

Da zuweilen nacheinander bei dem gleichen Gegenstand die Reaktion nach den beiden Richtungen hin erfolgt, wäre noch hinzuzunehmen:

C. eine Kombination der vorigen.

Von den anderen Einteilungsmöglichkeiten ist in erster Linie diejenige nach rein chemischen Gesichtspunkten zu erwähnen. Aber ein weiteres Eingehen darauf scheint hier unnötig zu sein, da sie sich den in der Mineralogie und Petrographie üblichen Einteilungen anschließt.

Eine andere könnte darüber aussagen, ob die eigentliche Konkretionssubstanz, d. h. der Verkittungsstoff, kristallin sei oder amorph. Ferner darüber, ob eine kristalline Substanz primär so entstanden sei, oder ob sie erst sekundär, z. B. aus einer anfänglichen gallertigen Ablagerung hervorging.

Hier wäre aufmerksam zu machen auf die Unterschiede in der Ausbildung des kohlensauren Kalkes einerseits in den einheitlichen Kristallen von Fontainebleau, welche die Sandkörner einhüllen, und andererseits in sehr feinkörnigen oder schutzkolloidreichen Medien, welche eine derartige Kristallisation verhindern.

Derartiges würde ferner hinüberführen zu einer Einteilung je nach dem Medium, in welchem die Konkretionen entstehen. --

Eine richtige Unterbringung gegebener Konkretionen in derartigen Systemen wird natürlich vorläufig in sehr vielen Fällen noch nicht möglich sein. So hatte LIESEGANG einmal die Lebacher Knollen unter III Cb untergebracht. O. M. REISS führt dagegen neuerdings Gründe dafür an, daß sie unter III Ac gehören.

Einstweilen kann aber die Systemaufstellung wenigstens darin einige Dienste leisten, daß sie eine Kennzeichnung der Erklärungsversuche mittels weniger Zeichen ermöglicht.

Die Konstitution von Zinkblende, Wurtzit und Hauerit.

Von A. Beutell und M. Matzke in Breslau.

I. Teil: Zinkblende und Wurtzit.

Nachdem A. BEUTELL (dies. Centralbl. 1911, No. 21, p. 663 und No. 13, p. 411) für Kobaltglanz und Glaukodot und E. ARBEITER (Inaug.-Diss. Breslau 1913) für Pyrit und Markasit den Beweis erbracht hatten, daß die Dimorphie auf verschiedener chemischer Konstitution beruhe, haben wir es unternommen, auch zwei Monosulfide, nämlich Zinkblende und Wurtzit, nach dieser Richtung zu untersuchen. Zunächst mußte festgestellt werden, ob die Zusammensetzung genau der Formel SM entspricht, denn J. WEBER hatte in seiner Arbeit „Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper“

(GROTH Zeitschr. 1908. 44. p. 212) behauptet, daß in der Zinkblende zu viel und im Wurtzit zu wenig Schwefel gefunden würde.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Zinkblenden und zwei Wurtzite verschiedener Fundorte der quantitativen Analyse unterworfen, deren Resultate die Tabelle 1 enthält.

Tabelle 1.

| | Zinkblende Laurenburg, Nassau | Zinkblende Picos de Europa, Spanien | Wurtzit Příbram, Böhmen | Wurtzit Albergaria velha, Port. |
|-----------------|-------------------------------------|---|-------------------------------|---------------------------------------|
| Zn | 65,38 | 65,44 | 62,64 | 59,70 |
| S | 32,75 | 33,38 | 32,10 | 32,90 |
| Fe | 0,90 | 0,40 | 2,43 | 6,02 |
| Pb | 0,36 | — | 0,41 | 0,15 |
| Cu | 0,35 | — | — | — |
| Sn | 0,05 | 0,45 | — | — |
| Cd | — | — | 1,84 | 1,07 |
| Unlös. Rückst. | 0,16 | — | 0,30 | 0,13 |
| Summe | 99,95 | 99,67 | 99,72 | 99,97 |
| M : S | 1,0 : 1,0 | 1,0 : 1,0 | 1,0 : 1,0 | 1,0 : 1,0 |

Die Analysen führen auf das Verhältnis 1 : 1 zwischen Metall und Schwefel; es ist also weder zuviel noch zu wenig Schwefel vorhanden.

