

Briefliche Mittheilungen an die Redaction.

Eine chemische Reaction zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur.

Von J. Strüver.

Rom, Februar 1901.

Vor mehreren Jahren, jedenfalls nicht vor 1891, legte ich zufällig in dasselbe Pappkästchen etwa ein Dutzend der bekannten Haueritkrystalle von Raddusa in Sicilien und ein Stück reinen metallischen Silbers. Als ich in den ersten Tagen des letzten Decembers das Kästchen mit seinem Inhalte wieder zu Gesicht bekam, wurde ich nicht wenig überrascht durch das vollkommen veränderte Aussehen des Silbers. Dieses, vorher rein weiss und metallglänzend, zeigte sich von einer dünnen schwarzen krystallinischen Schicht überzogen. Die Haueritkrystalle, welche sich bekanntlich, wie so viele andere Schwefelverbindungen, in den Sammlungen allmählig an der Oberfläche verändern, schienen mir ebenfalls weit stärker aussen umgewandelt, als die gleichzeitig erhaltenen und in die Sammlung, fern von jedem Metalle, eingereihten Exemplare. Es war offenbar bei gewöhnlicher Temperatur eine chemische Reaction eingetreten zwischen dem Mangandisulfid und dem Silber. Ich bemerke, dass weder auf dem Boden des Kästchens eine Spur der schwarzen Substanz zu sehen war, noch auf einem Schwefelkieskrystalle, welcher ebenfalls zufällig mit dem Silber und Hauerit zusammengelegt war. Die Haueritkrystalle ferner konnten wohl in einigen Punkten mit dem ganz von krummen Oberflächen begrenzten Silber in unmittelbare Berührung gekommen sein, aber jedenfalls nicht in allen Punkten und um so weniger mit der Unterseite des Silbers, wo ich gerade die Neubildung krystallinischer und reichlicher fand. Man kann daraus schliessen, dass, wenn die Reaction in den Berührungspunkten beginnt, sie sich dann alsbald auf verhältnissmässig bedeutende Entfernung von diesen ausdehnt, entweder durch das Metall hindurch, oder auch durch die Luft.

Die geringe Menge der schwarzen Substanz, welche sich gebildet hatte, erlaubte zwar keine quantitative Analyse, doch scheint es mir, dass die mikroskopische Untersuchung und die mikrochemischen Reactionen, welche ich anstellte, genügen um die fragliche Substanz als Schwefelsilber anzusprechen. Dieselbe besitzt Metallglanz und zeigt, auch bei ziemlich schwacher Vergrösserung, die bekannte Form krystallisirter Dendriten, wie sie so häufig bei einigen gediegenen regulären Metallen, beim Speisskobalt, beim Salmiak u. s. w. vorkommen; es sind mikroskopische Oktaederchen in geradlinigen Reihen angeordnet, welche sich unter Winkeln von 90° , 60° und 120° mit einander vereinigen und so wohl das reguläre System ausser Zweifel setzen. Die Substanz wird weder von kalter noch heisser Salzsäure merklich angegriffen, zersetzt sich jedoch vollständig mit heisser Salpetersäure und giebt eine farblose Lösung, aus welcher durch Verdampfung farblose prismatische oder nadel förmige Krystalle, die gerade auslöschten, und Netze mit rechteckigen Maschen, welche ebenso auslöschten, sich abscheiden. Die isolirten Kryställchen sowohl wie die netzförmig vereinigten lösen sich in Wasser, und fügt man etwas Salzsäure zur Lösung, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag. Es ist also wohl ausser allem Zweifel, dass es sich um eine Bildung von Schwefelsilber handelt, etwa nach der Formel $Mn S_2 + Ag_2 = Mn S + Ag_2 S$. Doch habe ich die Substanz auch auf Mangan prüfen wollen, erhielt jedoch immer negative Resultate¹. Es war selbstverständlich, dass ich, sofort nach Beobachtung der eingetretenen Schwärzung des Silbers, versuchte, die Erscheinung zu reproduciren, nicht nur zwischen Hauerit und Silber, sondern auch zwischen dem Mineral und anderen Metallen, sowie zwischen diesen und anderen Schwefelverbindungen. Die in Angriff genommenen Versuche werden voraussichtlich längere Zeit erfordern, um zu bestimmten Resultaten zu führen, und ich würde nicht schon jetzt Mittheilung von der Sache machen, wenn nicht, wider alles Erwarten, zwei unter den geprüften Metallen mir fast augenblicklichen Erfolg geliefert hätten.

