicht. Erst bei höheren Temperaturen stimmen die gefundenen Werte wieder besser auf ganze Molzahlen, d. h. hier kommen beide Anteile angenähert ins Gleichgewicht<sup>1</sup>. Hiernach liegen in unseren

<sup>1</sup> Die Behauptung SCHEUMANN's (p. 26), das STOKLOSSA'sche Zahlenmaterial besäße keine Beweiskraft, läßt sich nicht aufrecht erhalten: Die

Beständigkeitsintervallen angenäherte Gleichgewichte vor; in den Zwischenintervallen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Wasser und einem Teil des Silikatgerüstes so gering, daß auch keine angenäherten Gleichgewichte erreicht werden. Genaue Gleichgewichte können nicht auftreten, weil die Zersetzung des Heulandits schon bei viel niedrigerer Temperatur als bei 180° einsetzt. Die

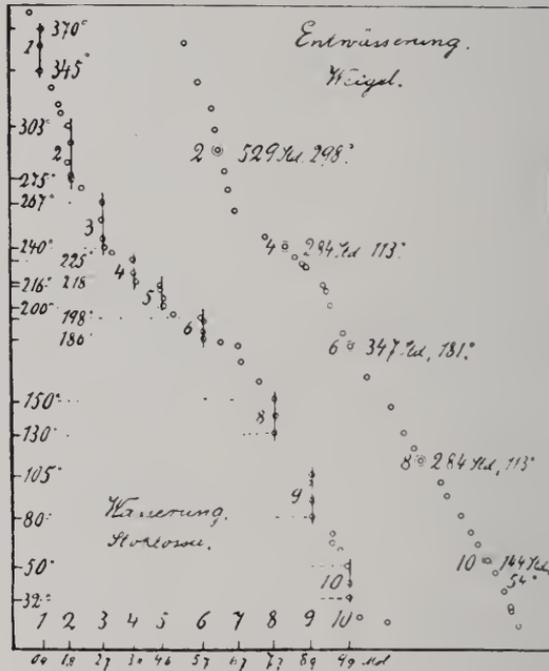


Fig. 4.

graphische Darstellung Fig. 4, welche neben den STOKLOSSA'schen auch die WEIGEL'schen Ergebnisse zur Anschauung bringt, läßt die geschilderten Verhältnisse klar hervortreten. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit in den Zwischenintervallen nicht zu gering, so würde überhaupt keine zusammenhängende Kurve zustande kommen, sondern es würden nur 11 voneinander getrennte vertikale Stücke auftreten.

11 gefundenen Knicke bleiben bestehen, und die Tatsache, daß einige derselben keinen ganzen Molekülen entsprechen, war nach meinen Versuchen zu erwarten. Wenn schon bei relativ niedrigen Temperaturen Zersetzung des Heulandits eintritt, so müssen Abweichungen von ganzen Molen auftreten. Auch die SCHEUMANN'sche Hypothese, daß der Heulandit „jeweils aus zwei Quasihydraten besteht“ (p. 104), verlangt solche Abweichungen.

## B. Einfluß des Dampfdrucks.

Bisher ist für die Aufklärung der grundsätzlichen Differenzen, welche zwischen unseren Untersuchungen und den aller übrigen Forscher bestehen, allein die übermäßig lange Vorbehandlung herangezogen worden. Wenn auch Schwankungen des Dampfdruckes für die Ergebnisse im allgemeinen von weniger Belang sind, als die Temperaturschwankungen, so darf doch der Einfluß des Druckes nicht ohne weiteres aus dem Auge verloren werden. In diesem Zusammenhang ist die Tabelle 5 von Interesse, welche die Entwässerung des Heulandits in einem Luftstrom wiedergibt, der mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war. Zur gründlichen

Tab. 5. Entwässerung im getrockneten Luftstrom (konz.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ).