Auch die Vakuumdestillation mit Silberblech nach einer von A. BEUTELL angegebenen, sehr scharfen Methode (dies. Centralbl. 1913, No. 24, p. 758—767) erbrachte den Beweis, daß freier oder in fester Lösung befindlicher Schwefel nicht vorhanden war. Um noch einige andere, wichtige Fundorte zu berücksichtigen, wurden außer den beiden bereits analysierten noch Zinkblenden von Ems, Andreasberg und Sonora (Mexiko) auf überschüssigen Schwefel geprüft, doch war das Ergebnis ebenfalls negativ. Nach unseren, sich allerdings nur auf fünf Fundorte erstreckenden Untersuchungen können wir die J. WEBER'schen Resultate nicht bestätigen. Nur zwei mit Markasit verunreinigte Blenden enthielten Spuren freien Schwefels, der sich aber zweifelsohne durch die Oxydation des Markasits gebildet hatte, wie aus der Untersuchung von E. ARBEITER (a. a. O.) geschlossen werden muß.

Nachdem wir uns durch die angeführten Versuche vergewissert hatten, daß bei der Zinkblende von Laurenburg und bei dem Wurtzit von Příbram auf 1 Atom Schwefel genau 1 Atom Metall kommt, legten wir diese beiden Vorkommen unseren Untersuchungen über die chemische Konstitution zugrunde. Um festzustellen, ob alle in den beiden Sulfiden vorhandenen Schwefelatome gleichwertig sind, wurden die Mineralpulver vorsichtig oxydiert, wobei wir die von E. ARBEITER (a. a. O.) mit Erfolg angewandte Methode unseren Zwecken anzupassen versuchten.

Als Oxydationsmittel verwandten wir zunächst verdünnte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und zuletzt atmosphärische Luft. Eine ausführliche Darstellung aller ausgeführten Versuche bringt die demnächst erscheinende Dissertation von M. MATZKE; hier seien nur die Hauptergebnisse zusammengestellt. Die folgende Tabelle 2 gewährt einen Einblick in die mit verdünnten Lösungen von Perhydrol an Zinkblende und Wurtzit gefundenen Resultate. Es wurde nicht das übrigbleibende Erzpulver analysiert, sondern das in Lösung befindliche Zink und der zu Schwefelsäure oxydierte Schwefel bestimmt.

Tabelle 2.

| ° ₂ H ₂ O ₂ | Tage | mg Zn | mg S | Zn-Atome | S-Atome | Verhältnis |
|--|-----------------|-------|------|----------|---------|------------|
| Zinkblende | | | | | | |
| 3 | 1 $\frac{1}{4}$ | 37,1 | 19,1 | 0,57 | 0,59 | 1 : 1 |
| 3 | 1 $\frac{1}{4}$ | 37,2 | 18,9 | 0,57 | 0,58 | 1 : 1 |
| 1 | 4 | 29,2 | 14,0 | 0,45 | 0,44 | 1 : 1 |
| 1 | 4 | 28,4 | 14,5 | 0,44 | 0,45 | 1 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 11 | 30,4 | 14,8 | 0,46 | 0,46 | 1 : 1 |
| $\frac{1}{4}$ | 20 | 33,8 | 16,3 | 0,52 | 0,51 | 1 : 1 |
| 3 | 120 | 43,9 | 21,8 | 0,67 | 0,68 | 1 : 1 |
| 3 | 120 | 46,0 | 22,4 | 0,70 | 0,70 | 1 : 1 |
| Wurtzit | | | | | | |
| 3 | 1 $\frac{1}{4}$ | 19,0 | 10,1 | 0,29 | 0,31 | 1 : 1 |
| 3 | 1 $\frac{1}{4}$ | 19,6 | 10,2 | 0,30 | 0,31 | 1 : 1 |
| 1 | 4 | 14,9 | 7,8 | 0,23 | 0,24 | 1 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 11 | 24,2 | 11,5 | 0,37 | 0,36 | 1 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 11 | 22,7 | 11,5 | 0,35 | 0,36 | 1 : 1 |
| $\frac{1}{4}$ | 20 | 28,5 | 14,5 | 0,44 | 0,45 | 1 : 1 |
| 3 | 120 | 46,5 | 23,2 | 0,71 | 0,72 | 1 : 1 |
| 3 | 120 | 44,5 | 21,6 | 0,68 | 0,68 | 1 : 1 |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, hat sich sowohl bei der Zinkblende wie beim Wurtzit Zink und Schwefel in dem Atomverhältnis 1 : 1 gelöst. Die Ursache des Mißerfolges ist darin zu suchen, daß selbst die verdünnteste Schwefelsäure eine genau äquivalente Menge Zinkoxyd zu Zinksulfat verwandelt. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wurden die Perhydrollösungen nunmehr mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, damit die durch Oxydation entstehende Schwefelsäure kontinuierlich neutralisiert wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde die Lösung, welche den oxydierten Schwefel in Form von Natriumsulfat enthielt, abfiltriert und der Rest des Erzpulvers mit verdünnter Essigsäure behandelt, um das

