

(Fig. 2). Nach einigen Sekunden liest man den Stand des Thermometers ab und setzt zu gleicher Zeit die Sekundenuhr in Tätigkeit. Je nach der größeren oder geringeren Entfernung der abgelesenen Temperatur vom Erstarrungsgrade des im Kölben befindlichen Paraffins fällt der Quecksilberfaden im Thermometer mehr oder weniger schnell, und richtet sich hiernach die periodisch zu wiederholende Ablesung der Temperatur und der dieser entsprechenden Zeit an der Uhr. Die Zeiten zwischen gleichen Temperaturintervallen nehmen kurz vor dem Erstarrungsgrade des Paraffins zu, bis schließlich das Thermometer mehrere Minuten lang dieselbe Temperatur angibt. Diese mindestens 10 Minuten lang gleichbleibende Temperatur ist als Erstarrungsgrad des betreffenden Paraffins zu bezeichnen. Auf diese Weise sind eine große Anzahl von Paraffinsorten untersucht worden, und sind im Vorstehenden einige der erhaltenen Resultate angegeben.

In der vorstehenden Tabelle sind die Ergebnisse unter Paraffin Nr. 9a und Nr. 9b von demselben Paraffin erhalten worden, und zwar wurde der Versuch Paraffin Nr. 9a bei einer mittleren Zimmertemperatur von  $24^{\circ}$  und derjenige unter 9b bei  $9^{\circ}$  durchgeführt. Diese beiden Versuchsreihen lassen erkennen, daß die Zimmertemperatur während der Abkühlung des Paraffins einen gewissen Einfluß hat, der jedoch selbst bei der praktisch

wohl kaum zu verzeichnenden Differenz in der Zimmertemperatur von  $15^{\circ}$  den ganzen Vorgang der Erstarrung im wesentlichen nicht ändert. Ein fernerer Vorzug des beschriebenen Kombinationsverfahrens ist der, daß mehrfache Prüfungen von Proben aus derselben Paraffinplatte ein bis auf  $1/10^{\circ}$  übereinstimmendes Resultat ergeben.

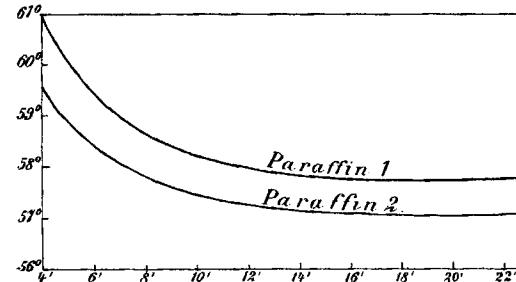


Fig. 3.

Zur Kennzeichnung des gleichmäßigen Erstarrungsverlaufes von Paraffinen nach der beschriebenen Methode sind aus den beobachteten Temperaturen und Zeiten als Koordinaten die Kurven gezeichnet worden, von denen zwei (von Paraffin Nr. 1 und Paraffin Nr. 2) in ihrem wichtigsten Teile in Fig. 3 wiedergegeben sind.

Paraffin Nr.	9 a u. b.	8	4	7	3	2	1
Kombinationsverfahren. . .	45,4°	45,42°	46,22°	46,28°	53,9°	57,14°	57,82°
Älteres Hallesches Verf. 14).	46,5°	46,8°	47,5°	47,4°	55,1°	59,3°	60,2°

In der vorstehenden Aufstellung sind die nach dem Kombinationsverfahren erhaltenen Erstarrungsgrade denjenigen gegenübergestellt, die nach der älteren Halleschen Untersuchungsvorschrift mit Hilfe der oben beschriebenen Schutzvorrichtung gegen Luftströmungen erhalten sind:

Die Differenz zwischen den nach beiden Methoden gefundenen Zahlen nimmt demnach mit höherem Erstarrungsgrade des Paraffins zu. Es ist noch zu bemerken, daß L. Weinstein<sup>15)</sup> bei der Prüfung der englischen Methode niemals das Stillstehen des Quecksilbers im Thermometer beobachten konnte. Es ist dies wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die von ihm verwendete Paraffinmenge sehr klein war, sich sehr schnell abkühlte oder aus einem Gemisch von Paraffinsorten mit sehr verschiedenem Erstarrungsgrad bestand. Untersucht man nach dem Kombinationsverfahren ein Paraffin, das durch Mischen aus solchem mit dem Erstarrungsgrad  $60^{\circ}$ ,  $53^{\circ}$  und  $44^{\circ}$  hergestellt ist, so zeigt das Thermometer nicht mindestens 10 Minuten lang dieselbe Temperatur. Ein solches Paraffin ist aber auch für die meisten Zwecke unbrauchbar und dürfte kaum als Handelsprodukt von den Paraffinfabriken erzeugt werden.

