

Zur Kenntnis haarförmiger Kristalle.

Von

O. Mügge in Göttingen.

Mit Taf. I.

1. Eisenvitriol.

Die feinen Härchen, welche aus vitrioleszierenden Stufen von Markasit und Eisenkies hervorwachsen, erscheinen oft höchst sonderbar gekrümmmt, ganz unregelmäßig oder annähernd in Spiralen oder Schraubenlinien, daneben kommen aber auch nahezu gradlinige Fäserchen und Aggregate von solchen vor. Bisher bestand wohl allgemein die Ansicht, daß hier in allen Fällen gradlinig gewachsene Kriställchen vorlagen, welche dadurch, daß sie beim Wachsen gegen ein Hindernis stießen, oder die dünneren vielleicht durch bloße Luftströmung deformiert seien. Indessen kann man sich so von der Entstehung der z. T. sehr komplizierten Krümmungen doch schwer Rechenschaft geben, abgesehen davon, daß der Eisenvitriol sonst nicht lang säulenförmige Kristalle zu bilden pflegt, mitten zwischen den Härchen auch klein-körnige Aggregate ohne jede Andeutung prismatischer Ausbildung vorkommen und selbst sehr feine Härchen nicht wie Gips und Steinsalz biegsam, sondern im Gegenteil auffallend spröd sind, so daß sie keinerlei unelastische Biegung gestatten.

Bei optischer Untersuchung der krummen Härchen ergibt sich, daß sie meist nicht homogen sind, sondern aus mehreren Individuen bestehen, deren Grenzlinien gewöhnlich der Längsrichtung parallel laufen, die sich aber meist soweit überlagern, daß sie in keiner Stellung vollständig auslöschen; indessen läßt sich

doch in ihren flügelartig¹ verbreiterten Rändern öfter feststellen, daß sie hier vollständig auslöschen, und zwar auffallenderweise beliebig krumme Härchen an allen Stellen gleichzeitig, daß die Auslöschung also nicht etwa der Tangente an die Krümmung parallel geht oder ihr unter einem bestimmten Winkel folgt. Bei längerem Suchen finden sich denn auch bald Härchen, welche aus nur einem Individuum bestehen und trotz der bizarrsten Spiral- oder Schraubenform an allen Stellen gleichzeitig dunkel werden, auch an allen Stellen, soweit erkennbar, dasselbe Interferenzbild und in derselben Orientierung zeigen. Die Fig. 1 und 2 zeigen einige solche Fäden; in Fig. 1 ist der mittlere feine Faden (nahezu) in Auslösungsstellung, der dicke links in Hellstellung; in Fig. 2 ist umgekehrt der feine in Hellstellung, der dicke links (nahezu) in Dunkelstellung (beide Härchen hatten ursprünglich noch stärker gekrümmte lange Fortsetzungen, die aber beim Einbetten abgebrochen sind).

Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß es sich hier also keineswegs um Kriställchen handelt, welche gebogen worden sind, sie verhalten sich vielmehr so, wie sie es tun müßten, wenn sie aus einem einheitlichen Kristall höchst kunstreich herausziseliert oder durch höchst vorsichtiges Lösen herauspräpariert wären. Ein solcher Vorgang ist natürlich nicht anzunehmen, vielmehr weist die Form, die Art der Konturen und der Einschlüsse darauf hin, daß hier ursprünglich Fäden einer mehr oder minder flüssigen Substanz vorlagen, welche erst nachträglich unter Erhaltung ihrer Form in den kristallinen Zustand überging.

Die Fäden sind fast stets parallel ihrer Längsrichtung stark gestreift, wobei die Streifen alle Krümmungen genau mitmachen, dabei mehr oder minder breit geflügelt, als wäre ihr Querschnitt bedingt durch das Auspressen einer Flüssigkeit aus einer punktförmigen Öffnung mit davon ausstrahlenden kurzen und feinen Sprüngen, zugleich enthalten sie meist zahlreiche Flüssigkeiteinschlüsse mit Libelle, welche gestreckt sind parallel der Längsrichtung und auch in ihrer Anordnung genau den Umrissen der Fäden folgen, niemals kristallographische Negativformen zeigen,

¹ Im botanischen Sinne (geflügelte Stengel etc.).