gebildete Zinkcarbonat in Lösung zu bringen. Über die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle 3 Aufschluß.

Tabelle 3.

500 mg Erzpulver in 50 cm³ H₂O₂-Lösung und 2 cm³ n-CO₃Na₂-Lösung.

| °/o H ₂ O ₂ | Tage | mg ZnO | mg SO ₄ Ba | Zn-Atome | S-Atome | Zn : S |
|-----------------------------------|------|--------|-----------------------|----------|---------|----------|
| Zinkblende | | | | | | |
| 3 | 3 | 10,3 | 24,8 | 0,13 | 0,11 | 1,18 : 1 |
| 1 | 4 | 15,0 | 35,0 | 0,18 | 0,15 | 1,20 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 4 | 10,5 | 24,8 | 0,13 | 0,11 | 1,18 : 1 |
| 1 | 26 | 28,3 | 61,1 | 0,35 | 0,26 | 1,34 : 1 |
| 1 | 30 | 22,0 | 47,3 | 0,27 | 0,20 | 1,35 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 20 | 20,5 | 41,7 | 0,25 | 0,18 | 1,39 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 38 | 18,9 | 36,3 | 0,23 | 0,16 | 1,50 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 50 | 24,9 | 45,8 | 0,31 | 0,19 | 1,63 : 1 |
| Wurtzit | | | | | | |
| 3 | 3 | 14,3 | 38,8 | 0,17 | 0,17 | 1,00 : 1 |
| 1 | 4 | 19,3 | 53,1 | 0,24 | 0,23 | 1,04 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 4 | 30,0 | 86,1 | 0,37 | 0,36 | 1,02 : 1 |
| 1 | 26 | 52,7 | 129,2 | 0,65 | 0,55 | 1,18 : 1 |
| 1 | 30 | 46,8 | 136,8 | 0,58 | 0,58 | 1,00 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 20 | 22,4 | 49,0 | 0,27 | 0,21 | 1,28 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 38 | 25,5 | 63,0 | 0,31 | 0,27 | 1,15 : 1 |
| $\frac{1}{2}$ | 50 | 30,0 | 79,6 | 0,37 | 0,34 | 1,09 : 1 |

Das Verhältnis des gelösten Zinks zum oxydierten Schwefel (Zn : S) schwankt bei der Zinkblende zwischen 1,18 : 1 und 1,63 : 1, und zwar weisen die verdünntesten Perhydrollösungen und die längsten Versuche die höchsten Zahlen auf. Beim Wurtzit ist das Verhältnis mit wenigen Ausnahmen 1 : 1.

Es geht aus diesen Versuchen unzweideutig hervor, daß bei der Zinkblende nur ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird, und daß der oxydierte Anteil um so geringer ist, je verdünnter das Wasserstoffsperoxyd ist. Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß ein Teil des nicht oxydierten, d. h. des bei der Zersetzung in fester Form abgeschiedenen Schwefels hinterher von dem Perhydrol zu Schwefelsäure oxydiert wird. Um diese störende Nebenwirkung auf das Mindestmaß herabzudrücken, wurden die folgenden Versuche nur mit ganz verdünntem Wasserstoffsperoxyd ausgeführt. Von der Erwägung ausgehend, daß das Erzpulver von dem gebildeten Zinkcarbonat eingehüllt und dadurch vor der weiteren Oxydation geschützt wird, haben wir bei einem

Tabelle 4.

