

größer kaum zu erwarten ist, da von jedem Vorkommen nur an je einem Kristall einige Winkel gemessen werden konnten.

Bei aller Ähnlichkeit zwischen den Auswürflingen des Vesuvus und des Laacher Seegebietes in bezug auf Herkunft und Mineralbestand besteht der eine große Unterschied, daß am Vesuv viele mit Kalkstein in genetischer Beziehung stehende Mineralien wie Wollastonit, Vesuvian u. a. vorkommen, die im Laacher Gebiet völlig fehlen. So ist auch der Cancrinit am Vesuv ebenfalls in einem Kalkblock zusammen mit Vesuvian und hellgrünem Glimmer gefunden worden, während er bei Laach als Bestandteil von Cancrinit-syenit vorkommt, hier aber oft vergesellschaftet mit Calcit, der, wie Cancrinit, eine primäre Tiefenbildung des alkalisyenitischen Magmas ist (l. c. p. 202).

Bonn. im Oktober 1918.

Wachstumserscheinungen des Kupfers, Silbers und Goldes.

Von **A. Beutell** in Breslau.

Mit 8 Textfiguren.

Bei früheren Untersuchungen des Verf.'s (Centralbl. f. Min. etc. 1916. p. 471. Fig. 11) hatte sich durch Einwirkung von Schwefeldampf auf Silberblech eine Kristallkruste von Silbersulfid gebildet, deren Umrisse mit der ursprünglichen Form des Blechs nichts mehr gemein hatten. Im festen Aggregatzustande hatten die Silberteilchen beträchtliche Wanderungen vollführt. Bei der Wichtigkeit, welche solche Vorgänge auf Erzgängen besitzen können, wurden die Versuche weiter verfolgt. Da sich herausstellte, daß unter Anwendung eines Schwefelüberschusses die anfangs gebildeten, prächtigen Silberglanzkristalle ihre Kristallgestalt verloren und rundliche Formen annahmen, kam in der Folge stets mehr Silber zur Anwendung, als der Formel $S\text{Ag}_2$ entsprach. Bei dem ersten so durchgeführten Versuch wurden 0,0800 g Schwefel und 0,6035 g Silberblech in einem zugeschmolzenen, luftleeren Glasröhrchen erhitzt, wobei 0,6183 g Silbersulfid entstanden; 0,0652 g metallischen Silbers waren unverändert übriggeblieben. Um im ganzen Rohr eine gleichmäßige Erwärmung zu erzielen, wurde dasselbe in Silberblech eingewickelt, welches durch seine gute Wärmeleitung kleine Ungleichheiten der Ofentemperatur ausglich. Der Übelstand, daß sich bei tagelangem Erhitzen die äußere Glaswand durch Lösen von Silberspuren gelblich bis bräunlich färbte, mußte in Kauf genommen werden; falls die Präparate zur Festlegung der Versuchsergebnisse photographiert werden mußten, wurden sie in neue Röhrchen überführt.

Zur Messung der Ofentemperatur diente ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium mit angeschlossenem Voltmeter. Die Sättigung des Silbers mit Schwefel war daran zu erkennen, daß beim Herausnehmen des noch heißen Rohrs aus dem Ofen keine braunen Schwefeldämpfe mehr sichtbar waren. Nach 24 stündigem Erhitzen bei 435° war die Reaktion abgeschlossen; das ganze Blech war mit einer schwarzgrauen, kristallinen Schicht von $S Ag_2$ bedeckt, welche an einem Ende deutliche Würfelchen erkennen ließ. Abgerundete, traubige Formen, wie sie bei Anwendung eines Schwefelüberschusses auftreten, waren hier nicht entstanden.

Überraschend waren jedoch bei dieser Versuchsanordnung kleine warzenförmige Auswüchse von gediegenem Silber, welche aus dem dunklen Sulfid herausragten und nach nochmaligem 24 stündigem Erhitzen bei 435° beträchtlich zugenommen hatten. Die Entstehung solchen „Moos-silbers“ war sehr auffallend, weil sie bisher nur bei der Reduktion von Silberverbindungen mit Wasserstoff oder anderen reduzierenden Gasen und Dämpfen beobachtet worden war. Zur Klärung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche tragen die bereits veröffentlichten Angaben nicht wesentlich bei, und daher wird die ziemlich umfangreiche Literatur erst in einer zweiten Mitteilung, welche die Theorie des Wachstums behandeln wird, verwertet werden.

Bei dem oben beschriebenen Versuch konnten die Silberauswüchse sowohl aus dem überschüssigen Silber, als aus dem Silbersulfid stammen oder endlich durch die Wechselwirkung beider entstanden sein.

Um hierüber Klarheit zu schaffen, wurden die folgenden Parallelversuche angestellt.