<sup>14)</sup> Die Zahlen stellen das Mittel von je 5 Versuchen dar.

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. **11**, 784 (1887).

## Versuche mit frisch geflossener Vesuvlava, ein Beitrag zur Kenntnis der Fumarolentätigkeit.

Von Prof. Dr. FERD. HENRICH-Erlangen.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Ende April dieses Jahres hatte ich Gelegenheit, zuerst oben auf dem Vesuv die Stelle zu sehen, unter der kurz vorher der große Lavaausbruch erfolgt war, und dann am Fuße des Berges die frisch entstandenen Lavafelder bei Torre del' Annunziata und Bosco tre Case zu besichtigen. An beiden Orten herrschte starke Fumarolentätigkeit. Aus Spalten und Ritzten strömten Dämpfe aus, und vor den Augen des Besuchers setzten sich zierliche Sublimate an den Rändern der Lava ab. Oben bildeten sich neben weißen auch fast immer gelb bis orange gefärbte Abscheidungen; sie bestanden vorzugsweise aus Chloriden der Alkalien und des Eisens. Unten auf dem Lavafeld vor Bosco tre Case überwogen die weißen Sublimate (die aus einem Gemisch von Chlorammonium und Chlorwasserstoff bestanden) so sehr, daß die gefärbten zu den Seltenheiten gehörten.

In den Dämpfen der Fumarolen oben auf dem Berg ließ sich außer Wasserdampf sehr häufig Salzsäure, hier und da auch starker Chlorgeruch wahrnehmen. An einer Stelle roch es auch nach Schwefelwasserstoff, an einer anderen nach schwefliger

Säure. Unten stiegen meist nur Wasserdämpfe aus der Lava empor, während Salzsäure nur höchst selten und dann in geringer Menge nachzuweisen war; Chlor usw. bemerkte ich hier nicht.

Die augenblicklich herrschende Theorie der Fumarolenbildung sagt nun folgendes aus: Wenn das vulkanische Magma, (aus dem sich die Lava bildet) den Schlund verläßt, ist es mit überhitzten Gasen und Dämpfen stark imprägniert, gleichsam mechanisch damit übersättigt. Beim Erkalten entweichen diese gelösten Produkte infolge der veränderten Druckverhältnisse. In der Tat lehrt der Augenschein bei frisch zu Tage tretendem Magma, daß die Grundannahme dieser Theorie durchaus zutrifft, und die sogenannte Blocklava ist besonders in ihren obersten Schichten von den entweichenden Gasen zu schwammartig porösen Gebilden aufgetrieben. Unter den Gasen herrscht Wasserdampf bei weitem vor, dann ist Salzsäure meist beigemengt, und es ist wahrscheinlich, daß auch Chlornatrium- und Dämpfe anderer fester Körper vorhanden sind<sup>1)</sup>. Angaben über Tatsachen, die letzteres direkt beweisen, habe ich freilich bisher nicht finden können. Die Dämpfe entweichen zuerst stürmisch, oft explosionsartig, dann allmählich langsamer, um zuletzt völlig auszubleiben. Von dem Stadium an, wo die Ausstoßung der Dämpfe ihren explosiven Charakter verloren hat und ruhig, aber kontinuierlich verläuft, spricht man von Fumarolentätigkeit.

Die Fumarolenprodukte der Lava sind nach allgemein sich wiederfindenden Angaben identisch mit denen, die aus dem Krater kommen.

Die herrschende Theorie setzt somit voraus, daß alle Produkte, die die Fumarolen während ihrer Tätigkeit ausscheiden, von vornherein fertig gebildet im Magma vorhanden (gelöst) sind.