(* bedeutet Zusatz von Natriumacetat und Essigsäure.)

| No. | $\frac{0}{H_2O_2}$ | Tage | mg ZnO | mg SO ₄ Ba | Zn-Atome | S-Atome | Zn : S |
|-------------------|--------------------|------|--------|-----------------------|----------|---------|----------|
| Zinkblende | | | | | | | |
| 1 | * $\frac{1}{4}$ | 4 | 60,5 | 164,9 | 0,75 | 0,71 | 1,06 : 1 |
| 2 | * $\frac{1}{4}$ | 4 | 61,5 | 165,1 | 0,76 | 0,71 | 1,07 : 1 |
| 3 | * $\frac{1}{8}$ | 4 | 22,0 | 56,6 | 0,27 | 0,24 | 1,13 : 1 |
| 4 | * $\frac{1}{8}$ | 4 | 21,3 | 54,4 | 0,26 | 0,23 | 1,13 : 1 |
| 5 | $\frac{1}{4}$ | 28 | 19,0 | 48,0 | 0,24 | 0,21 | 1,15 : 1 |
| 6 | $\frac{1}{4}$ | 28 | 18,2 | 46,4 | 0,23 | 0,20 | 1,15 : 1 |
| 7 | $\frac{1}{4}$ | 77 | 20,6 | 44,4 | 0,25 | 0,19 | 1,32 : 1 |
| 8 | $\frac{1}{4}$ | 77 | 21,1 | 44,9 | 0,26 | 0,19 | 1,37 : 1 |
| 9 | $\frac{1}{8}$ | 83 | 17,1 | 36,4 | 0,22 | 0,15 | 1,47 : 1 |
| 10 | $\frac{1}{8}$ | 83 | 18,3 | 37,9 | 0,23 | 0,16 | 1,45 : 1 |
| 11 | $\frac{1}{4}$ | 95 | 16,8 | 34,2 | 0,21 | 0,15 | 1,40 : 1 |
| 12 | $\frac{1}{4}$ | 95 | 16,7 | 34,4 | 0,21 | 0,15 | 1,40 : 1 |
| 13 | $\frac{1}{8}$ | 98 | 14,0 | 23,7 | 0,17 | 0,10 | 1,70 : 1 |
| 14 | $\frac{1}{8}$ | 98 | 14,4 | 24,2 | 0,18 | 0,11 | 1,64 : 1 |
| 15 | *Luft | 92 | 3,7 | 6,5 | 0,47 | 0,27 | 1,74 : 1 |
| 16 | *Luft | 92 | 3,9 | 6,4 | 0,48 | 0,27 | 1,78 : 1 |
| 17 | Luft | 123 | 23,4 | 34,3 | 0,29 | 0,15 | 1,93 : 1 |
| 18 | Luft | 123 | 20,0 | 29,2 | 0,25 | 0,13 | 1,92 : 1 |
| Wurtzit | | | | | | | |
| 1 | * $\frac{1}{4}$ | 4 | 23,8 | 68,3 | 0,29 | 0,29 | 1,00 : 1 |
| 2 | * $\frac{1}{4}$ | 4 | 23,1 | 66,6 | 0,28 | 0,28 | 1,00 : 1 |
| 3 | * $\frac{1}{8}$ | 4 | 38,1 | 102,5 | 0,47 | 0,44 | 1,07 : 1 |
| 4 | * $\frac{1}{8}$ | 4 | 38,9 | 106,4 | 0,48 | 0,46 | 1,04 : 1 |
| 5 | $\frac{1}{4}$ | 29 | 15,9 | 39,8 | 0,19 | 0,17 | 1,12 : 1 |
| 6 | $\frac{1}{4}$ | 29 | 14,7 | 38,4 | 0,18 | 0,16 | 1,12 : 1 |
| 7 | $\frac{1}{8}$ | 35 | 4,2 | 11,5 | 0,05 | 0,05 | 1,00 : 1 |
| 8 | $\frac{1}{8}$ | 35 | 5,9 | 15,2 | 0,07 | 0,07 | 1,00 : 1 |
| 9 | $\frac{1}{4}$ | 77 | 13,3 | 32,9 | 0,16 | 0,14 | 1,14 : 1 |
| 10 | $\frac{1}{4}$ | 77 | 14,7 | 35,7 | 0,18 | 0,15 | 1,20 : 1 |
| 11 | $\frac{1}{8}$ | 83 | 10,3 | 25,8 | 0,13 | 0,11 | 1,18 : 1 |
| 12 | $\frac{1}{8}$ | 83 | 9,7 | 26,7 | 0,12 | 0,11 | 1,09 : 1 |
| 13 | $\frac{1}{4}$ | 95 | 14,1 | 39,8 | 0,17 | 0,17 | 1,00 : 1 |
| 14 | $\frac{1}{4}$ | 95 | 14,0 | 38,9 | 0,17 | 0,17 | 1,00 : 1 |
| 15 | $\frac{1}{8}$ | 98 | 9,6 | 26,4 | 0,12 | 0,11 | 1,09 : 1 |
| 16 | $\frac{1}{8}$ | 98 | 9,2 | 26,2 | 0,11 | 0,11 | 1,00 : 1 |
| 17 | *Luft | 63 | 1,8 | 5,2 | 0,22 | 0,22 | 1,00 : 1 |
| 18 | *Luft | 63 | 2,4 | 6,8 | 0,29 | 0,25 | 1,16 : 1 |
| 19 | Luft | 60 | 1,5 | 4,6 | 0,18 | 0,19 | 0,95 : 1 |
| 20 | Luft | 60 | 1,5 | 4,1 | 0,18 | 0,17 | 1,06 : 1 |
| 21 | Luft | 123 | 3,1 | 8,7 | 0,38 | 0,37 | 1,03 : 1 |
| 22 | Luft | 123 | 2,6 | 7,7 | 0,32 | 0,33 | 0,97 : 1 |