Drei ganz gleiche Röhren, von denen das erste ein Stückchen Silberblech, das zweite etwas künstliches $S Ag_2$, und das dritte außer Silberblech auch künstliches Silbersulfid enthielt, wurden gleichzeitig ausgepumpt und zugeschmolzen, sobald das an der Quecksilberpumpe befindliche Geislerrohr rein grünes Kathodenlicht gab; hierdurch wurde erreicht, daß in allen drei Röhren derselbe Grad von Luftverdünnung vorhanden war. Sodann wurden sie zusammen im elektrischen Röhrenofen zunächst auf 450° und später auf 585° erhitzt. Bei Temperaturen über $450^{\circ} C$ wurden Kaliglasröhren verwandt, zu welchem Zwecke die Pumpe neben dem gewöhnlichen Anschmelzrohr aus Natronglas ein solches aus Kaliglas besaß.

A. Erhitzen von Silberblech.

Trotz 8 tägigen Erhitzens im Vakuum auf 450° und daran anschließenden 3 tägigen auf 585° zeigt das Silberblech keine Auswüchse, woraus zu schließen ist, daß die Silberhärchen nicht auf Sublimation im hohen Vakuum zurückgeführt werden können. Das

grob kristalline Gefüge, welches das vorher spiegelnde Silberblech nach dem Erhitzen besitzt, weist auf Umlagerung der Silbertheilchen hin. Zur völligen Sicherheit ist dasselbe Rohr später noch öfters erhitzt worden, wenn Platz im Ofen zur Verfügung stand, ohne daß Silberanswüchse aufgetreten wären.

B. Erhitzen von S Ag_2 .

Nach 4 tägigem ununterbrochenem Erhitzen auf 450^0 zeigt das künstliche Silbersulfid keine sichtbare Veränderung; nach weiteren 4 Tagen sind jedoch einige ganz kurze, äußerst feine Silberhärchen sichtbar. Trotzdem der Versuch noch 3 Tage bei 585^0 fortgesetzt wurde, im ganzen also 11 Tage gedauert hatte, trat eine Vermehrung der Silberanswüchse nicht ein. Im Vergleich mit dem bereits beschriebenen Versuch, welcher mit einem unvollständig geschwefeltem Silberblech angestellt worden war, sind die Auswüchse äußerst gering. Diese minimale Silberbildung konnte davon herrühren, daß der Partialdruck des Schwefels bei der Versuchstemperatur bereits eine meßbare Höhe erreichte, und daß eine dem Schwefeldampf äquivalente Menge von Silber frei wurde, die in der Form von winzigen Härchen aus der Oberfläche herauswachsen. In einem gleichmäßig erhitzten Röhrechen kann das Silberwachstum naturgemäß nicht fortschreiten, weil nach Einstellung des Gleichgewichts weder neuer Schwefeldampf noch neues Silber frei wird. Die kräftigen Silberanswüchse, welche bei Silbersulfid entstanden waren, welches noch größere Mengen metallischen Silbers enthielt, lassen sich auf diese Weise nicht erklären.

Anschließend hieran wurde ein Versuch in einem 15 cm langen Rohr angestellt, welches nur an einem Ende erhitzt wurde, während das andere aus dem Ofen herausragte. Bei dieser Anordnung wurde der entstandene Schwefeldampf im kalten Ende fortlaufend kondensiert, so daß immer neue Mengen von Schwefel und Silber frei werden konnten. Bei 500^0 C waren in 17 Tagen aus 0,7360 g Silbersulfid nur 0,0004 g Schwefel abdestilliert, denen 0,0027 g freies Silber entsprachen. Trotz ständiger Kondensation der Schwefeldämpfe hatte sich nur eine winzige Menge von Haarsilber gebildet. Die völlige Zersetzung des Silbersulfids im Vakuum würde bei 500^0 C 11 Jahre erfordern.

Die Tatsache, daß hier im Vakuum neben freiem Schwefel metallisches Silber bestehen kann, ohne sich anzufärben, steht in gewissem Widerspruch zu der früheren Beobachtung des Verfassers, daß Silberblech ein äußerst empfindliches Reagens für Spuren freien Schwefels darstellt (Centralbl. f. Min. etc. 1913, p. 758—767). Daß die hohe Temperatur allein für dieses abweichende Verhalten nicht ausschlaggebend sein kann, geht daraus hervor, daß sich Silberblech durch Erhitzen mit überschüssigem Schwefel restlos in Sulfid

