© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

laiischen Halbinsel schlagen ebensoviel Brücken für das bessere Verständnis der geologischen Geschichte Sumatras.

Es ist ja bisher bereits verschiedentlich Mesozoicum durch Fossilfunde in Sumatra nachgewiesen, Trias und Kreide, aber es waren stets neu entdeckte, randliche Vorkommen; dieser neue Nachweis von oberstem Jura in Sumatra ist deshalb so wichtig, weil er auf bekanntem Gebiet gemacht ist und u. a. überaus wichtige Konsequenzen für die Altersbestimmung der morphologisch so ungeheuer bedeutungsvollen Granite nach sich zieht.

Die Zersetzung des Hauerits an der Luft und die dadurch hervorgerufene Einwirkung auf Silber und Kupfer.

Von **A. Beutell** in Breslau.

Mit 3 Textfiguren.

J. Strüver (dies. Centralbl. 1901. 2. p. 257 und 401) hatte beobachtet, daß Hauerit, S_2Mn, auf Silber gelegt, in einiger Zeit einen schwarzen Fleck hervorbringt. Er konnte ferner nachweisen, daß Pyrit, Markasit und Magnetkies dieselbe Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade, besitzen. Noch schneller wirkte nach seinen Angaben Schwefel. An Stelle des Silbers konnte Kupfer dienen, nur war dasselbe etwas weniger empfindlich. Strüver schließt aus seinen interessanten Beobachtungen, „daß chemische Reaktionen auch zwischen festen Körpern bei gewöhnlicher Temperatur und in trockener Luft stattfinden können“ und sagt weiter, „daß diese Tatsache nicht ohne Bedeutung für die Bildung und Umbildung nicht weniger Mineralspezies in der Natur sei“.

Bei dem großen Interesse, welches die erwähnten Beobachtungen verdienen, auch wenn man sich nicht alle Schlußfolgerungen zu eigen macht, habe ich es unternommen, die Erscheinungen einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterziehen. Da sich Silber als empfindlicher erwies als Kupfer, habe ich in der Folge nur mit reinem, von Kahlbaum bezogenem Silberblech experimentiert. Es ist nötig, dasselbe vor dem Gebrauch abzuschmirgeln; mit Salpetersäure gereinigtes Silberblech erweist sich als viel unwirksamer, woran auch nichts geändert wird, wenn man es noch mit Ammoniak putzt.

Legt man einen Haueritkristall mit einer Oktaederfläche auf ein frisch abgeschmirgeltes Silberblech, so sieht man schon nach einer halben Stunde einen deutlichen gelbbraunen Abdruck der Fläche, doch erweisen sich nicht alle Kristalle gleich wirksam. Von 5 Kristallen der hiesigen Hauptsammlung zeigten sich zwei und ein Spaltstückchen, welches bereits seit Monaten an der Luft lag, sehr aktiv, während 2 andere Kristalle in einer halben Stunde

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

nur eine ganz schwache Anfärbung des Silbers hervorriefen. Ein Haueritkristall mit rauher, wie angeätzt aussehender Oberfläche ließ auch nach 4 Stunden noch keine sichtbare Einwirkung erkennen. Da es nicht ausgeschlossen schien, daß die Kristalle (um sie vor Oxydation zu schützen) mit einem feinen Lacküberzug versehen worden waren, wurden sie 24 Stunden in absoluten Alkohol und darauf noch die gleiche Zeit in Äther gelegt, wodurch sich der Lack lösen mußte. Nach dieser Behandlung auf frisch abgeschmirgeltes Silberblech gelegt, brachten die beiden großen Kristalle in 48 Stunden nur einen schwachen bräunlichen Abdruck hervor, während der dritte keine Einwirkung erkennen ließ. Die Aktivität gegen Silber hatte sich hiernach bei den beiden größeren Kristallen noch mehr verringert, während der kleinere nach wie vor unwirksam blieb. Nach den Erfahrungen, die ich bei meinen Arbeiten über Arsenkies, Glaukodot und Glanzkobalt gemacht hatte, traf mich dieses Ergebnis nicht unerwartet, denn der durch die Oxydation an der Luft gebildete freie Schwefel, der nach meiner Meinung die Ursache der Silberanfärbung war, hatte sich im Alkohol und Äther gelöst. Nachdem die Kristalle 48 Stunden an der Luft gelegen hatten, riefen die beiden größeren schon nach 3 Stunden einen gelbbraunen Abdruck hervor, sie waren also viel wirksamer geworden. Nur der kleine mit der rauhen, möglicherweise durch einen künstlichen Eingriff veränderten Oberfläche hatte sich nicht gebessert und mußte als unbrauchbar beiseite gelegt werden. Die Aktivität lackierter Haueritkristalle, deren Lacküberzug durch Behandeln mit Alkohol und Äther entfernt wird, kommt somit erst nach mehreren Tagen zum Vorschein.

