Chlorophaëit beschäftigten, haben erkannt, dass er in frischem Zustande grünlich ist und an der Luft braun wird. Im Chlorophaëit von Casal Brunori ist die Farbe ganz dauernd; er zeigt auch nicht den Glasglanz, welchen der Chlorophaëit anderer Fundorte besitzt.

Man könnte vielleicht der Meinung sein, dass dieses Mineral eine blosse Varietät des Breislakit von Capo di Bove ist, weil auch der Breislakit unter dem Mikroskop Stäbchen zeigt, welche mit Bromnaphtalin durchsichtig werden und nach den Beobachtungen von Haushofer und Wichmann gerade Auslöschung besitzen, wie der Chlorophaëit. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die zwei Mineralien verschieden sind. Die Farbe ist sehr verschieden. Der Breislakit enthält mehr Eisen als der Chlorophaëit und es ist, wenigstens zum Theil, als Ferrosalz anwesend. Ferner: während der Breislakit, nach Wichmann's und meiner eigenen Beobachtung nach der Basis spaltbar ist, fehlt diese Spaltbarkeit völlig am Chlorophaëit von Casal Brunori.

## Chemische Reaction der natürlichen Eisensulfide und des gediegenen Schwefels auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur.

Von J. Strüver.

Rom, Mai 1901.

Im Anschluss an die im Centralblatt No. 9 d. J. abgedruckte Mittheilung erlaube ich mir einige weitere Beobachtungen bekannt zu geben, welche ich theils schon früher theils später zu machen Gelegenheit batte. Alle Versuche wurden vielfach wiederholt, um mögliche Täuschungen thunlichst zu vermeiden, und sämmtlich im Dunkeln angestellt, was nicht ganz überflüssig sein dürfte hier ausdrücklich zu erwähnen.

Es war natürlich, vor Allem mit solchen Verbindungen zu operiren, welche eine dem Hauerit ähnliche Zusammensetzung haben, wie Pyrit, Markasit, Gobaltit, Arsenopyrit. Der Pyrit wirkt nur sehr langsam, wenigstens verfliesst geraume Zeit, ehe man die Schwärzung wahrnimmt. Der Markasit hingegen ruft dieselbe sofort hervor. Den Unterschied im Verbalten könnte man vielleicht mit der im Allgemeinen grösseren Stabilität des Pyrits im Vergleiche zum Markasit in Verbindung bringen.

Beide reagiren nur mit Silber und Kupfer, während ich bis jetzt nie die geringste Einwirkung auf Platin, Blei, Zink, Zinn, Eisen,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Leitfaden für die Mineralbestimmung. Braunschweig. 1892. S. 191.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ueber den Breislakit. Zeitschr. f. Krystall. 1897. 28. 529
Centralblatt f. Mineralogie etc. 1901. 26

Stahl, Nickel, Antimon und Wismuth bemerkt habe. Cobaltit und Arsenkies wirken auf keines der genannten Metalle, mit Einschluss des Kupfers und Silbers.

Statt dessen reagirt ein anderes natürliches Schwefeleisen, weniger reich an Schwefel als Pyrit und Markasit, der Magnetkies, äusserst schnell, nacht weniger als Markasit, mit Silber und Kupfer, aber mit keinem der anderen geprüften Metalle. Diese Thatsache überrascht einigermaassen, da bekanntlich beim Erhitzen von Pyrit oder Markasit im Kolben ein Theil des Schwefels sublimirt und der Rückstand eine dem Magnetkies ähnliche Zusammensetzung hat, so dass dieser, wenigstens bei höherer Temperatur, ziemlich stabil zu sein scheint.

Ich prüfte dann, aber mit immer negativem Resultate für alle angeführten Metalle, auch  $\Lambda$ ntimonglanz und  $\Lambda$ uripigment, und zahlreiche Monosulfide.