verwandelt, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur ist. Da jedoch der Schwefel hierbei in Dampfform reagiert, wobei seine Konzentration und somit auch seine chemische Wirksamkeit dem Druck proportional zunimmt, so müssen zur Erklärung die Druckverhältnisse herangezogen werden. Stellt man Silbersulfid aus Schwefel und Silberblech in einem geschlossenen Röhrchen dar, so beträgt der Dampfdruck des Schwefels bei 500°C bereits über 2 Atmosphären, während bei der Dissoziation des Silbersulfides nur der äußerst geringe, kaum meßbare Partialdruck des Schwefels wirksam ist. Um experimentelle Anhaltspunkte hierüber zu gewinnen, und um gleichzeitig darüber ins klare zu kommen, ob etwa der Energiegehalt des Silberblechs und des Haarsilbers ein so verschiedener ist, daß er die Reaktion mit Schwefel merklich beeinflusst, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Ein geschwefeltes 7 cm langes Silberblech, an dem bereits durch mehrtägiges Erhitzen ein Silberbart entstanden war, wurde in ein 25 cm langes Rohr gebracht, welches am entgegengesetzten Ende ein Stückchen, durch eine Einschnürung festgehaltenen Schwefels enthielt. Nach dem Auspumpen wurde das Rohr so in den Ofen gesteckt, daß der Schwefel weit herausragte, während das Silbersulfid mit dem daran sitzenden Haarsilber auf 450° erhitzt wurde. Gleichzeitig wurden zwei ebensolche Rohre in den Ofen gelegt, welche kein Sulfid, sondern außer etwas Schwefel (auch hier außerhalb des Ofens) nur Silberblech beziehentlich etwas Haarsilber führten. Nach 48 stündigem Erhitzen zeigte keiner der drei Versuche eine Anfärbung; die Silberauswüchse des ersten Rohrs hatten sich durch das 48 stündige Erhitzen beträchtlich vermehrt. Ein vierter, bei Zimmertemperatur angesetzter Parallelversuch, bei welchem Silberblech und Haarsilber gleichzeitig der Einwirkung von Schwefeldampf ausgesetzt wurden, ergab schon nach 2 Stunden deutliche Anfärbung des Silbers infolge von Sulfidbildung. Bei 450° und unter niedrigem Dampfdruck reagieren Schwefel und Silber nicht miteinander, während, unter sonst gleichen Verhältnissen bei Zimmertemperatur lebhaftere Einwirkung eintritt; ein Unterschied zwischen Silberblech und Haarsilber machte sich nicht bemerkbar.

Um zu verhüten, daß sich bei Zimmertemperatur das Silber nachträglich schwärzt, wurden die Rohre nach dem Herausnehmen aus dem Ofen an der Zuschmelzungsstelle geöffnet und so aufbewahrt; auch nach Wochen zeigte sich keinerlei Veränderung am Silber.

C. Erhitzen von künstlichem Silbersulfid und Silberblech.

Die Versuche, kräftiges Ag-Wachstum durch Erhitzen von Silberblech oder Schwefelsilber für sich allein zu erzielen, mußten somit als aussichtslos betrachtet werden, und so blieb nur noch

die Möglichkeit übrig, daß die Berührung zwischen Sulfid und Silber hierzu erforderlich sei:

Diese Anordnung war von überraschender Wirkung; zwischen Sulfid und Metall trat eine kräftige Wechselwirkung ein (450°C).

Schon nach 24 Stunden hatten sich kräftige Draht- und zahnförmige Silberanswüchse gebildet, und in das Silberblech war ein Loch gefressen, aus welchem das Sulfidstückchen herausragte. Zwischen dem Rand des Loches und dem Sulfid hatten sich an einigen Stellen strangförmige Verbindungen aus metallischem Silber hergestellt. Nach drei Tage andauerndem weiteren Erhitzen bei 450°C war das Silberblech, welches anfangs allseitig über das Sulfid herausragte, bis auf einen kleinen Rest verschwunden, doch hatte sich dafür ein prächtiger Silberbart gebildet.

Fig. 1 führt einen ähnlichen Versuch in einem früheren Stadium vor Augen. Die Umrisse des fast weiß erscheinenden Silberblechs sind noch deutlich zu erkennen, doch ragt in beträchtlicher Ausdehnung das dunkler gefärbte Sulfid aus demselben heraus. Das Loch ist dadurch entstanden, daß die Silberteilechen in das Sulfid hineingewandert sind, wobei sich das Blech stark gekrümmt hat. Bemerkenswert ist das Fehlen der Silberanswüchse an dem unteren Ende. Es stellte sich heraus, daß die äußere Silberumwicklung des Versuchsröhrchens an dem Bartende offen, am anderen jedoch zugequetscht gewesen war, und da an der offenen Seite der Silberumhüllung eine etwas niedrigere Temperatur zu vermuten war, so lag es nahe, die einseitig gerichtete Abwanderung des Silbers dem geringen Temperaturgefälle zuzuschreiben. Versuche, die deshalb absichtlich mit ungleichmäßig erhitzten Röhrchen durchgeführt wurden, bestätigen diese Annahme. Daß tatsächlich das metallische Silber vom heißeren nach dem kühleren Ende wandert, wird durch die folgenden Versuche bestätigt. Ein oberflächlich mit Sulfid überzogenes Silberblech wurde im Ofen erhitzt, doch nur das in der heißesten Zone des Ofens befindliche Rohrende außen mit Silberblech umwickelt. Es entstand in drei Tagen in dem kühleren Ende ein über 2 cm langer Silberbart, während in der Mitte nur minimale Auswüchse auftraten. Jetzt wurde das Rohr umgekehrt in den Ofen gesteckt und wieder unter genau denselben Bedingungen erhitzt. Es bildete sich neues Silberhaar am andern Ende, doch war nach 4 Tagen der ursprüngliche Silberbart völlig verschwunden. Fig. 2 zeigt den Versuch nach der Resorption des zuerst erzeugten Silberbartes. Am unteren Ende, an dem die fast schwarze, glitzernde Sulfidkruste sitzt, hatten sich die Auswüchse beim ersten Erhitzen gebildet, doch sind sie in dem dargestellten Zustand des Röhrchens völlig verschwunden. Um die in der Figur sichtbaren Silberfäden zu

erzeugen, mußten die Silbermoleküle die $3\frac{1}{2}$ cm lange Sulfidlamelle durchwandern.