Die Färbung, welche das Silber durch einen aufgelegten Hauerit annimmt, hängt von der Länge der Zeit ab und durchläuft, mit bräunlichgelb beginnend, je nach der Dicke des Häutchens, sämtliche Regenbogenfarben. Erst nach einigen Tagen wird der Fleck grauschwarz. Auffallend ist hierbei, daß die Anfärbung des Silberbleches nicht nur an der Berührungsstelle selbst stattfindet, sondern daß sie sich weiter verbreitet. Zwar nimmt die Wirkung mit der Entfernung schnell ab, doch ist sie bis auf 1 cm und mehr im Umkreise zu verfolgen. An diese interessanten Erscheinungen knüpft Strüver die Bemerkung, „daß, wenn die Reaktion in den Berührungspunkten beginnt, sie sich dann alsbald auf verhältnismäßig bedeutende Entfernung von diesen ausdehnt, entweder durch das Metall hindurch oder auch durch die Luft“ (dies. Centralbl. 1901. 2. p. 257).

Seine Ansicht, daß die Reaktion zwischen dem Hauerit und dem Silber von der Berührungsstelle ausgeht, und daß die Berührung unbedingt nötig sei, stützt sich auf einen Versuch, bei welchem er zwischen den Hauerit und das Metall eine Schicht

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Watte eingeschaltet hatte. Es zeigte sich nach zwei Monaten noch keine Spur von Einwirkung.

Wenn es sich hierbei um eine Reaktion zwischen zwei festen Körpern handelt, wie Strüver annimmt, so könnte eine Einwirkung an der Berührungsstelle, nicht aber an räumlich entfernten Punkten stattfinden. Für die Tatsache, daß die Anfärbung des Metalls bis auf 1 cm entfernte Stellen eintritt, fehlt eine plausible Erklärung. Die einzig mögliche Deutung, wenn man den Strüver'schen Gedankengang als richtig annimmt, wäre meiner Meinung nach die, daß bei der Reaktion ein gasförmiges Produkt entsteht, welches dann seinerseits die Einwirkung auf die Umgebung weiterträgt. Es müßte zu den beiden festen Phasen noch eine gasförmige treten, welche sich an der Berührungsstelle bilden würde.

Es war, um Klarheit in die Verhältnisse zu bringen, in erster Linie festzustellen, ob die Berührung zwischen Metall und Hauerit für die Reaktion unerläßlich sei. Ich wiederholte zunächst den Versuch, zwischen Metall und Hauerit eine Schicht Watte zu legen, doch modifizierte ich ihn dadurch, daß ich einen langsamen Luftstrom vom Hauerit nach dem Silberblech hin saugte; nach mehreren Tagen zeigte sich noch keine Einwirkung. Da es nicht ausgeschlossen war, daß die Watte absorbierend wirkte, oder daß der Luftstrom das wirksame Gas zu sehr verdünnt hatte, legte ich nun zwischen den Haueritkristall und das Silberblech eine durchlochte Visitenkarte von 0,4 mm Dicke. Schon nach 6 Stunden war ein scharf umrandeter Abdruck des Loches vorhanden, welcher bräunlichgelbe Farbe zeigte. Auch wenn ein 1,6 mm dicker durchlochter Karton zwischen den Hauerit und das Silberblech gelegt wurde, trat Anfärbung ein, doch verlief der Prozeß langsamer. Um zu untersuchen, ob vielleicht infolge der Schwere des Gases Unterschiede in der Schnelligkeit der Einwirkung sichtbar würden, je nachdem das Silberblech unter oder über den Hauerit gelegt wurde, schob ich einen etwa 2 cm großen Kristall zwischen 2 Silberbleche, die durch 1,6 mm starke durchlochte Kartons vor direkter Berührung geschützt waren. Nach 4 Tagen war auf beiden Blechen ein scharf begrenzter bräunlichgelber Fleck vorhanden, doch zeigte sich kein sicherer Unterschied zwischen dem oberen und unteren Bleche. Eine Wiederholung des Versuches bei 10tägiger Dauer führte ebenfalls kein Resultat herbei.