in gekrümmten Härchen auch niemals nach graden Linien angeordnet sind, die sich etwa als frühere Kristallumrisse deuten ließen. Alles dies wird erklärlich, wenn man annimmt, daß die Fäden ursprünglich aus flüssiger oder gallertiger Substanz bestanden, welche entweder durch Eisenvitriol verdrängt sind oder, falls sie selbst schon aus Ferrosulfat bestanden, ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung (abgesehen vom Wassergehalt) in den kristallinen Zustand übergingen, und zwar in ein einheitliches Individuum, wenn sie lediglich mit einem einzigen impfenden Keim in Berührung kamen, sonst in ein Aggregat. Der Umstand, daß die Grenzen im letzteren Fall fast stets auf lange Strecken der Längsrichtung folgen, dürfte dann darauf beruhen, daß die Substanz sehr langsam ausgepreßt wurde und alsbald an der Austrittsstelle kristallin wurde, so daß die entstehenden Kristallindividuen gewissermaßen immer der Austrittsstelle entgegenwuchsen, während ihre seitlichen Grenzen sich nicht merklich verschoben. Darauf, daß die Kristallisierungs geschwindigkeit größer war als die Wachstumsgeschwindigkeit der Fäden, dürfte es auch beruhen, daß die Fäden sich nicht umlegten, miteinander verschmolzen oder auf der Unterlage festklebten, sich zu Tröpfchen zusammenzogen etc., wie sie sonst für kolloide Massen charakteristisch sind, und dies erklärt zugleich, weshalb es nicht gelungen ist, auf den Stufen, trotzdem sie noch immer weiter vitrioleszieren, irgendwo noch flüssige oder kolloide Fäden anzutreffen.

Die Flüssigkeit war wahrscheinlich sehr viscos, denn nur bei solchen wird die Ungleichheit der Reibung auf verschiedenen Seiten der Austrittsöffnung Krümmungen des Fadens nach sich ziehen. Man beobachtet nun sowohl hier wie bei den im folgenden beschriebenen Substanzen an den freien Enden der Fäden öfter eine Auflösung in feinere (Differentialfäden), was dadurch zustande kommen kann, daß die im Querschnitt des Fadens randlichen Teile (Differentialfäden) infolge stärkeren Verlustes von Lösungs-(bezw. Suspensions-)mittel viscoser sind als die inneren, sich daher langsamer vorschieben und sich gegenüber ihren Nachbarn stärker krümmen.

Da die Vitriolfasern in der Sammlung selbst (z. T. unter Glasglocken) aus dem Kies hervorgewachsen sind, dürften für die Pseudomorphosierung andere Stoffe als Sulfate oder Hydrate von Eisen nicht in Frage kommen. Es ist mir nicht bekannt, daß

von den erstenen (Ferrosulfate mit 4, 5 und 7 Kristallwasser, Coquimbit, Quenstedtit, Copiapit und Amaranthit) irgend eines durch Plastizität ausgezeichnet ist und demnach als ursprüngliches Material der Fäden in Frage kommen könnte. Ob der Eisenvitriol ähnlich wie BaS O_4^1 oder oxalsaures Magnesium² zur Bildung sehr stark übersättigter und dadurch kolloidartiger Lösungen befähigt ist, ist mir nicht bekannt, eine solche Annahme erscheint auch nicht nötig, man kann vielmehr sich den Vorgang folgendermaßen denken.

Von der Vitrioleszierung wird bekanntlich Markasit viel häufiger ergriffen als der Eisenkies; dies mag z. T. daran liegen, daß ersterer die unbeständige Modifikation ist, z. T. aber auch daran, daß die Kristalle von Markasit selten so einheitlich gebaut sind wie die meisten Eisenkiese, wahrscheinlich weil die knollenförmigen Massen von FeS_2 , aus denen er meist hervorgegangen ist, ursprünglich kolloid waren und von allen Punkten ihrer Oberfläche aus in den kristallinen Zustand übergingen, dabei also zunächst zahllose kleine Individuen lieferten, die aber nur selten die äußerste Grenze der Kornvergrößerung, nämlich Vereinigung zu einem einzigen Individuum, erreichten, weil schon vorher die weitere Umbildung in Eisenkies begann. Vom Eisenkies werden meiner Erfahrung nach öfter solche Massen von der Vitrioleszierung ergriffen, welche aus zahlreichen hypoparallel verwachsenen Kriställchen³ bestehen (wie sie mit Vorliebe die knollenförmigen Konkretionen in Tonen aufbauen) als homogene Kristalle. Es ist nun (schon wegen der Temperatur- und Druckschwankungen) anzunehmen, daß längs den Individuengrenzen sich feine Spältchen bilden, deren Wände dauernd mit einer Haut kondensierter Atmosphäriten bedeckt sind, welche die Kristalle stark angreifen, einmal weil sie stark verdichtet sind, dann auch weil die genannten Grenzflächen, die im allgemeinen keine Kristallflächen sind, besonders wenig widerstandsfähig sind⁴.