Durch rechtzeitiges Unterbrechen, d. h. ehe die ursprünglichen Auswüchse gänzlich abgewandert waren, wurde ein Präparat erzielt, das an beiden Enden Haarsilber aufwies. Die Abwanderung geht von den am Sulfid anliegenden Silberteilen aus und erleidet keine



Fig. 1. Schwefelsilber mit Silber
(nat. Gr.).



Fig. 2. Resorbierter Silberbart
(nat. Gr.).

Unterbrechung, weil sich allmählich der ganze Silberbart an das Schwefelsilber heranschiebt.

Der folgende Versuch, der mit einem massiven, kugelförmigen Silberkorn von 5 mm Durchmesser angestellt wurde, bestärkt diese Auffassung. Die Silberkugel wurde zunächst im evakuierten Rohr mit etwas Schwefel bei 450° erhitzt, wobei sie sich mit einer Kruste von Sulfid überzog. Beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen zusammen mit einem beigefügten kleinen Silberblech bildeten sich Auswüchse von Silber, die zunächst sehr langsam wuchsen, weil in dem gut leitenden Silberkorn das Temperaturgefälle fast ganz fehlte, welches das Wachstum fördert. Erst wenn die Silber-

auswüchse etwas größer geworden sind, wobei sie als Kühler wirken, schreitet das Wachstum schneller vorwärts. Dort, wo die Silberkugel beim Schwefeln das Glas berührte und daher nur eine verhältnismäßig dünne Sulfidschicht besaß, war ein Loch entstanden. Die vorher massive Kugel hat sich in eine Hohlkugel verwandelt, deren Wand fast ausschließlich aus Silbersulfid besteht. Der metallische Silberkern ist abgewandert, wobei sich die zentralen Teile an die Sulfidrinde herangeschoben haben.

D. Erhitzen von natürlichem Silberglanz und Silber.

Da bisher ausschließlich mit künstlichem Silbersulfid experimentiert worden war, blieb noch festzustellen, ob sich der natürliche Silberglanz ebenso gegen Silber verhielt. Zu diesem Zwecke wurde ein etwa $1\frac{1}{2}$ cm breiter, zylindrisch gebogener Silberblechstreifen mit Stückchen von Argentit angefüllt, der von der Grube „Neuer Morgenstern“ bei Freiberg in Sachsen stammte. Beim Erhitzen im Vakuum destillierten aus dem Mineral wasserhelle, aromatisch riechende Tröpfchen ab, welche alkalisch reagierten. Das Rohr wurde daher wieder geöffnet und dann die Verunreinigungen an der Luftpumpe abdestilliert. Von neuem bei 560° erwärmt, ergab das Röhrechen schon nach 18 Stunden einige dünne, bis 1 cm lange Silberfäden. Nach 14 Tagen hatte sich der in der Fig. 3 veranschaulichte Silberbart gebildet. Der natürliche Silberglanz verhält sich demnach genau so wie das im Vakuumrohr dargestellte künstliche Sulfid.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob zur Erzielung eines raschen Silberwachstums die Berührung zwischen Silber und Sulfid nötig ist, oder ob das Silber auch ohne Berührung, d. h. durch Absorption des entstehenden Schwefeldampfes, wirksam sein würde. Gegen diese Annahme sprechen bereits die vier in 25 cm langen Rohren angestellten Versuche, welche den Beweis lieferten, daß Schwefeldampf von geringer Spannung bei der Versuchstemperatur keine Verbindung mit Silber eingeht. Zur völligen Sicherstellung wurde die Frage experimentell durch drei Parallelversuche geprüft, welche gleichzeitig bei 450° C 72 Stunden durchgeführt wurden. Von den drei gleichen, 7 cm langen und 1 cm breiten Streifen von SAg_2 wurde der erste an dem einen Ende mit einem dicht anliegenden 2,8 cm hohen Silberblechstreifen umwickelt, der zweite erhielt beiderseitig zwei ebensolche Silberblechstreifen, welche jedoch durch eingeschobene U-förmig gebogene Glasstäbchen von dem Sulfid getrennt waren. In dem dritten Rohr war das zylinderförmig zusammengerollte Silberblech durch eine Einschnürung des Glasrohrs vom Sulfid getrennt, so daß sich beide übereinander (nicht dicht nebeneinander wie im zweiten Versuch) befanden. Der letzte Versuch ergab die spärlichste Haarsilberbildung; nur einige zwar lange, aber sehr feine Silberhaare waren entstanden.