Teil der Versuche statt des Natriumcarbonats Acetat und Essigsäure zugesetzt, wobei die freie Schwefelsäure ebenfalls neutralisiert und gleichzeitig das Zinkoxyd gelöst wird. Schließlich wurden, um eine nachträgliche Oxydation des abgeschiedenen Schwefels unmöglich zu machen, auch Oxydationsversuche (ohne Wasserstoff-superoxyd) unter Durchleiten von Luft angestellt. Die Tabelle 4 (p. 267) enthält die gefundenen Resultate.

Bei der Zinkblende finden wir dasselbe Bild wie in der vorigen Tabelle. Nur die Luftoxydation, bei der die nachträgliche Oxydation des abgeschiedenen Schwefels kaum noch merklich ist, ergeben bedeutend höhere Verhältnisse. Ausschlaggebend sind bei der Zinkblende die beiden letzten Versuche 17 und 18, welche je 123 Tage gelaufen waren und die auf das Verhältnis Zn : S wie 1,93 : 1 und 1,92 : 1 führen. Hingegen müssen die Versuche 15 und 16 als unzuverlässig angesehen werden, da sich bei ihnen zu geringe Mengen (noch nicht 4 mg ZnO) gelöst hatten.

Das Verhältnis des gelösten Zinks zum oxydierten Schwefel Zn : S erreicht beinahe den Grenzwert 2 : 1.

Es wird bei der Oxydation der Zinkblende die eine Hälfte des Schwefels abgeschieden, die andere zu Schwefelsäure oxydiert.

Die Versuche am Wurtzit machen es bereits sehr wahrscheinlich, daß sein gesamter Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird, doch erheischen die auftretenden Schwankungen noch einige ergänzende Versuche. Da es möglich war, daß hierbei die Verunreinigungen des Wurtzits eine Rolle spielten, so erschien es wünschenswert, noch einige Versuche mit ganz reinem Wurtzit anzustellen. Leider kommt jedoch solcher in der Natur nicht vor, und so mußten wir denselben künstlich durch Erhitzen von reiner Zinkblende im Vakuum darstellen. Bei dieser Gelegenheit konnten wir die zuerst von E. T. ALLEN und J. L. CRENSHAW (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1912. 79. p. 125 u. ff.) gemachten Angaben über die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit voll bestätigen. Die Tabelle 5 enthält die mit reinem Wurtzit erzielten Resultate.