Ein dünnes, nicht durchlöchertes Papier zwischen Hauerit und Silberblech gelegt verhindert die Einwirkung. Daß es sich bei den angeführten Erscheinungen nicht um eine Strahlung handelt, welche vom Hauerit ausgeht, beweist der folgende Versuch. Der mit einem runden, 6 mm großen Loch versehene, 1,6 mm dicke Karton wurde zwischen das Silberblech und den Hauerit gelegt, doch war über das Loch ein schmaler Papierstreifen geklebt worden, der dasselbe in zwei halbrunde Felder teilte. Nach

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

4 Tagen zeigte das Silberblech einen runden bräunlichgelben Fleck ohne Teilung; das Gas war um den Papiersteg herumgegangen.

Die beschriebenen Versuche beweisen zwar, daß die Berührung zwischen Metall und Hauerit nicht erforderlich ist, doch war der Mißerfolg des Versuches mit zwischengeschalteter Watte noch nicht völlig geklärt. In erster Linie ist hierfür die starke Verdünnung verantwortlich zu machen, welche das wirksame Gas durch den Luftstrom erfährt, ein Teil der Schuld aber fällt auf die rasch abnehmende Empfindlichkeit eines geputzten Silberblechs in der Luft. Legt man in einem weiten Glasrohr einen Haueritkristall auf ein frisch abgeschmirgeltes Silberblech und saugt Luft darüber, so tritt an der Berührungsstelle normale Anfärbung ein, ein vollständiger Abdruck des Kristalls kommt jedoch nicht zustande, weil die Fernwirkung infolge des Luftstromes eine äußerst geringe ist. Nach 17 Stunden wurde der Luftstrom unterbrochen und der Kristall auf den nicht angefärbten Teil des Silberbleches gelegt. Nach 1 Stunde ist das Blech an den wenigen Berührungspunkten gelbbraun angelaufen, doch zeichnet sich nicht die ganze Oktaederfläche ab, wie bei frisch abgeschmirgeltem Silber. Um mich davon zu überzeugen, ob nicht etwa der Hauerit an Aktivität verloren hatte, wurde der Kristall zur Hälfte auf das dem Luftstrom ausgesetzte Silberblech gelegt und zur Hälfte auf ein frisch abgeschmirgeltes. Während sich auf dem frisch gereinigten Silberblech normalerweise ein naturgetreuer Abdruck bildete, erschienen auf dem im Luftstrom gelegenen nur ganz schwach die Berührungspunkte. Es hatte mithin das Silber seine Empfindlichkeit eingebüßt, aber nicht der Hauerit.

Legt man ein Haueritoktaeder mit Verwitterungsrinde und ein auf Schmirgelleinwand davon befreites gleichzeitig auf Silberblech, so ergeben sich in der Art der Anfärbung wesentliche Unterschiede. Während der oxydierte Kristall einen naturgetreuen Abdruck liefert, der alle Unebenheiten der aufliegenden Fläche zur Anschauung bringt, weil die Stellen, an denen Berührung stattfindet, am stärksten angefärbt werden, erscheint bei dem abgeschmirgelten Kristall ein scharf umgrenztes Dreieck mit intensiv gefärbten Umrissen, doch nimmt die Anfärbung nach der Mitte hin rasch ab. Wenn, wie ich auf Grund meiner Arbeiten über andere Mineralien derselben Gruppe anzunehmen Grund hatte, der bei der Oxydation in Freiheit gesetzte Schwefel die Ursache der Reaktion ist, so erklärt sich die abnehmende Intensität der Anfärbung nach der Mitte zu ohne weiteres durch den unzureichenden Luftzutritt.

Etwas anders verlief ein Versuch, der mit einem frischen Spaltungsstückchen von Hauerit ausgeführt wurde. Die Konturen zeichneten sich auf dem Silberblech deutlich ab, doch fanden sich nach der Mitte zu einige dunkler angefärbte Stellen. Die Prüfung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

des Stückchens mit der Lupe ergab, daß an diesen Punkten Spaltrisse einsetzten, auf denen die Oxydation bereits bis ins Innere eingedrungen war. Wegen der Unebenheiten des Spaltungsstückchens war die Anfärbung nicht so gleichmäßig wie bei dem auf Schmirgelleinwand eben geschliffenen Kristall.