Es scheint denmach, dass an Schwefel reiche Verbindungen nöthig sind, um wenigstens in verhältnissmässig kurzer Zeit eine merkliche Wirkung hervorzurufen. Und diese Vermuthung wird durch die Thatsache bestätigt, dass, energischer und schneller als alle Schwefelverbindungen, der gediegene Schwefel selbst wirkt, immer auf Kupfer und Silber, nicht auf die übrigen erwähnten Metalle. Es genügt, einen Schwefelkrystall oder auch ein Bruchstück auf eine Silber- oder Kupferplatte zu legen, um sofort das Metall sich schwärzen zu sehen, und nach wenigen Stunden hat sich ein gleichförmiger, krystallinischer, schwarzer Ueberzug auf der ganzen Fläche des Metalls gebildet, welche mit der Krystallfläche in Berührung war oder, bei Anwendung eines Bruchstücks von Schwefel, in allen Berührungspunkten desselben mit dem Metalle. Von hier aus breitet sich dann die Schwärzung allmälig aus.

Es ist wohl nicht überflüssig zu bemerken, dass die einzigen Metalle, die mir bis jetzt positive Ergebnisse lieferten, gerade diejenigen sind, welche in der Natur vorzugsweise Sulfide von der Formel M<sub>2</sub> S bilden und in der Tabelle der Elemente unmittelbar neben einander stehen. Es wäre angezeigt gewesen, auch das Gold zu prüfen, aber es gelang mir nicht, eine Platte reinen Goldes ohne Legirung zu bekommen, und so machte ich den Versuch nicht, auch aus dem Grunde, weil in der Natur kein reines Schwefelgold bekannt ist. Ein später angestellter Versuch mit einer gut gereinigten Goldmünze und mit Schwefel gab ein negatives Resultat, ebenso Quecksilber mit Schwefel.

Von Interesse ist noch das Verhalten des Bleis mit dem Schwefel. Auf eine Platte des Metalls, sorgfältig gereinigt und gleichförmig metallglänzend gemacht, wurde ein Krystall von natürlichem Schwefel gelegt. Nach wenigen Tagen war die ganze Platte durch die Berührung mit der Luft matt geworden, mit Ausnahme der von der Krystallfläche bedeckten Stelle. Diese blieb noch vollständig glänzend mehrere Wochen nach dem Anfang des Versuchs. Die oben angeführten Thatsachen sind wohl geeignet, die zuerst am Hauerit und Silber aufgefundene Erscheinung für die Mineral-Bildung und Umbildung immer interessanter zu machen. In der That, wenn die Erscheinung sich auf den Hauerit beschränkt hätte, welcher bis jetzt nur an einigen wenigen Punkten der Erde und in nicht grosser Menge gefunden wurde, so hätte man wohl mit Recht behaupten können, dass ungeachtet der grossen Verbreitung des Mangans in der Natur, dem Hauerit selten Gelegenheit geboten sein dürfte, die erwähnte chemische Reaction hervorzurufen. Nun aber, da auch die Schwefelverbindungen des Eisens ähnlich wirken, ninnnt die Frage ein anderes Aussehen an bei der grossen Verbreitung dieser Verbindungen in allen Formationen, in allen Gegenden der Erde.

Da der Schwefel so energisch wirkte, prüfte ich auch das Arsen, wenigstens mit Kupfer und Silber, indem ich frische silberglänzende Bruchstücke natürlichen Arsens auf die Metallplatten legte. Das Resultat war jedoch immer negativ, im Einklang mit den negativen Ergebnissen, welche mir Kobaltkies und Misspickel geliefert hatten.