Das Silberblech bewahrte sein metallisches Aussehen mit Ausnahme des Randes, der dem Sulfid am nächsten lag. Da der Versuch täglich aus dem Ofen zur Besichtigung herausgenommen worden war, so ist diese Anfärbung zum großen Teil dem beim Abkühlen absorbierten Schwefeldampf zuzuschreiben. Etwas reichlichere



Fig. 3. Natürlicher Silberglanz mit Silber (nat. Gr.).

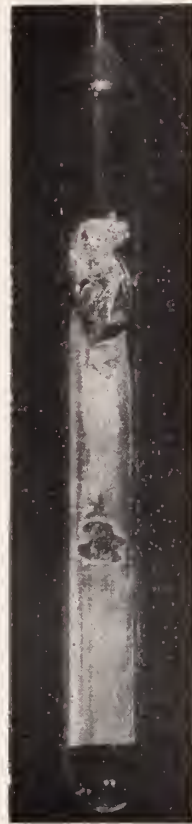


Fig. 4. Silbersulfid in inniger Berührung mit Silber (nat. Gr.).

Silberbildung zeigt der Versuch mit den dicht daneben liegenden isolierten Silberblechen. An der Außenseite sind diese fast gar nicht angefärbt, jedoch ziemlich stark an der Innenseite. Die etwas reichlichere Haarsilberbildung könnte dadurch entstanden sein, daß zwischen Silber und Sulfid durch ein Silberhärchen direkt Kontakt entstanden wäre. Bedeutend günstiger verlief der dritte Versuch, bei dem Silber und Sulfid in Berührung waren (Fig. 4).

Ausgiebiges Silberwachstum tritt nur ein, wenn Sulfid und Metall in Berührung sind. Wie der folgende Versuch erkennen läßt, kann ebenso kräftiges Silberwachstum auch erzielt werden, wenn man Silbersulfid und Kupfer aneinander einwirken läßt. Eine 4 cm lange Lamelle von künstlichem Silbersulfid, beiderseits in ihrer ganzen Länge mit einem Streifen Kupferblech bedeckt, wurde in einem evakuierten Rohr auf 550° erhitzt. Nach 24 Stunden war am kühleren Ende ein prächtiger Silberbart entstanden, der nach 3tägigem Erhitzen eine Länge von $2\frac{1}{2}$ cm erreicht hatte. Das Kupferblech war allenthalben angefressen und stellenweise durchlöchert. Es blieb noch zu prüfen, ob die Versuche auch in einem mit Luft gefüllten Rohr gelingen würden, und ob die Gegenwart der Luft hemmend oder fördernd wirkt. Zu diesem Zweck wurden zwei schmale, 7 cm lange Streifen künstlichen Silbersulfids an einem Ende mit $\frac{1}{2}$ cm breitem Silberblech umwickelt, und dann der eine im Vakuumrohr, der andere in einem kapillar ausgezogenen offenen Rohr erhitzt. Nach 24 Stunden bei 450° zeigen beide Versuche am kühleren Ende Haarsilberbildung, doch ist dieselbe wegen der geringen Berührungsfläche ziemlich spärlich. Das offene Rohr war innen angegriffen und getrübt durch die bei der Verbrennung des Schwefels entstandenen Dämpfe von Schwefelsäure. Die beiden Rohre wurden nun wieder in den Ofen gesteckt, um sichere Anhaltspunkte über die Schnelligkeit des Wachstums in den beiden Rohren zu erhalten. Nach dem Herausnehmen weist das offene Rohr eine so starke Trübung der Glaswand auf, daß es völlig undurchsichtig geworden ist. Erst nach dem Zerschneiden desselben läßt sich feststellen, daß das Silberwachstum im offenen Rohr bedeutend kräftiger gewesen ist als im evakuierten; das Silberhaar ist länger, und die einzelnen Auswüchse sind dicker. Gegenwart von Luft fördert das Silberwachstum. Die Ursache der Beschleunigung ist die Bildung von metallischem Silber bei der Oxydation des Sulfids und die hierdurch hervorgerufene Vergrößerung der Berührungsfläche zwischen Silber und Sulfid.

Wegen der großen Ähnlichkeit der Kupfer-, Gold- und Silberverbindungen lag es nahe, auch die beiden ersten Metalle in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