Parallel mit der Anfärbung des Silbers verläuft die Anfärbung des abgeschmirgelten Hauerits und der Spaltfläche. In dieser Beziehung ist der folgende Versuch von Interesse, der durch die drei beistehenden Abbildungen veranschaulicht wird. Dieselben sind auf photographischem Wege erhalten und geben die Erscheinungen in natürlicher Größe wieder. Die auf Schmirgelleinwand abgeschliffene Oktaederfläche hatte zwei Monate auf dem Silberblech gelegen, welches um den Kristall herum schwarzgrau angelaufen war. Nach dem Abheben des Kristalls zeigte sich wiederum, daß nicht das ganze Dreieck gleichmäßig angefärbt

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

war, sondern es hob sich eine schmale, nach innen etwas verwaschene Umgrenzung von dem mittleren noch silberweißen Teil des Bleches ab. Merkwürdigerweise war die Schwärzung unter dem Haueritkristall, wie Fig. 2 zeigt, weniger intensiv als außerhalb, was durch den gehinderten Luftzutritt zu erklären ist (Fig. 2). Daß bei diesem Versuch die Berührung zwischen Kristall und Blech zufällig eine vorzügliche gewesen ist, muß daraus geschlossen werden, daß nach zwei Monaten die Mitte noch die ursprüngliche Silberfarbe zeigte, während bei andern Versuchen schon nach einem Tage die ganze bedeckte Fläche bunt angelaufen war.

Die abgeschmirgelte Kristallfläche zeigte nach dem zwei Monate langen Liegen auf dem Silber eine fast kongruente Zeichnung, die das photographische Bild in Fig. 1 deutlich erkennen läßt. Doch war nicht der Rand allein angelaufen, sondern die ganze Fläche hatte ihre ursprünglich eisengraue, metallische Farbe verloren und war leicht gebräunt. Um diesen Unterschied in der Photographie zum Ausdruck zu bringen, habe ich die Hälfte der Fläche abgeschmirgelt und dann den Kristall nochmals photographiert. Den Unterschied der beiden Hälften veranschaulicht Fig. 3; leider tritt der Rand auf der linken Seite wegen der

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

raschen Oxydation an der Luft schon etwas weniger scharf hervor. Aus diesem Grunde hatte ich den Kristall bis zum Photographieren in ein evakuiertes Rohr eingeschmolzen.

Noch schneller als ein verwitterter Kristall wirkt übrigens Haueritpulver auf Silber, welches sich schon nach 10 Minuten deutlich angefärbt zeigt.

Um die Mitwirkung der Luft bei der Anfärbung des Silbers durch Hauerit sicherzustellen, wurde ein allseitig abgeschmirgelter Haueritkristall sowie ein Silberblech in ein Glasrohr gebracht, ohne daß Berührung stattfand. An der einen Seite war das Rohr mit einer Verengung versehen und an einen Schliff einer Beutell'schen Quecksilberluftpumpe angeschmolzen (dies. Centralbl. 1911. p. 491; Jahresber. Schles. Ges. 1910. p. 1; Chemiker-Ztg. 1910. No. 150). Das andere Ende wurde nach dem Einführen des Kristalls zugeschmolzen, das Rohr rasch auf höchstes Vakuum ausgepumpt und dann an der Verengung abgeschmolzen. Erst nach dem Auspumpen wurde der Hauerit durch Schütteln auf das Silberblech gebracht. Nach 3 Stunden war noch keine Einwirkung zu erkennen; nach 20 Stunden war das Blech auf beiden Seiten bräunlich mit einem Stich ins Violette angelaufen. Als durch Schütteln der Hauerit vom Silberblech entfernt wurde, markierte sich der Kristall als heller Fleck. Dunklere Stellen an den direkten Berührungspunkten waren nicht sichtbar. Auffallend ist, daß die Einwirkung an den nicht vom Hauerit bedeckten Teilen stärker war als an den bedeckten. Es erklärt sich dies daraus, daß die aus den 7 übrigen Oktaëderflächen entweichende Gasmenge im Vergleich zu der angefärbten Oberfläche des Silberbleches größer ist, als die auf die bedeckte Stelle einwirkende. Daß es sich bei den Versuchen nicht um eine Strahlung handelt, sondern um ein gasförmiges Reagens, geht daraus hervor, daß sich das Blech auf beiden Seiten gleichmäßig anfärbt. Auch tritt deutlich hervor, daß bei Luftabsschluß die Einwirkung an Berührungspunkten nicht stärker ist als an räumlich getrennten.