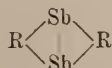
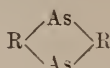
Tabelle 5. Wurtzit.

| % H ₂ O ₂ | Tage | mg ZnO | mg SO ₄ Ba | Zn-Atome | S-Atome | Zn : S |
|---------------------------------|------|--------|-----------------------|----------|---------|----------|
| $\frac{1}{8}$ | 76 | 7,5 | 22,0 | 0,93 | 0,94 | 0,99 : 1 |
| $\frac{1}{8}$ | 76 | 9,9 | 29,0 | 1,22 | 1,24 | 0,98 : 1 |
| $\frac{1}{8}$ | 84 | 27,2 | 74,5 | 3,36 | 3,20 | 1,05 : 1 |
| $\frac{1}{8}$ | 84 | 25,7 | 71,8 | 3,17 | 3,08 | 1,03 : 1 |
| Luft | 78 | 4,2 | 12,9 | 0,52 | 0,55 | 0,95 : 1 |
| Luft | 78 | 4,1 | 11,7 | 0,51 | 0,50 | 1,02 : 1 |

Es ist hiernach sichergestellt, daß sich beim reinen Wurtzit aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, daß also in der Lösung $Zn:S = 1:1$ ist.

Qualitativ kann man auf ziemlich einfache Weise feststellen, ob sich bei der Oxydation eines Sulfides Schwefel abscheidet oder nicht. Erhitzt man Pulver von Zinkblende in einem mit einer Quecksilberpumpe verbundenen Kaliglasrohr auf etwa 600° im Vakuum und läßt dann Luft einströmen, so tritt eine unvollständige Oxydation ein. Pumpt man nun wieder aus, so erscheint sofort an den kalten Teilen des Rohres ein deutlicher Schwefelbeslag. Das gleiche Experiment mit Wurtzit ausgeführt, verläuft resultatlos. Diese Reaktion ist wichtig, weil sie uns rasch und leicht einen Einblick in die Zersetzungsvorgänge aller Arten von Sulfiden verschafft.

Für die rhomboedrischen Sulfide, Arsenide und Antimonite hatte GROTH (Tab. Übersicht. 1898. p. 19) eine Verdoppelung der Formel vorgeschlagen, weil nur auf diese Weise eine Strukturformel für das dreiwertige Arsen und Antimon aufzustellen ist. Er nimmt daher folgenden Aufbau an.



Das gleiche Verhalten der Schwefelatome im Wurtzit ist mit der GROTH'schen Formel in Einklang.

Die Molekularformel der Zinkblende kann nach unseren Untersuchungen nicht SZn sein, da sich die eine Hälfte des Schwefels anders verhält als die andere. Die doppelte Formel würde zwar zwei Schwefelatome enthalten, doch ist es nicht möglich, für S_2Zn_2 eine Strukturformel aufzustellen, die zwei verschieden gebundene Schwefelatome enthält. Da sich in der verdreifachten Formel wegen der ungeraden Anzahl der Schwefelatome die eine Hälfte nicht anders verhalten kann als die andere, so muß die Formel wenigstens vervierfacht werden. In diesem Falle sind verschiedene Möglichkeiten vorhanden, doch reichen unsere Resultate nicht aus, um eine bestimmte Konstitutionsformel wahrscheinlich zu machen. Das von W. H. und W. L. BRAGG (Proceed. Roy. Soc. London A 89. p. 286) mit Hilfe von Röntgenstrahlen abgeleitete, atomistische Kristallgitter der Zinkblende, das durch ein Stereophotogramm (GROTH, Zeitschr. 1914. 54. p. 70) sehr schön veranschaulicht wird, gibt keinen Anhalt für die chemische Verschiedenheit der Schwefelatome.

II. Teil: Hauerit.

Der Hauerit wird ganz allgemein in die Pyritgruppe gestellt, obgleich er sich von den übrigen Mineralien der Gruppe durch eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach dem Würfel unterscheidet.