E. Erhitzen von Cuprosulfid und Kupfer.

Zur Darstellung von SCu_2 wurden 2,9245 g reinen Kupfers mit einem geringen Schwefelüberschuß zunächst 1 Tag bei 200° im Vakuum erhitzt, wobei sich eine indigoblaue Kruste bildete. Da noch reichlich unabsorbierter Schwefel vorhanden war, wurde die Temperatur auf 330° gesteigert und nochmals erwärmt; trotz

geringem Schwefelüberschuß war nach 24 Stunden aller Schwefel verschwunden, und es hätte sich eine dunkel bleigraue kristalline Masse gebildet. Dieses Kupfersulfid, welches etwas mehr Schwefel enthält, als der Formel SCu_2 entsprach, wurde grob gepulvert in ein 4 cm hohes, zylinderförmig zusammengerolltes Kupferblech geschüttet, und dann in einem dicht anliegenden luftleeren Glasröhrchen bei 500°C erhitzt. Nach 5 Tagen hatten sich zahlreiche, sehr kurze Kupferhärchen gebildet; nach $2\frac{1}{2}$ Monaten hatten sie eine Länge von 13 mm erreicht. Wie bei den Versuchen mit Schwefelsilber saßen die Auswüchse ausschließlich am Sulfid und nicht am Kupferblech; auch kleine Körnchen des Sulfids, welche zwischen Glaswand und Blech gerutscht waren, zeigten feine Kupferhärchen. Das Kupferblech hatte seine metallische Farbe unverändert bewahrt. Fig. 5 gibt ein etwas vergrößertes Bild des Versuchsrohrs. Um zwischen Kupfer und Sulfid eine innigere Berührung bei großer Oberfläche zu erzielen, wurde ein spiralförmig zusammengerollter, 1 cm breiter Kupferblechstreifen im Vakuumrohr mit wenig S erhitzt. Nach 24 Stunden bei 475° war das Kupfer fast überall mit einer dunkel bleigrauen Schicht von Sulfid bedeckt; freier Schwefel war nicht mehr vorhanden. Nach 2 Tagen zeigten sich winzige Kupferhärchen, welche jedoch sehr langsam wuchsen, nach 1 Monat besaßen die Kupferauswüchse eine Länge von 1 cm. Eine Beschleunigung im Vergleich zum vorigen Versuch ist zwar eingetreten, doch ist das Resultat von 1 Monat nicht besser als bei Schwefelsilber in 1 Tage.



Fig. 5. Schwefelkupfer ($\frac{2}{3}$ nat. Gr.).

Kupferglanzstückchen von Redruth, welche in ein 2 cm hohes, zylinderförmig zusammengerolltes Kupferblech geschüttet waren, zeigten nach 4 Tage langem Erhitzen im Vakuum bei 500° schwache Mooskupferbildung.

Kupferglanz allein blieb bei gleicher Behandlung unverändert. Kristallisierter Kupferglanz von Bristol Mine (Connecticut) jedoch lieferte mit Kupferstückchen 4 Tage im Vakuum erhitzt keine Spur von Mooskupfer.

Die beschriebenen Versuche beweisen, daß Haarkupfer durch Wechselwirkung zwischen SCu_2 und metallischem Kupfer erzeugt werden kann, doch ist das Wachstum viel langsamer als beim Silber.

F. Versuche mit Goldsulfid.

Die Bemühungen, auch das Gold in ähnlicher Weise zum Wachsen zu bringen, scheiterten zunächst, weil das Goldsulfid, welches man durch Einwirkung von überschüssigem Schwefel auf Gold im zugeschmolzenen, evakuierten Rohr erhielt, beim Erhitzen im Vakuum nach Entfernung des freien Schwefels unter Hinterlassung einer schwammigen Goldmasse zerfällt. Es wurde daher versucht, ob silberhaltiges Gold brauchbarer wäre, da sich in diesem Falle ein Überzug von Schwefelsilber bilden müßte, welcher in Berührung mit dem Golde vielleicht Wachstum hervorrufen konnte. Zu diesem Zweck wurde ein Glied einer silberhaltigen, goldenen Uhrkette bei 500° im evakuierten Röhrchen mit Schwefel erhitzt, wobei sich im Verlaufe von 24 Stunden ein dunkler Überzug von Schwefelsilber gebildet hatte. Nach 3wöchentlichem Erhitzen, zuletzt bei 600° C, waren weder Gold, noch Silberauswüchse entstanden, nur gelbe, glänzende Pünktchen in der Kruste ließen beginnenden Goldwachstum vermuten. Das Scheitern der Goldversuche sowie der Umstand, daß unter den natürlichen Silber- und Goldmineralien die Selenide und Telluride eine wichtige Rolle spielen, regte dazu an, auch diese Verbindungen heranzuziehen, und so wurden die bisher mit Schwefel angestellten Versuche auf Selen und Tellur ausgedehnt.

G. Versuche mit Kupfer und Selen.

Ein zusammengerolltes, etwa 1 cm hohes Kupferblech wurde mit wenig Selen im evakuierten Röhrchen bei 510° erhitzt. Nach 2 Tagen ist das Selen absorbiert, und das Kupfer besitzt an dem Ende, an welchem das Selenkörnchen gelegen hatte, eine Kruste von Selenkupferkriställchen, während der Rest des Blechs nur einen dünnen Überzug des Selenids aufweist. Am Rand des dunkel gefärbten Kupfers sitzen bereits feine, kurze Kupferhärchen. Nach 11tägiger Einwirkung ist das Wachstum nur wenig fortgeschritten; auch die Erhöhung der Temperatur auf 550° während 6 Tagen hat das Wachstum nicht merklich gefördert. Erst nach nochmaligem 4tägigem Erhitzen auf 600° hatten sich feine $\frac{3}{4}$ cm lange Kupferhärchen gebildet. Die Bildung von Mooskupfer aus dem Selenid verläuft kaum anders als aus dem Sulfid.