Meine Hoffnung, daß der von der Verwitterungsschicht befreite Hauerit sich gegen Silber als unwirksam erweisen würde, hatte sich zwar nicht erfüllt, doch lag dies höchstwahrscheinlich daran, daß auf Sprüngen die Oxydation bis ins Innere vorgedrungen war, daß der hierbei gebildete Schwefel im hohen Vakuum verdampfte.

Es wurde zunächst durch Vorversuche festgestellt, daß der Schwefel im hohen Vakuum schon bei 50° ziemlich schnell sublimiert, und daß sich der Hauerit erst bei Temperaturen über 200° zu zersetzen beginnt. Daß der Schwefel im Vakuum auch bei Zimmertemperatur bereits flüchtig ist, konnte des öfteren beobachtet werden, da schwache Anflüge von Schwefel, welche sich in Röhren gebildet hatten, die mit der Quecksilberluftpumpe verbunden waren, über Nacht verschwanden. Die Schwärzung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

des Quecksilbers ließ keinen Zweifel darüber, daß der Schwefel zu diesem gewandert war.

Der Weg für die weitere Untersuchung war nunmehr vorgezeichnet. War der im Hauerit vorhandene freie Schwefel die Ursache der Aktivität, so müßte sich diese beseitigen lassen, wenn man das Mineral im hohen Vakuum auf 50° erwärmte, da bei dieser Temperatur der Schwefel bereits verdampft.

Ich benutzte zu den Versuchen zunächst Haueritpulver, welches ich im elektrischen Ofen auf 50° erwärmte. Schon nach wenigen Minuten bildete sich ein fast weißes, schwaches Destillat von Schwefel genau wie bei Arsenkies, Glaukodot, Glanzkobalt, Markasit und Pyrit. Nach dem Erkalten wurde der Teil des Glasrohres, welcher das Destillat enthielt, herausgeschnitten und in ein etwas weiteres Glasrohr gesteckt, welches hinter einer Einschnürung ein kleines Silberblech enthielt. In der üblichen Weise evakuiert und zugeschmolzen, ließ ich das Rohr bei Zimmertemperatur liegen. Nach 17 Stunden war das Blech blauviolett angelaufen; nach 9 Tagen zeigte es einen schwarzen dicken Überzug von Schwefelsilber, während das Destillat verschwunden ist. Der aus dem Haueritpulver abdestillierte Schwefel hatte genau dieselbe Wirkung wie der Hauerit selbst. Durch weitere Versuche wurde hierauf festgestellt, daß das Haueritpulver durch genügend langes Erwärmen im Vakuum inaktiv gegen Silber gemacht werden konnte. Ich schüttete zu diesem Zwecke das Pulver zusammen mit Silberblech in ein Glasrohr, welches mit einer Verengung zum Abschmelzen versehen und dann an einen Schliff der Quecksilberpumpe angeschmolzen wurde. Nach dem Evakuieren wurde das Rohr zugeschmolzen und dann im elektrischen Ofen weiter erwärmt. Das Silberblech bemächtigte sich des freien Schwefels und bedeckte sich mit einer dicken Schicht von Schwefelsilber. Nach 24 Stunden wurde der Versuch unterbrochen, das Pulver rasch in ein bereits vorbereitetes gleiches Rohr mit Silberblech eingeführt und dann ebenso behandelt. Erst nach 9tägigem Erwärmen im Vakuum wurde das erwartete Resultat erhalten. Selbst nach stundenlangem Erwärmen auf 50° zeigte ein frisch eingeführtes Silberblech auch nicht die geringste Anfärbung; das Haueritpulver war inaktiv geworden.

Nach völligem Erkalten wurde das Rohr aufgeschnitten, das Pulver auf ein Silberblech geschüttet und an der Luft bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Nach 24 Stunden zeigte sich bereits eine schwache Anfärbung, und nach 3 Tagen ist das Blech mit einem dicken Überzug von SAg_2 bedeckt. Die Oxydation durch den Luftsauerstoff hat somit durch neue Schwefelabscheidung dem inaktiv gemachten Haueritpulver seine Aktivität wieder gegeben.