Ich begann natürlich einfach damit, Haueritkrystalle auf Silbermünzen zu legen und wählte ganz zufällig ein altes österreichisches Zehnkreuzerstück, eine schon länger in Gebrauch gewesene und

¹ Es sei mir erlaubt, hier auf eine optische Täuschung aufmerksam zu machen, welche, obgleich ich sie nirgends erwähnt gefunden habe, doch kaum den Beobachtern entgangen sein kann. Wenn man Natriumkarbonat auf dem Platinblech zur Rothglut erhitzt, so sieht man, sobald man es abkühlen lässt, für kurze Zeit die Soda ringsum grün gefärbt, so lange das Platin noch rothglühend ist. Die Färbung verschwindet gänzlich bei weiter vorgeschrittener Abkühlung. Es ist das offenbar dieselbe optische Täuschung, welche man bekanntlich empfindet, wenn man ein Stück weissen Papiers auf rothes oder ein Stück rothen Papiers auf weisses legt. Das weisse Papier erscheint in der Nähe des rothen grün, d. h. in der zum Roth complementären Farbe.

eine neue italienische Lira. Nur die österreichische Münze war zuvor mit Smirgelpapier gereinigt und geglättet worden. Nach mehr als zwei Monaten zeigen die beiden alten Münzen noch keine Spur von Veränderung, während die neue Münze sich deutlich nach etwa 20 Tagen schwärzte. Ich verschaffte mir dann später chemisch reines Silber und legte auf eine frisch gereinigte Platte desselben einen der Haueritkrystalle, welche Jahre lang in dem oben erwähnten Pappkästchen zusammen mit Silber aufbewahrt worden waren und die Erscheinung hervorgerufen hatten. Der Erfolg war überraschend. Vor Verlauf einer Stunde war eine deutliche Bräunung des Silbers wahrzunehmen, und nach ein Paar Stunden hatte sich ein schwarzer Fleck gebildet vom Umriss der Fläche, mit welcher der Krystall auf dem Metalle gelegen hatte. Es geht daraus hervor, dass reines Silber sehr viel rascher wirkt, als seine Legirung mit viel Kupfer, wie im Falle der obigen Münzen. Und dieses Resultat wird bestätigt durch die zahlreichen Versuche, welche ich mit dem Kupferblech des Handels anstellte, welches wohl ziemlich rein ist und nur ein wenig Eisen noch enthält. Auf mit Smirgelpapier zuvor sorgfältig gereinigte Stücke von Kupferblech legte ich sowohl ganze Krystalle wie auch Spaltungsstücke von Hauerit. In beiden Fällen erhielt ich in weniger als 24 Stunden, nie später als zwischen dem zweiten und dritten Tage, die Schwärzung des Metalls, offenbar unter Bildung von Schwefelkupfer. Die Reaktion verläuft in folgender Weise. Legt man z. B. ein Oktaeder von Hauerit auf ein Stück Kupferblech, so sieht man meist schon am folgenden Tage auf dem Metalle einen schwarzen Fleck von derselben Gestalt wie die Oktaederfläche, mit der der Krystall das Metall berührte. Der Fleck ist anfangs intensiver schwarz in seinen Umrissen, weniger im Innern, aber schon nach kurzer Zeit nimmt die Schwärzung auch im mittleren Theile des Fleckes zu und dehnt sich auch auf die Oberfläche des ausserhalb der Berührungsfläche befindlichen Metalles aus. Legt man statt dessen ein Bruchstück eines Haueritkrystalles mit einer frisch erhaltenen Spaltungsebene auf das Kupferblech, so erhält man, was das Metall betrifft, denselben Effekt, zu gleicher Zeit aber kann man beobachten, wie die frische Spaltungsebene sich verändert. Auch hier beginnt die Veränderung am Umriss der Fläche und dehnt sich allmählig gegen die Mitte aus, was man sehr genau und schön an den Interferenzfarben verfolgen kann, welche durch die dünne veränderte Oberflächenschicht hervorgerufen werden, die von aussen nach innen an Dicke abnimmt.

Die mit Hauerit und anderen Metallen, sowie die mit andern Schwefelverbindungen angestellten Versuche haben mir bis jetzt keine positiven Resultate ergeben, vielleicht wegen der noch zu kurzen Dauer der Versuche. Doch geht aus dem bis jetzt gesagten und auch aus diesen negativen Erfolgen deutlich hervor, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Erscheinung erfolgt, *caeteris paribus* von der Natur des Metalls, von seiner Reinheit und von

dem mehr oder weniger vivificirten Zustande seiner Oberfläche abhängt. Um dies noch klarer darzulegen, erwähne ich einen anderen Versuch. Auf ein Stück gereinigten Kupferbleches legte ich ein Oktaeder von Hauerit mit einer durch Spaltung erhaltenen Würfelfläche. Dasselbe war zwei Monate hindurch mit der oben erwähnten österreichischen Münze in Berührung gewesen, ohne irgend welche Schwärzung hervorzurufen. In weniger als 24 Stunden war hingegen das Kupfer in der oben angegebenen Weise geschwärzt.