H. Versuche mit Silber und Selen.

Ein vierfach zusammengelegter, 1 cm breiter Silberblechstreifen wurde zunächst mit etwas Selen bei 510° im Vakuumrohr erhitzt. Nach 2 Tagen war das Selen verbraucht, und das Silberblech wies an dem einen Rande eine ziemlich dicke, pechglänzende, schwarze Wulst von Selensilberkriställchen auf. Der ganze übrige

Teil der Oberfläche war metallisch geblieben. Nach 4 Tagen waren deutliche Silberhärchen sichtbar, welche eine maximale Länge von $\frac{1}{2}$ cm aufwiesen. Nach weiteren 5 Tagen unter Steigerung der Temperatur auf 550° hatten sie sich bis auf 1 cm verlängert. Der Versuch wurde bei derselben Temperatur noch 6 Tage hindurch fortgeführt, wodurch der Silberbart zwar dichter, aber kaum länger wurde. Da die wachsenden Härchen die Selenidkruste zum größten Teil von dem metallischen Silber abgehoben hatten, mußte der Versuch abgebrochen werden. Die Wanderung des metallischen Silbers vollzieht sich durch eine Kruste von Silberselepid nicht anders als durch eine solche von Sulfid.

J. Versuche mit Gold und Selen.

Das Goldselepid ist zwar weniger zersetzlich als das Sulfid, doch trat im Vakuum stets Kondensation von Selen ein. Das reine Gold war daher auch hier zum Versuch ungeeignet. Ein Glied einer goldenen, etwas silberhaltigen Uhrkette lieferte hingegen bei 500° eine dunkle Kruste, welche sich bei den Versuchstemperaturen nicht merklich dissoziierte. Nach 3tägigem Erhitzen auf 500° waren auf der dunklen Oberfläche gelbe, metallische Pünktchen erschienen, welche sich im Laufe eines Monats unter Steigerung der Temperatur auf 570° zu winzigen Goldwärtchen auswuchsen. Das Gold besitzt die Fähigkeit, langsam durch Silberselepid zu wandern.

K. Versuche mit Kupfer und Tellur.

Ein zusammengerolltes Kupferblech von 1 cm Höhe wurde im Vakuum mit etwas Tellur bei 475° erhitzt. Schon nach 1 Tage war das Tellur verbraucht, und es hatte sich an dem benachbarten Ende des Blechs eine schwarze, kristalline Wulst von Tellurkupfer gebildet; außer sehr kleinen Kriställchen war ein 2 mm großes Täfelchen von hexagonalem Aussehen entstanden. Die ersten spärlichen Kupferhärchen wurden nach 4 Tagen sichtbar; nach 1 Monat hatten sich unscheinbare, etwa 3 mm lange Löckchen gebildet. Das Kupfer besitzt die Fähigkeit, durch Tellurkupfer zu wandern.

Silber und Tellur.

Der Versuch mit Silber und Tellur wurde zwischen 510 und 550° ausgeführt, und zwar gleichzeitig in demselben Ofen mit dem Selenversuch. Nach 15tägiger Versuchsdauer zeigte das Röhrechen reichliche Silberauswüchse. Ein zweiter mit Stückchen von künstlichem Silber-Tellurid und Silberblech bei 550° angesetzter Versuch lieferte schon nach 24 Stunden deutliche Silberhaare; nach

7 Tagen besaß ein ziemlich dicker, haarförmiger Auswuchs bereits eine Länge von 2 cm; nach 3 weiteren Tagen hatte sich derselbe zu einem peitschenartig gekrümmten, am freien Ende ausgefranzten Silberfaden von über 5 cm Länge ausgewachsen (Fig. 6). Fig. 7



Fig. 6. Tellursilber mit Silber
($\frac{3}{2}$ nat. Gr.).



Fig. 7. Tellur- und Selen Silber
mit Silber (doppelte nat. Gr.).

veranschaulicht ein Versuchsergebnis, das mit einem Gemisch von künstlichem Selen- und Tellursilber erzielt wurde, welches mit Silberblech zusammen 14 Tage lang bei 500° erhitzt worden war. Die Silberwanderung durch Tellursilber ist ebenso lebhaft, wie die durch Schwefelsilber.

Gold und Tellur.

Chemisch reines Goldpulver, das durch Reduktion einer Goldlösung hergestellt worden war, wurde in einem evakuierten Röhrchen mit etwas Tellur bei 510° erhitzt. Es ergab sich jedoch dieselbe Schwierigkeit, wie bei den Goldversuchen mit Schwefel und Selen,

d. h. das gebildete Tellurid war so unbeständig, daß in dem kühler gehaltenen Rohrende immer von neuem sublimiertes Tellur auftrat. Es mußte deshalb auch hier silberhaltiges Gold verwandt werden. Ein zu diesem Zweck benutztes Uhrkettenglied war nach 2 Tagen mit tafelligen Kriställchen bedeckt, und nach 4 Tagen waren bereits Goldhärchen zu bemerken. Leider war das Wachstum auch hier ein sehr langsames, so daß nach einem Monat nur moosartige, kurze Auswüchse vorhanden waren.