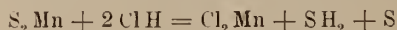
In chemischer Hinsicht hat er das allgemeine Interesse der Mineralogen durch eine Beobachtung STRÜVER's (dies. Centralbl. 1901. p. 257 und p. 401) auf sich gelenkt, die nachgewiesen hatte, daß Hauerit, auf Silber- oder Kupferblech gelegt, einen dunklen Fleck von Schwefelsilber beziehentlich Schwefelkupfer hervorbringt. Der Umstand, daß er diese Eigenschaft mit dem Pyrit teilt, wenn sie der letztere auch in viel geringerem Grade aufweist, spricht eher für als gegen seine Zugehörigkeit zur Pyritgruppe. Auch die Arbeit von A. BEUTELL (dies. Centralbl. 1913. No. 24. p. 758—768), der den Nachweis erbracht hatte, daß die Abgabe des Schwefels an Metalle der Einwirkung des Luftsauerstoffs zuzuschreiben ist, hatte die Frage nach der Zugehörigkeit zur Pyritgruppe nicht entschieden, doch konnte E. ARBERTER (Inaug.-Diss. Breslau 1913) feststellen, daß auch der Pyrit bei der Oxydation Schwefel abspaltet.

Erst quantitative Versuche können Klarheit bringen, und so haben wir es unternommen, den Hauerit einer eingehenden Untersuchung nach dieser Richtung zu unterwerfen. Die quantitative Analyse eines Haueritkristalls von Raddusa ergab folgende Werte:

| | |
|-----------------------------|---------|
| S | 53,27 % |
| Mn | 46,47 " |
| Fe | 0,03 " |
| Si O ₂ | 0,16 " |
| Summe | 99,93 % |

Der für die Aufklärung seines chemischen Verhaltens eingeschlagene Weg ist derselbe wie bei der Zinkblende und beim Wurtzit: durch vorsichtige Oxydation, wozu sich die Luft als völlig ausreichend erwies, sollte das Verhältnis zwischen gelöstem Mangan und oxydiertem beziehentlich abgeschiedenem Schwefel festgestellt werden.

Das Haueritpulver wurde in Glaskölbchen geschüttet, mit Wasser, dem etwas Natriumcarbonat oder Acetat zugefügt war, übergossen und durch Einleiten von Luft oxydiert. Große Schwierigkeiten bereitete die Trennung der gebildeten Manganhydroxyde von dem unzersetzten Haueritpulver, weil dasselbe sowohl durch verdünnte Mineralsäuren wie auch durch organische Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Erst nachdem wir festgestellt hatten, daß Salzsäure den Hauerit quantitativ nach der Gleichung



zersetzt, daß mithin einem Molekül S₂ Mn genau ein Molekül SH₂ entspricht, konnten wir durch Bestimmung des Schwefelwasserstoffs die Menge des unzersetzten Hauerits und hiermit auch die Menge der gebildeten Manganhydroxyde ermitteln. Bezüglich genauerer

Angaben verweisen wir auf die im Druck befindliche Dissertation von M. MATZKE. Tabelle 6 enthält die Analysenresultate.

Tabelle 6. Hauerit.

| No. | mg Hauerit | Zusatz | Monate | mg oxydiertes S | mg oxydiertes Mn | S : Mn |
|-----|------------|---|--------|-----------------|------------------|----------|
| 1 | 187,4 | CO_3Na_2 | 7 | 2,14 | 82,48 | 0,05 : 1 |
| 2 | 130,1 | CO_3Na_2 | 7 | 1,57 | 57,74 | 0,05 : 1 |
| 3 | 317,6 | CO_3Na_2 | 6 | 1,99 | 103,37 | 0,03 : 1 |
| 4 | 327,4 | CO_3Na_2 | 6 | 1,32 | 134,04 | 0,02 : 1 |
| 5 | 285,3 | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ | 6 | 4,41 | 120,74 | 0,08 : 1 |
| 6 | 180,4 | $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ | 6 | 4,59 | 65,34 | 0,12 : 1 |

Sieht man von den Versuchen 5 und 6 ab, die deshalb nicht maßgebend sind, weil die gebildete Essigsäure geringe Mengen SH_2 erzeugt hat, der sich dann unter Schwefelabscheidung durch den Luftsauerstoff oxydierte, so ergibt sich, daß nur Spuren von Schwefelsäure gebildet sind. Da dieselben wahrscheinlich durch Oxydation des abgeschiedenen Schwefels entstanden sind (was auch aus der alkalischen Reaktion des Hauerits geschlossen werden muß), so ist damit der Beweis erbracht, daß die Oxydation des Hauerits ohne Bildung von Schwefelsäure vor sich geht.