In gleicher Weise wurde ein würfelförmiges, 5 mm großes Haueritspaltungsstückchen behandelt, wobei es schon nach 2tägigem

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Erhitzen auf 50° gelang, Inaktivität gegen Silber zu erzielen. Das so behandelte Spaltungsstückchen befindet sich jetzt bereits 7 Monate in einem evakuierten zugeschmolzenen Röhrchen in Berührung mit einem Silberblech, ohne daß es im geringsten angefärbt wäre.

Die Fernwirkung des Hauerits auf Silber im hohen Vakuum erklärt sich ohne weiteres aus der Flüchtigkeit des Schwefels bei Zimmertemperatur, die unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte. Ob aber diese Erklärung auch für die Einwirkung des Hauerits und des Schwefels in der Luft bei Atmosphärendruck ausreichte, erschien fraglich, da eine merkliche Flüchtigkeit des Schwefels unter diesen Verhältnissen bisher nicht bekannt war, und da es nicht ausgeschlossen war, daß sich bei der schwachen Oxydation des Schwefels in der Luft Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd bildete, welche ihrerseits die Anfärbung des Silbers hervorrufen konnten. In diesem Falle mußte die Reaktion ausbleiben, wenn der Versuch in einem Gase ausgeführt wurde, welches keinen freien Sauerstoff enthielt. Ich brachte daher ein Silberblech und einen Schwefelkristall von Girgenti in ein Glasrohr und leitete, ohne daß sich beide berührten, während einer halben Stunde einen langsamen Strom von trockenem CO_2 darüber. An beiden Enden des Rohres waren kapillare Verengungen angebracht, welche bei schwachem Gasstrome zugeschmolzen wurden. Nach dem Abkühlen wurde der Schwefel auf das Silberblech geschüttelt und das Rohr dann ruhig liegen gelassen. Während sich ein frisch abgeputztes Silberblech in der Luft rasch schwärzte, zeigt das im Kohlendioxyd mit Schwefel zusammenliegende nach 28 Stunden nur eine ganz schwache, an den Rändern verwaschene Anfärbung. Die verlangsamte Einwirkung auf das Silber kann an dem Ausschluß der Luft liegen, doch kann sie auch dadurch hervorgerufen sein, daß das Blech schon etwas oxydiert war. Da nämlich die eine Verengung des Rohres erst nach der Einführung des Schwefels und des Silbers angebracht werden kann, und da das Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd einige Zeit in Anspruch nimmt, so ist die Möglichkeit einer oberflächlichen Oxydation des Silbers nicht von der Hand zu weisen.

Das Rohr wurde nach 28stündiger Einwirkung zerschnitten und der Schwefel auf die andere Seite des Bleches gelegt und zwar ohne dasselbe zu putzen. Nach 16 Stunden zeigt sich auch in der Luft nur ganz schwacher Anlauf an den Berührungspunkten; die Einwirkung war also ebenso schwach als im Kohlendioxyd, wofür die verminderte Empfindlichkeit des Silbers verantwortlich zu machen ist. Um einen direkten Beweis hierfür zu erbringen, schmirgelte ich die eine Hälfte des Silberbleches ab und legte ein Stück Schwefel z. T. auf die frisch gesäuberte, z. T. auf die oxydierte Fläche. Nach 24 Stunden war die geputzte Hälfte stark

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

geschwärzt, die ungeputzte nur ganz schwach angelaufen, d. h. das Silber hatte seine Empfindlichkeit während des Versuches verloren.

Da sich Silberoxyd ebenso wie Silbercarbonat schon bei relativ geringer Temperatur zersetzt, so mußte die Anfärbung des Silbers durch Schwefel auch in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd gelingen, wenn durch Erhitzen das Silberoxyd beziehentlich Carbonat entfernt wurde. Ich erhitzte daher das Silberblech, nachdem bereits Schwefel in das Rohr eingeführt war, in einem Strome von Kohlendioxyd und schmolz dann beide Enden zu. Nach dem Erkalten wurde das Schwefelstückchen auf das Silberblech geschüttelt. Wie zu erwarten war, zeigte dasselbe nach 24 Stunden eine ganz normale Anfärbung, welche sich von der in Luft erhaltenen nicht merklich unterschied.