Stückchen		$\text{H}_2\text{O}$	Pulver		$\text{H}_2\text{O}$
Bei Beginn . . . .		5,54 Mol.	Bei Beginn . . . .		5,38 Mol.
155°	1 Std.	3,24 Mol.	153°	1 Std.	2,75 Mol.
157	6 "	2,54 "	153	17 "	2,24 "
157	11 "	2,31 "	155	29 "	1,93 "
157	12 "	2,16 "	156	22 "	1,80 "
157	14 "	1,99 - *)	156	21 -	1,73 "
157	24 "	1,75 "	156	22 "	1,66 "
157	24 "	1,62 "	157	10 "	1,63 "
157	24 "	1,55 "	157	11 "	1,54 "
	116 Std.		157	22 "	1,51 "
			157	22 -	1,51 "
				176 Std.	

\*) Stückchen trübe.

Trocknung durchlief die Luft einen ebensolchen aus einem 1 m langen, fast horizontal liegenden Rohr bestehenden Apparat, bei der Sättigung der Luft mit Wasserdampf benutzt wurde. Zunächst beweist der Versuch, daß in diesem extremen Falle bei der Entwässerung auch nicht angenähert in 16 Stunden (wie WEIGEL angibt) Gleichgewicht erzielt werden kann, vielmehr war bei Anwendung von kleinen Stückchen nach 92 Stunden langem Erhitzen auf über  $150^\circ$  noch kein Stillstand eingetreten. Beim Heulanditpulver konnte zwar nach 154 Stunden innerhalb weiterer 22 Stunden keine Gewichtsabnahme beobachtet werden, doch ist hiermit das Gleichgewicht noch nicht gewährleistet: Es ist möglich, daß der Heulandit unter diesen Umständen bei 1,5 (3) Mol. Wasser stehen bleibt, doch liegt dafür keine Sicherheit vor. Bewiesen ist jedoch, daß in trockener Luft ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) der Heulandit bei  $157^\circ$  bis auf 1,5 (3) Mol. entwässert werden kann, während nach der STOKLOSSA-schen Tabelle 4 (p. 729) bei  $160^\circ$  noch 3,64 (7,28) Mol. Wasser

zurückbleiben. Unter der Voraussetzung, daß der Heulandit bei  $157^{\circ}$  in trockener Luft nach 1,5 (3) Mol. Wasser hinstrebt, würde feststehen, daß bei höherem Wassergehalt als 1,5 (3) Mol. kein Gleichgewicht erreicht werden könnte; die Haltepunkte bei 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5 und 4 Mol. Wasser, welche in der STOKLOSSA'schen Tabelle 4 und Kurve Fig. 3 hervortreten, würden in dem trockenen Luftstrom unterdrückt werden. Bis zu 1,5 (3) Mol. Wasser würde die Kurve stetig verlaufen, wie sie von WEIGEL und den übrigen Forschern bisher beobachtet worden ist. Nun hat zwar WEIGEL nicht mit so trockener Luft experimentiert, doch liegt seine Wassertension (8–10 mm Hg) so tief unter der Sättigung, daß das Verschwinden der Beständigkeitsintervalle zu erwarten ist. Die graphische Darstellung der Entwässerung bringt Fig. 5. Unter

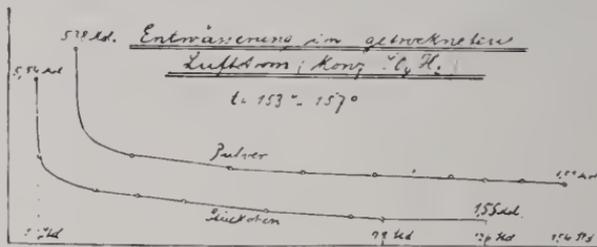


Fig. 5.