Ich habe auch Versuche begonnen um zu sehen, ob es absolut nöthig ist, den Hauerit mit dem Metall in unmittelbare Berührung zu bringen. In eine ziemlich weite Glasröhre wurde ein Stückchen Kupferblech und ein mit einer frischen Spaltungsfläche versehenes Haueritoktaeder gebracht und die Berührung der beiden Körper durch eine Schicht von Watte verhindert. Nach etwa zwei Monaten zeigt das Kupfer noch keine Spur von Schwärzung, dennoch hat der Versuch schon jetzt seine Bedeutung, da er uns erlaubt, die Verschiedenheit der Veränderung einer Spaltfläche von Hauerit zu constatiren, je nachdem dieselbe in unmittelbarer Berührung mit Kupfer oder nicht sich befindet. Während eine solche Spaltebene in Berührung mit Kupfer sich von aussen nach innen verändert und zwar ziemlich rasch, erleidet sie im letzteren Falle, ohne Berührung und nur in Gegenwart des Kupfers, eine viel langsamere Veränderung und zwar gleichförmig zu jeder Zeit über ihre ganze Oberfläche, genau so als ob das Metall nicht vorhanden wäre. Die Färbung der Spaltebene, obgleich sie sich natürlich mit der Zeit verändert, ist immer genau dieselbe für die ganze Fläche.

Sämmtliche Versuche wurden in den Monaten December, Januar und Februar des Winters 1900—1901 ausgeführt, in einem nicht geheizten Zimmer, in welchem die Temperatur nie über 12 Grad Celsius stieg, und es scheint mir, dass man schon jetzt aus ihnen den Schluss ziehen kann, dass chemische Reactionen auch zwischen festen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur und in trockener Luft stattfinden können. Offenbar ist diese Thatsache nicht ohne Bedeutung für die Bildung und Umbildung nicht weniger Mineralspecies in der Natur.

Eine gewisse Analogie zwischen den mitgetheilten Thatsachen und den vor kurzem bekannt gewordenen Versuchen von W.ROBERTS-AUSTEN¹ über die Diffusion von Gold in Blei bei gewöhnlicher Temperatur ist nicht von der Hand zu weisen, obgleich es sich im letzteren Falle um eine mehr physikalische als chemische Erscheinung handelt.

Ich will noch auf eine Vermuthung hinweisen, welche, wie sie sich mir aufdrängte, auch anderen kommen könnte, um die Erscheinung zu erklären. Bekanntlich wurden die Haueritkrystalle

¹ Proceedings of the R. Society. 1900. vol. 67. p. 101 und Naturw. Rundschau 1901. No. 4. p. 47.

von Raddusa im Thon gefunden, welcher bei Aufsuchung eines Schwefellagers durchbohrt wurde. Bei den Versuchsarbeiten kamen mehrere Arbeiter durch Ausströmung giftiger Gase ums Leben, so dass die vorgesetzte Behörde die Fortsetzung der Arbeiten untersagen musste. Nun könnte man vermuthen, dass unter den Gasen Schwefelwasserstoff sich befunden hätte, und dass die Haueritkrystalle mit diesem innig gemengt wären und denselben nur in Berührung mit Metallen allmählig an dieselben abgeben. Gegen diese Hypothese möchte ich zuerst einwenden, dass ich weder im Jahre 1891, als ich mehrere Hunderte dieser Krystalle erhielt, und um so weniger jetzt, nachdem dieselben 10 Jahre an der Luft gelegen haben, den mindesten Schwefelwasserstoffgeruch an ihnen und an dem Thon, welcher sie einschloss, je wahrgenommen habe. Dazu kommt, dass eine mit äusserster Sorgfalt gereinigte und geglättete Bleiplatte, auf welche ich ganze Krystalle, Spaltungsstücke und kleine Bruchstücke von Hauerit legte, in mehr als zwei Monaten keine Spur von Veränderung gezeigt hat, sowie dass Haueritkrystalle, welche in äusserst fein zertheiltes Bleiweiss gelegt wurden, dasselbe nicht im mindesten schwärzten.

Die bis jetzt angestellten Versuche sind natürlich nur vorläufige zu nennen und dienen nur zur Orientirung, denn es ist klar, dass, so vollkommen auch eine Krystallfläche oder eine Spaltungsebene sein mag, die Berührung mit dem Metalle, dessen Ebenheit auch nicht sonderlich genau erhalten wurde, nur eine sehr unvollständige war. Nun aber beabsichtige ich, dem Vorgange von W. ROBERTS-AUSTEN folgend, vollkommen eben und glatt geschliffene Platten von Hauerit und andern Schwefelverbindungen fest gegen ebenso beschaffene Flächen von Platten und Cylindern verschiedener chemisch möglichst reiner Metalle zu drücken, um eine innige Berührung auf möglichst grosser Oberfläche zu erhalten. Da voraussichtlich dergleichen Versuche längere Jahre erfordern dürften, um die Resultate an der Hand der Waage und quantitativen Analyse prüfen zu können, würde es mir durchaus nicht unlieb sein, wenn Andere, denen ein chemisches Laboratorium zur Verfügung steht, und namentlich jüngere Forscher, welche begründetere Hoffnung haben, das Ende der Versuche zu erleben, sich des Gegenstandes bemächtigen wollten.

Die Invertebraten der Elginsandsteine.

Eine Erwiderung von Prof. **Rud. Burckhardt**, Basel.

Sachseln, 26. Februar 1901.

In der Februarnummer des »Geological Magazine« von diesem Jahre macht Dr. F. A. BATHER vom Naturhistorischen Museum in

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): Strüver Johannes

Artikel/Article: [Eine chemische Reaction zwischen Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur. 257-261](#)