Nun fiel es mir bei der Besichtigung der Lava-felder vor Bosco tre Case auf, daß an manchen Stellen starke Fumarolentätigkeit, an anderen sehr geringe oder gar keine herrschte, obwohl Hitze-verhältnisse, Dicke der Lavaschicht usw. dem Anschein nach die gleichen waren<sup>2)</sup>. So gut wie gar keine Fumarolentätigkeit zeigte Lava, die in einen Eisenbahnhohlweg geraten war und diesen auf eine Strecke hin ausgefüllt hatte. Zahlreiche Fumarolen fanden sich aber dicht daneben, wo ein Tälchen auf etwa einen halben Kilometer Erstreckung von einer Lavaschicht bedeckt war. Warum zeigte die Lava in einem Falle Fumarolentätigkeit, im anderen nicht? Im Eisenbahnhohlweg ruhte die heiße Masse auf chaussiertem und deshalb trockenem Untergrund, im Tale bedeckte sie (nach der Umgebung zu schließen) Vegetation und wohl auch feuchten Boden, denn ein Wasserspiegel war ganz in der Nähe sichtbar. Ohne Zweifel wurde das Wasser des feuchten Untergrundes von der heißen Lava allmählich verdampft und mußte aufsteigend seinen Weg durch die allseitig zerissene heiße Lava nehmen. Konnten diese überhitzten Wasserdämpfe nicht die Ursache der

Fumarolen sein, indem sie zersetzend auf die Lava wirkten? Die Verhältnisse in der Natur ließen sich leicht im Experimente nachahmen.

Lavastückchen wurden mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, getrocknet und in ein Verbrennungsrohr eingefüllt. Nachdem die Lava an den Enden schwächer, in der Mitte stark erhitzt war, leitete ich einen trockenen Luftstrom darüber. Zuerst entwich etwas Wasser, und im Laufe von drei Stunden setzte sich eine sehr geringe Menge weißen Sublates als bläulich-weißer Anflug ab. Das Wasser reagierte mit Silbernitrat nur sehr schwach auf Chlorionen und wurde samt dem Sublate sorgfältig entfernt. Nun ließ ich statt der trockenen, feuchte Luft über die heiße Lava streichen, und bereits nach einer halben Stunde waren so merkliche Mengen von Kochsalz fest und in wässriger Lösung vorn im Verbrennungsrohr vorhanden, daß das Wasser intensiv mit Silbernitrat reagierte. Wie dies Kochsalz entsteht, darüber muß die weitere Untersuchung Aufschluß geben.

Bei einem zweiten Versuch wurde gewaschene Lava zunächst zwei Stunden in trockenem Luftstrom ausgeglüht. Dabei schied sich in der ersten Stunde wieder Wasser und ein wenig weißes Sublimate aus, die entfernt wurden. Nach weiterem, einstündigem Erhitzen erneuerte sich der schwache Hauch weißen Sublates und wurde wieder entfernt. Drei Stunden war die Lava somit ausgeglüht worden, ohne daß sich eine Spur eisenhaltigen Sublates gezeigt hätte. Nun ließ ich feuchte, salzsäure-haltige Luft über die glühende Lava streichen, und nach wenigen Minuten begann der aus dem Ofen ragende Teil des Rohres sich mit Eisenchloridkristallen zu beschlagen. Später kamen auch Chlornatriumkristalle. Gleichzeitig trat aber s t a r k e r Chlorgeruch auf.