diesem Gesichtspunkte ist wohl auch der abweichende Verlauf der WEIGEL'schen Kurve zwischen  $17$  und  $71^{\circ}$  (Fig. 2, p. 726) zu betrachten: Der Heulandit strebt wegen des zu geringen Dampfdrucks auf ein bedeutend niedrigeres Gleichgewicht als 5,5 (11) Mol. hin, und daher kann das von mir nachgewiesene, auffallend lange Beständigkeitsintervall von  $53^{\circ}$  nicht in die Erscheinung treten. Bei höheren Temperaturen ist bei so niedrigem Dampfdruck erst recht kein Gleichgewicht bei den einzelnen molaren Verhältnissen zu erwarten. Die von WEIGEL ermittelten Kurvenpunkte könnten hiernach im allgemeinen keine Gleichgewichte darstellen. Daß seine Kurve nahezu stetig verläuft und nur noch schwache Anklänge an die STOKLOSSA'sche zeigt, muß bei seiner langen Vorbehandlung und bei dem zu niedrigen Dampfdruck (8–10 mm Hg) erwartet werden<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Durchmstert man das von SCHEUMANN in seiner Arbeit (Verh. d. Sächs. Akad. Math.-phys. Kl. 1921. 73. 22) niedergelegte Versuchsmaterial, so ergeben sich für diese Hypothese verschiedene Anhaltspunkte. So fand er bei  $85$ ,  $96$  und  $100^{\circ}$  Ofentemperatur, d. h. in einem Intervall von  $15^{\circ}$  sehr angenähert 4,5 (9) Moleküle Wasser, wobei er Dampfdrucke zwischen 355 und 634 mm Hg verwandte. Die Übereinstimmung mit den STOKLOSSA'schen Werten von 4,5 (9) Mol. bei höheren Dampfdrucken ist aus-

Die Versuchsergebnisse können mithin durch niedrigen Wasserdampfdruck der übergeleiteten Luft weitgehend verändert werden, weil in diesem Falle eine ganze Reihe von sonst möglichen Gleichgewichten (Beständigkeitsintervallen) ausgeschaltet werden. Zu niedrige Dampfspannung wirkt genau so schädlich wie übermäßig lange Versuchsdauer. Die Behauptung WEIGEL's, „er habe die Natur der Wasserbindung in den Zeolithen einer neuen experimentellen Untersuchung von solcher Exaktheit unterzogen, daß aus ihr der wahre Verlauf der Entwässerungskurve mit Sicherheit festgestellt werden konnte“, stellt eine völlige Verkennung der Sachlage dar. Seine Versuchsanordnung war für die Ermittlung des wahren Verlaufes der Entwässerungskurve die denkbar ungünstigste. Seine Kurven liefern wesentlich Beiträge zur Pathologie des Heulandits.

### Versuchsergebnisse.

1. Unter geeigneten Versuchsbedingungen verlaufen Entwässerung und Wiederwässerung stufenweise.
2. Durch längeres Erwärmen verkürzen sich die Beständigkeitsintervalle, selbst bei Temperaturen unter 180° C; durch extrem langes Erwärmen verschwinden sie.
3. Bei zu niedrigem Wasserdruck verschwinden die Beständigkeitsintervalle.
4. Um Resultate zu erlangen, die den wahren Verhältnissen möglichst nahe kommen, müssen
  - a) möglichst kurze Versuchszeiten (zu jedem Versuch eine neue Substanzmenge),
  - b) möglichst hohe Wasserdampfdrucke angewandt werden.
5. Die Beständigkeitsintervalle sind die Temperaturbereiche der größten Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Silikatgerüst und dem Wasser; in den Beständigkeitsintervallen liegen angenäherte Gleichgewichte vor.

gezeichnet. Selbst bei ziemlich niedrigem Dampfdruck von 18,5—19,6 mm Hg ist bei SCHEUMANN noch ein deutliches Beständigkeitsintervall zwischen 198 und 205 für 3 (6) Mol. Wasser vorhanden, welches dem STOKLOSSA'schen zwischen 186 und 198 entspricht. Außerdem erwähnt er Andeutungen von Stufungen auch für 4,5 (9) Mol. und 3,5 (7) Mol. Die experimentellen Ergebnisse von SCHEUMANN und STOKLOSSA stimmen mithin stellenweise gut überein, nur deutet SCHEUMANN gerade diese Werte als Fehlwerte, welche durch die Unzulänglichkeit unserer Apparatur verschuldet wurden: Nicht die Ergebnisse sind durchweg verschieden, sondern die Deutung derselben. Daß bei WEIGEL nirgends Stufungen auftreten, dürfte daran liegen, daß seine Dampfdrucke nur etwa halb so groß sind als die SCHEUMANN'schen; die WEIGEL'schen Ergebnisse ähneln den in extrem trockener Luft zu erwartenden.