Vergleicht man hiermit das Verhalten des Pyrits, bei dem $\frac{3}{4}$ des Schwefels oxydiert werden (E. ARBEITER, Inaug.-Dissert. Breslau 1913. p. 20), so besteht kein Zweifel mehr, daß die Konstitution des Hauerits von der des Pyrits verschieden sein muß. Der Hauerit kann daher nicht in die Pyritgruppe gehören.

Vielleicht spielt hierbei die Wertigkeit des Mangans eine ausschlaggebende Rolle. Während im Pyrit jetzt allgemein das Eisen als zweiwertig angenommen wird, ist es sehr wohl möglich, daß das Mangan im Hauerit, wie bei den Dioxyden, vierwertig auftritt. Für die Ermittlung der Molekulargröße sowie für die Aufstellung einer Strukturformel ist der erbrachte Nachweis, daß sich die Schwefelatome im Hauerit gleichverhalten, leider sehr ungünstig.

Ergebnisse.

1. Die Dimorphie des Zinksulfids beruht auf verschiedener chemischer Konstitution.

2. Die Behauptung J. WEBER'S, daß die Zinkblende mehr, der Wurtzit hingegen weniger Schwefel enthält, als der Formel SZn entspricht, wird durch unsere Untersuchungen nicht bestätigt.

3. Freier, etwa durch Oxydation gebildeter Schwefel konnte weder bei frischer Zinkblende noch bei Wurtzit nachgewiesen werden.

4. Die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit beim Erhitzen konnten wir bestätigen.

5. Bei der langsamen Oxydation der Zinkblende mit Hilfe von Luft wird die eine Hälfte des Schwefels abgeschieden, die andere zu Schwefelsäure oxydiert.

6. Bei der langsamen Oxydation des Wurtzits wird aller Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert.

7. Qualitativ läßt sich durch Destillation im Vakuum die Bildung von freiem Schwefel bei der Oxydation nachweisen, wenn man Zinkblende im Vakuum erhitzt, dann Luft einströmen läßt und wieder auspumpt.

8. Der Hauerit erleidet an der Luft eine rasche Zersetzung, wobei der sämtliche Schwefel ohne Bildung von Schwefelsäure abgeschieden wird.

9. Aus diesem, vom Pyrit verschiedenen Verhalten, muß geschlossen werden, daß die chemische Konstitution ganz anders ist als die des Pyrits.

10. Der Hauerit gehört nicht in die Pyritgruppe.

Breslau, Min. Institut der Universität, Juli 1914.

Zu J. Samojloff's Mitteilung „Über die Modifikationen des Witherits beim Erhitzen“.

Von **H. E. Boeke**.

Zu der Mitteilung des Herrn J. SAMOJLOFF in dies. Centralbl. 1915. p. 161—163 möchte ich bemerken, daß die dort beschriebenen Beobachtungen schon eingehend behandelt wurden in: H. E. BOEKE, Carbonatschmelzen unter Kohlensäuredruck. II.; Über Witherit, Alstonit, Barytocalcit und Strontianit. Mitt. d. Naturforsch. Ges. zu Halle a. S. 1913. 3. p. 13. Ref. im N. Jahrb. f. Min. etc. 1914. I. -9-.

Frankfurt a. M., Mineral. Institut der Universität.

Zur Systematik der Erzlagerstätten.

Von **R. Beck** in Freiberg.

In dies. Centralbl. 1915. No. 3. p. 77—82 hat Herr A. SACHS in Breslau sich über das obige Thema geäußert. Da er hierbei auch die in meinem Lehrbuch vom Jahre 1900 niedergelegte Einteilung der Erzlagerstätten berücksichtigt, sehe ich mich veranlaßt, in dieser Sache das Wort zu ergreifen.

Wenn der Verfasser meine Stellung in dieser Frage zum Ausdruck bringen wollte, hätte er unbedingt nicht die I., sondern

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1915

Band/Volume: [1915](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A., Matzke M.

Artikel/Article: [Die Konstitution von Zinkblende, Wurtzit und Hauerit. 263-272](#)