Die Bildung der Metallhalogenverbindungen ist leicht zu erklären, nachdem durch obige Versuche festgestellt ist, daß Wasser- und Salzsäuredämpfe auf die Lava zersetzend einwirken. Durch welchen chemischen Vorgang entsteht aber das Chlor? Wirkte die Lava oxydierend auf die Salzsäure, wurde das Eisenchlorid infolge der Hitze dissoziiert, oder war die Luft von Einfluß? Um eine Entscheidung herbeizuführen, wurde die Lava zunächst unter sonst gleichen Verhältnissen im trockenen Salzsäurestrom erhitzt. Es sublimierten Eisenchloride, und ein nur s c h w a c h e r Chlorgeruch machte sich neben geringer Wasserabscheidung bemerkbar. Statt des trockenen Salzsäurestromes wurde nun ein feuchter eingeschaltet. - Die Erscheinungen blieben die gleichen: Eisenhaltiges Sublimate und schwacher Chlorgeruch. Nun wurde wieder lufthaltige, feuchte und trockene Salzsäure über die glühende Masse bewegt, und in beiden Fällen vermehrte sich der Chlorgeruch alsbald ganz bedeutend. Ward die Luft wieder durch Salzsäure verdrängt, so verwandelte sich der starke Chlorgeruch wieder in einen schwachen, um nach dem Einschalten der Luft wieder in früherer Stärke aufzutreten. Das Spiel ließ sich bei verschiedenen Versuchen beliebig oft — mit gleichem Erfolg — wiederholen. — Als Eisenchlorid in einem trockenen und feuchten Salzsäurestrom unter analogen Verhältnissen erhitzt wurde, war nur höchst schwacher Chlorgeruch erkennbar, schwächer als bei allen früheren Versuchen.

1) Vgl. C. Doelter, Petrogenesis 1906, 24.

2) Ich wage es nicht, diese Beobachtung zu verallgemeinern, da ich eine viel zu kleine Strecke der Lava viel zu kurze Zeit sah, ich erwähnte sie nur, weil sie mir Anregung zu der folgenden Untersuchung gab.

Das Auftreten von Chlor wird somit zum kleinsten Teil durch Dissoziation des Eisenchlorids in etwas stärkerem Maße durch den oxydierenden Einfluß der Lava auf die Salzsäure, sehr stark aber durch den oxydierenden Einfluß des Sauerstoffs der Luft hervorgerufen, wobei im letzten Falle vielleicht katalytische Prozesse mitspielen. Darüber sollen Untersuchungen, die im Gange sind, Aufschluß geben. Bei obigen Versuchen überwog die Salzsäure das Wasser bedeutend, während in der Natur meist das Umgekehrte der Fall ist und die Salzsäure vielfach nur spärlich auftritt. In solchen Fällen dürfte Chlorgeruch stets auf sekundäre Einwirkung von Luft auf die Salzsäure zuzuführen sein.

Obwohl diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind und variiert werden müssen, so erlauben sie doch, bereits einiges über den Mechanismus der Fumarolentätigkeit auszusagen. Denn der Fall, daß Wasserdämpfe allein oder in Gemeinschaft mit Salzsäure oder auch mit Luft heiße Lava durchstreichen, kommt in der Natur sehr häufig vor. Wasser und Salzsäure können dabei dem vulkanischen Magma entstammen, der Wasserdampf kann aber auch von der Einwirkung der heißen Lava auf eine feuchte Unterlage herühren. Die Sublimationsprodukte nun, die sich bei der Fumarolentätigkeit an den Enden der Spalten und Ritze absetzen, waren nicht alle a priori fertig gebildet im Magma vorhanden, sondern entstanden, wenigstens zum Teil, erst durch die Einwirkung von Wasser- und Salzsäuredämpfen auf die Lava. Wirken nur oder fast nur Wasserdämpfe ein, wie im Tälchen vor Bosco tre Case, so entstehen nur oder vorzugsweise weiße Sublimate. Ist Salzsäure vorhanden, so müssen sich auch noch eisenhaltige Sublimate bilden. Mischt sich beiden Ingredienzien noch Luft bei, so kann auch starke Bildung von Chlor eintreten.

Nunmehr erscheinen uns mit einem Male gewisse Beobachtungen, die früher durchaus rätselhaft waren, in einem verständlicheren Lichte. So schreibt J. Roth<sup>3)</sup> in seinem Werke über den Vesuv S. 299: „Bei dem genaueren Eingehen auf das Detail der Laven findet man viele nicht vollständig erklärbare Erscheinungen. Dazu gehört namentlich die langsame und reichliche Entwicklung der verschiedenen flüchtigen Stoffe. Einige derselben sind schon bei mäßig hoher Temperatur flüchtig, wie  $H_2O$ ,  $HCl$  und  $FeCl_3$ , während andere, wie  $NaCl$  und  $KCl$  dazu einer viel höheren Temperatur bedürfen. Die einen wie die anderen müßten also viel reichlicher bei dem eben ergossenen, flüssigen, als bei den schon oberflächlich erstarrten Laven zu sehen sein, und ihre Entwicklung scheint also auch nicht lange anhalten zu können. Die Zähigkeit des Lavateiges könnte wohl für die Verlangsamung und also auch für die längere Dauer der Sublimation eine hinreichende Erklärung bieten. Aber es muß ja auch die Elastizität der Substanzen, die bei  $100^\circ$  oder etwas darüber gasförmig werden, bei der so hohen Temperatur der Lava steigen. Als man Lava von 1767, etwa drei Meilen von ihrer Quelle entfernt, 1844 zum Behuf des Straßenbaues