6. Die Zwischenintervalle sind Temperaturbereiche sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit; in ihnen treten keine Gleichgewichte auf.
7. Die 11 ganzen molaren Verhältnisse sind als Hydrate aufzufassen<sup>1</sup>.

Breslau, Min.-petr. Institut der Universität, Juni 1921.

### Zur spätglazialen Steppenfauna.

Von **W. O. Dietrich** in Berlin.

Aus einer Spalte des Seweckenberges bei Quedlinburg besitzt das Berliner Institut einige bisher unbeschrieben gebliebene Raubtierreste, deren Bestimmung ich veröffentlichen möchte, da sie die Liste der spätglazialen Fauna dieses Fundortes ergänzen.

Es handelt sich um 2 Caniden und 2 Musteliden, nämlich Wolf, Fuchs, Iltis und Dachs, die ich genauer bestimme als:

*Lupus spelaeus* Gr.                      *Coetorius Eversmanni* LESS.  
*Vulpes corsae* L.                        *Meles taxus* SCHREB.

*Lupus*. Ein linkes Unterkieferfragment mit C bis P<sub>3</sub> und ein rechter Oberkiefer mit P<sup>4</sup> bis M<sup>2</sup>. P<sup>4</sup> mißt außen 28, M<sup>1</sup> 17, M<sup>2</sup> 10 mm, also ein starker Wolf, wie nach Alter und Zusammensetzung der Fauna zu erwarten.

*Vulpes*. Schnauze eines erwachsenen kleinen Fuchses, wie die Maße dartun. Erhalten sind links P<sup>4</sup> bis M<sup>2</sup>.

Länge vom Hinterrand der Alveole von M <sup>2</sup>	
bis zum Vorderrand der Alveole von P <sup>1</sup>	41 mm
Desgleichen M <sup>2</sup> bis P <sup>2</sup>	36,5 "
M <sup>2</sup> bis C	46 "
Länge von P <sup>4</sup> am Außenrand	11,6 "
"          P <sup>4</sup> am Innenrand	11,9 "
Breite von P <sup>4</sup> (vorn)	5,0 "
Länge von M <sup>1</sup> (außen)	6,5 "
Breite von M <sup>1</sup>	10,0 "
Länge von M <sup>2</sup> (außen)	4,0 "
Breite von M <sup>2</sup>	6,2 "

Der Reißzahn weicht nicht nur in der Größe, sondern auch morphologisch von dem gleichen Zahn bei *V. vulgaris* und *V. lagopus* ab, indem am Vorderaußenrand ein kleiner Zacken vorhanden ist, der jenen fehlt. Die Innen- und Außenlänge des Zahns wird da-

<sup>1</sup> Im Gegensatz zu WEIGEL, der nur die geraden Molzahlen gelten läßt, führen die SCHEUMANN'schen Untersuchungen auf 11 molare Wasserkonzentrationen (a. a. O. p. 85). Wenn er auch diese molaren Konzentrationen in ihrer Gesamtheit nicht als Hydrate anerkennt, so findet er doch wenigstens bei der 6. Molstufe (p. 108) Ähnlichkeit mit einem echten Hydrat. Die anderen läßt er nur als Quasihydrate gelten. Daß unsere Anschauungen gewisse Ähnlichkeiten mit der seinigen haben, geht aus seiner Bemerkung hervor: „Die Hydrattheorie BEUTEL's muß bei konsequenter Durchführung zu ähnlichen Vorstellungen kommen.“

# 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: 1921

Band/Volume: [1921](#)

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

Artikel/Article: [Die Wasserbindung im Heulandit. \(Schluß.\) 721-734](#)