Die angeführten Versuche beweisen, daß bei der Anfärbung des Silbers durch Schwefel oder Hauerit die Luft keine Rolle spielt. Sie bringen ferner den Beweis dafür, daß der Schwefel bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck schon merklich flüchtig ist, denn nur durch die Bildung von Schwefeldämpfen läßt sich die Einwirkung auf entferntere Punkte des Silberbleches erklären.

Nachdem festgestellt war, daß die Reaktionsfähigkeit des Silbers gegen Schwefel und schwefelhaltige Mineralien in der Luft schnell abnimmt, erschien es wahrscheinlich, daß dieselbe durch Verhütung der Oxydation gesteigert werden konnte. Zu diesem Zwecke evakuierte ich ein Rohr, welches einen Haueritkristall und ein frisch geputztes Silberblech enthielt und erhitzte das letztere während des Auspumpens. Hierdurch wurde das oberflächlich gebildete Silberoxyd zersetzt und das Silberblech färbte sich schon während des Erkaltens, d. h. in 1 bis 2 Minuten intensiv an. Es waren zum Anfärben weniger Minuten als sonst Stunden erforderlich. Das oxydfreie Silber erweist sich als ein außerordentlich empfindliches Reagens auf die Anwesenheit von freiem Schwefel. Diese Reaktion dürfte noch für die Untersuchung vieler Mineralien von Nutzen sein, weil sie Aufschlüsse liefert über die Art der Zersetzung, welche dieselben bei der Oxydation an der Luft erfahren. Daß außer den von Strüver (a. a. O.) aufgefundenen Mineralien (Schwefel, Hauerit, Pyrit, Markasit und Magnetkies) auch noch andere auf Silber wirksam sein werden, beweist ein Versuch mit Arsenkies, der von Strüver als unwirksam erwähnt wird, der jedoch nach den Beobachtungen des Verf.'s (dies. Centralbl. 1911. p. 316—320) freien Schwefel enthalten mußte. Ein Stück Arsenkies von Altenberg in Schlesien färbt im Vakuum ein durch Erhitzen oxydfrei gemachtes Silberblech schon während des Erkaltens stark an, wodurch die Anwesenheit von freiem Schwefel sichtbar wird.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Ergebnisse:

1. Der Hauerit zersetzt sich durch die Oxydation an der Luft unter Abscheidung von freiem Schwefel, ähnlich wie Arsenkies, Glaukodot, Glanzkobalt, Pyrit und Markasit (dies. Centralbl. 1911. p. 316–320, 411—415, 663—673 und E. Arbeiter, Inaugural-Dissert. Breslau 1913).
2. Die Einwirkung des Hauerits auf Silber wird durch den freien Schwefel verursacht.
3. Durch Abdestillieren des freien Schwefels im Vakuum bei 50—60° wird der Hauerit inaktiv gegen Silber, doch erwirbt er seine Aktivität schon durch 24stündiges Liegen an der Luft wieder.
4. Die Anfärbung des Silbers bis auf 1 cm im Umkreise beweist, daß der Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck merklich flüchtig ist.

Breslau, Mineral. Institut der Universität, September 1913.

Urausscheidungen und Einschlüsse im Sodalithsyenit von der Hradlischka westlich Grosspriesen a. d. Elbe.

Von **H. Michel** in Wien.

In dem Sodalithsyenit vom obengenannten Orte sind in den letzten Jahren eine größere Reihe von Einschlüssen und Urausscheidungen gefunden worden, die über das Material des Untergrundes sowie über Spaltungsvorgänge und Schlierenbildungen im Innern des Eruptivstockes Auskunft geben. Als Einschlüsse treten Gneisbrocken auf, sowie eckige Bruchstücke eines stark bituminösen Gesteines; die Urausscheidungen sind bedeutend reichhaltiger und durchlaufen alle Stadien von einem sauren bis zu einem stark basischen Pol. Es sind sowohl Schlieren zu beobachten, die überwiegend aus sauren Feldspaten und aus Eläolith bestehen und stellenweise in größerer Menge auftreten, als auch stark basische Schlieren, aus Hornblende, Plagioklas und Titanit bestehend. Zwischen den saueren und basischen Schlieren gibt es alle Übergänge; an manchen Stellen sind außerordentlich grobkörnige Ausscheidungen vorhanden.

Das reichhaltige Material wird in der nächsten Zeit eingehend beschrieben werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: 1913

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

Artikel/Article: Die Zersetzung des Hauerits an der Luft und die dadurch hervorgerufene Einwirkung auf Silber und Kupfer. 758-767