aufbrach, fand man die Spalten derselben mit vielen glänzenden Eisenglanzkristallen überzogen. So weit von ihrer Quelle enthielt die Lava also nicht nur noch Chloreisen, das zu Eisenglanz sich zersetzt, sondern dies hatte sich noch entwickelt, als das Erstarren schon so weit vorgeschritten war, daß sich Spalten bilden konnten.“ Und weiter S. 300: „Die Laven des letzten Ausbruchs haben wiederum gezeigt, daß die Entwicklung der flüchtigen Stoffe zunimmt, nachdem schon das Erstarren begonnen hat. Das auf die Laven fallende Regenwasser kann nicht die Ursache der vermehrten Dampfentwicklung sein, da diese einsteils nicht mit dem regnerischen Wetter eintrat, und andererseits die nach dem Stillstand der Lava neu entstehenden oder stärker gewordenen Fumarolen entweder gar keinen Wasserdampf oder ihn auch mit anderen Stoffen gemischt ausgeben. Vielmehr bestanden die Exhalationen fast ausschließlich aus  $NaCl$  und  $KCl$ , die zum Flüchtigwerden einer höheren Temperatur bedürfen. Im Fosso della Vetrana und bei der abgetragenen Brücke zwischen S. Sebastiano und Massa di Somma zeigte sich dies am deutlichsten, und die Exhalationen waren unmittelbar nach dem Erstarren der Lava ungleich schwächer als einen Monat später. Schon oben ist erwähnt, daß an einer Stelle im Fosso della Vetrana eine reichliche Gasentwicklung erst in den letzten Tagen des Juni begann, und diese setzte, als wir sie zuletzt im Anfang November sahen, noch sehr reichlich zierliche Salzausblühungen ab. Wir hatten sie am 25. September mit einem großen Stück schlackiger Lava bedeckt und fanden dies nach noch nicht zwei Tagen mit einer 8 mm starken Salzkruste bedeckt“.

Nimmt man an, daß die Lava auf ein feuchtes oder ein durch Regen allmählich feucht werdendes Terrain floß und im ersten Fall noch Salzsäure enthielt, so lassen sich die bisher rätselhaften Erscheinungen als eine Folge sekundärer chemischer Einwirkung von Wasserdampf und Salzsäure auf die Lava ohne weiteres erklären.

Noch sei bemerkt, daß es in manchen von mir beobachteten Fällen den Anschein hatte, als ob kein Wasserdampf aus Fumarolen entweicht. Als ich solche Fumarolen auf Salzsäure prüfte, indem ich ein mit Ammoniak gefülltes Fläschchen der Mündung näherte, kondensierten sich stets Wassertropfen an dem kalten Glase.

Die herrschende Theorie über die Fumarolensbildung wäre somit in folgender Weise zu ergänzen: Bei diesem natürlichen Prozesse findet oft nicht allein eine mechanische Ausstoßung von bereits vorher im Magma vorhandenen Dämpfen von Alkali- und Eisenchloriden statt, sondern, diese Chloride bilden sich unter gegebenen Bedingungen erst sekundär durch chemische Einwirkung von Wasserdämpfen und Salzsäuregas auf heiße Lava.

In welchen Fällen der mechanische und chemische Prozeß allein, in welchen Fällen beide stattfinden, das müssen weitere Beobachtungen und Untersuchungen zeigen.

<sup>3)</sup> J. Roth: „Der Vesuv und die Umgebung von Neapel“. Berlin 1857.