Bessere Resultate wurden mit natürlichem Tellurgold von Lake-View-Mine erhalten. Eine Probe des hell messinggelben Minerals wurde grob gepulvert und im zugeschmolzenen Vakuumrohr mit Silberblech bei 500° erhitzt. Nach 24 Stunden bildete das Blech mit dem Tellurgold eine geschmolzene, fast schwarze Masse, neben welcher am kühlen Ende ziemlich reichliches, dunkles Destillat auftrat. Nach dem Abkühlen wurde das Destillat abgeschnitten, die gepulverte Schmelze in ein 4 cm hohes, zylinderförmig gebogenes Silberblech geschüttet und wiederum im Vakuum bei 500° erhitzt. Nach 2 Tagen ist das metallische Silber abermals verbraucht und in Tellursilber umgewandelt. Am kühlen Ende sind kurze, kräftige Auswüchse von hell messinggelbem, stark silberhaltigem Gold vorhanden. Nach nochmaligem Umwickeln mit Silberblech wird der Versuch fortgesetzt. Fig. 8 führt das Endergebnis vor Augen, welches durch 9tägiges Erhitzen auf 500° erzielt wurde. Das Silberblech ist zum großen Teil aufgezehrt; nur unter dem Goldbart, der eine Länge von 18 mm erreicht hat, sind rechts und links noch Streifen desselben sichtbar. Der ganze untere Teil besteht aus dem pulverförmigen Gold-Silber-Tellurid, das in seiner ganzen Ausdehnung mit kurzen Goldhärchen bedeckt ist. Die Farbe der Auswüchse ist durchweg hell messinggelb wie die des natürlichen „Elektrums“.

Ein ähnlich, wenn auch nicht ganz so schönes Resultat wurde erhalten, als zwei Glieder einer Uhrkette mit Silberblech und Tellur zunächst im Vakuum auf 500° erhitzt wurden; nach 24 Stunden hatte sich eine feste dunkle Masse gebildet, in der von dem beigefügten Silberblech nichts mehr zu bemerken war; nur die Umrisse der Goldglieder waren noch undeutlich zu unterscheiden. Nach einer Woche hatten sich am kühlen Ende warzenartige, bis



Fig. 8. Silberhaltiges Tellurgold m. Silber ($\frac{3}{2}$ nat. Gr.).

3 mm lange, hell messinggelbe Auswüchse gebildet, doch treten auch an der ganzen Oberfläche spärliche, glitzernde Goldhärchen hervor. Kräftige Goldauswüchse konnten nur aus stark silberhaltigen Telluriden erhalten werden und ließen in ihrer hellen Farbe Silbergehalt erkennen. Einige Körnchen desselben natürlichen Goldtellurids wurden in gleicher Weise mit etwas Kupfer verschmolzen und dann unter Zufügung von neuem Kupfer im Vakuum erhitzt. Nach 3 Tagen war die Oberfläche mit rötlichgelben Härchen bedeckt, deren Farbe mehr an Kupfer als an Gold erinnert. Da sie sich nicht in Salpetersäure, wohl aber in Königswasser lösen, war nicht daran zu zweifeln, daß Goldauswüchse vorlagen; die Lösung im Königswasser gab deutliche Reaktion auf Kupfer, wodurch sich die rötliche Farbe der Härchen erklärt.

Ergebnisse.

Wird Silberglanz oder künstliches Silbersulfid im Vakuum auf 350—600° C erhitzt, so tritt geringfügiger Zerfall in Schwefeldampf und metallisches Silber ein; diese Silber Spuren wandern durch das Sulfid hindurch nach dem kühleren Ende, wo sie als feine Härchen zu beobachten sind. In der Luft verläuft der Prozeß rascher, weil durch Oxydation die Zersetzung des Sulfides gefördert wird.

Reichliche Haarsilberbildung wird hervorgerufen, wenn Silbersulfid in Berührung mit metallischem Silber erwärmt wird. Auch durch gemeinsames Erhitzen von Selen- und Tellursilber mit metallischem Silber wird Moosilber erzeugt.

Mooskupfer entsteht durch Einwirkung von metallischem Kupfer auf Schwefel-, Selen- oder Tellurkupfer in der Hitze.

Silberhaltige Goldselenide und Telluride liefern, zusammen mit Silberblech erwärmt, silberhaltiges Moosgold.

Breslau. Min.-petr. Institut der Universität, August 1918.

(Eingegangen 21. August 1918.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1919

Band/Volume: [1919](#)

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

Artikel/Article: [Wachstumserscheinungen des Kupfers, Silbers und Goldes. 14-28](#)