Um noch zu sehen, ob etwa die Luft und deren Feuchtigkeit merklichen Einfluss auf die Erscheinung hätten oder gar dieselbe hervorriefen, hätte ich gerne bei vollständigem Ausschluss der Atmosphäre Beobachtungen angestellt. Da aber die Mittel, über welche ich verfüge, mir eine solche Beobachtungsweise nicht erlauben, brachte ich in kleine gut getrocknete und wohl verschlossene Glasröhrchen kleine Plättchen von Kupferblech mit Hauerit- und Schwefelkrystallen. Die Erscheinung, d. h. die Schwärzung des Metalls, erfolgte gleichfalls und war ein Unterschied mit den an offener Luft angestellten Versuchen nicht wahrzunehmen.

Ich bemerkte schon in meiner ersten Mittheilung, dass eine etwaige Bildung von Schwefelwasserstoff durch die Thatsache ausgeschlossen erschien, dass in Bleiweiss gelegte Haueritkrystalle an der Luft auch nicht nach Monaten eine Schwärzung des Bleiweisses veranlassten. Ich habe den Versuch mehrmals wiederholen wollen, und nicht nur mit Hauerit, sondern auch mit Schwefel, indem ich Krystalle der beiden Mineralien mit fein geriebenem Bleiweiss auf Kupfer und Silber legte, so dass alle drei Substanzen in unmittelbarer Berührung waren. Das Metall schwärzte sich sofort, während das Bleiweiss vollständig weiss geblieben ist. Man dürfte demnach wohl mit einiger Berechtigung annehmen können, dass, im Falle des Schwefels, dieser sich direkt mit dem Metall vereinigt und eine krystallinische Verbindung bildet, und, im Falle der Schwefelverbindungen, welche die Erscheinung hervorrufen, das Metall eine Dissociation der Verbindung veranlasst und sich einen Theil des Schwefels aneignet. Dadurch ist nicht ausgeschlossen, dass der Rest der Schwefelverbindung, welcher im Falle des Hauerits Einfachschwefelmangan oder Alabandit, oder auch wohl jenes Mangansulfid 404

## J. Strüver, Chemische Reaction etc.

sein könnte, welches beim Erhitzen von Hauerit im Kolben zurückbleibt, sich dann an der trocknen oder feuchten Luft zersetze und etwa Hausmannit oder irgend ein Manganhydrat von brauner Farbe bilde. Alles das würde vollkommen im Einklange sein mit der schnellen Bräunung des Hauerits in Berührung mit Silber oder Kupfer, und mit der weit langsamer erfolgenden Bräunung des Minerals in den Sammlungen und in Berührung mit der Luft. Es war mir bisher nicht möglich, die dünne braune Schicht vom unterliegenden Hauerit zu trennen, namentlich wegen der rothen Farbe des Haueritpulvers.

Schliesslich sei es mir erlanbt, die Aufmerksamkeit noch auf eine physikalische Thatsache zu lenken, welche ich wahrzunehmen Gelegenheit hatte, als ich bei sehr gelindem Drucke mittels einer Klammer eine vollständig eben geschliffene und polirte Haueritfläche mit ebenen und wohl gereinigten Platten von Kupfer und Silber in innige Berührung brachte. Während die Schwärzung des Metalls so vor sich ging, wie ich in meiner ersten Mittheilung anführte, unter Bildung einer schwarzen, deutlich krystalliuischen Schicht auf dem Metalle, drangen kleine, aber mit blossem Auge sichtbare Theilchen dieses letztern, von veränderlichen Dimensionen und von vollständig metallischem Glanze hier und da in den Hauerit, oder hefteten sich so fest an die Oberfläche desselben an, dass es nicht möglich war, dieselben zu entfernen, auch wenn man die Fläche stark mit einem Tuche oder einem Stücke Leder rieb. Auch in diesem Falle handelt es sich offenbar nicht um sogenannte feste Lösung.

## ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Centralblatt für Mineralogie</u>, <u>Geologie und Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1901

Band/Volume: 1901

Autor(en)/Author(s): Strüver Johannes

Artikel/Article: Chemische Reaction der natürlichen

Eisensulfide und des gediegenen Schwefels auf Kupfer und

Silber bei gewöhnlicher Temperatur. 401-404