¹ ZSIGMONDY, Colloidchemie. 1912. p. 207.

² KOHLRAUSCH und MYLIUS, Berl. Ber. 1904. p. 1223.

³ Derartige Eisenkiese zerfallen meist längs diesen Grenzflächen in Stücke, welche hinsichtlich ihrer Form und den Anwachsstreifen auf den Grenzflächen Anwachspyramiden ähnlich sind.

⁴ Ähnlich wie alle künstlichen Flächen vom Quarz durch Flußsäure zunächst viel stärker angegriffen werden als alle natürlichen. Vergl. O. MÜGGE, ROSENBUSCH. Festschr. 1906. p. 100.

Da der Zutritt des Luftsauerstoffes in die feinen Spältchen nur langsam erfolgt, kann man annehmen, daß zunächst nur Ferrosulfat und Schwefel gebildet wird; ein Teil des Ferrosulfates aber hydrolysiert sich; wenn nun das entstandene kolloide Ferrohydrat zusammen mit Schwefelsäure und unzersetztrem Vitriol und Schwefel langsam an die Oberfläche tritt, findet wegen des nun ungehinderten Luftzutrittes bald eine weitere Oxydation des Schwefels und infolgedessen Rückbildung von Vitriol aus dem Ferrohydrat statt, der alsbald infolge Verdampfung von Lösungsmittel kristallisiert.

Daß gelartige Massen in Form feiner Härchen aus kompakten (aber nicht kristallographisch-homogenen) kristallinen Massen bei deren Zersetzung herausgetrieben werden können, geht aus dem von RICHARD SCHMIDT¹ in Erinnerung gebrachten Versuch zur Hervorrufung der sogen. Aluminiumpest hervor: das Aluminiumhydrat bildet dabei feine Fäden kolloider Masse (welche aber auch nach Jahr und Tag noch nicht kristallin werden).

Versuche, Vitriohärchen aus Tonziegeln, welche mit der Unterseite in Eisenvitriollösung tauchten, herauswachsen zu lassen, hatten zwar Erfolg, indessen wuchsen die Härchen nicht direkt aus dem Ziegel heraus, sondern aus warzigen, den Ziegel nach und nach bedeckenden Krusten, und diese Härchen waren merklich gradlinig, optisch einheitlich und hatten die Form feiner, am Ende offener Röhrchen, welche also wohl so wuchsen, daß durch ihre Kapillare fortwährend Lösung nachgesogen und am oberen Ende verdunstet wurde. Hier liegt also keine Veranlassung vor, eine Umbildung kolloider Massen in kristalline anzunehmen.

Dagegen scheinen auch unter den natürlichen Eisen-vitriolen pseudomorphierte Kolloide vorzukommen. Im Umriß blumenkohlähnliche Massen von Neu-Idria in Kalifornien von erheblicher Härte und Festigkeit zeigen auf dem Bruch einen schönen, durchaus chrysotilartigen Atlasglanz und bestehen aus höchst feinen Fasern, welche hie und da auch in die konvexe Oberfläche auslaufen, so daß diese dort samartig erscheint. Ich halte es sehr wohl für möglich, daß hier ursprünglich kolloide, von außen nach innen kristallin gewordene Massen vorliegen. Die Fasern, die sich in beliebiger Feinheit loslösen lassen, sind zu-

¹ Kieler Dissert. Halle 1911. p. 24.

weilen etwas gegliedert und geknickt und diese Knickungsstellen entsprechen anscheinend einer Unterbrechung der kristallinen Umbildung an muschligen, ungefähr konzentrisch zur Oberfläche verlaufenden Absonderungsflächen.

2. Silber.

Beim Silber hat nach SCHREIBER¹ anscheinend schon HENCKEL beobachtet, daß es bei mäßigem Erhitzen aus Silberglanz in feinen Härrchen hervorwächst, und er spricht bereits die Ansicht aus, daß das natürliche Haarsilber auf ähnliche Weise entstanden sei, nämlich infolge Erwärmung von Silberglanz, etwa durch Oxydation von mit ihm vergesellschaftetem Eisenkies oder durch ähnliche Prozesse. Dazu bemerkte allerdings SCHEERER², daß auf den Gängen von Kongsberg gediegen Silber und Silberglanz niemals in der Weise vorkämen, wie es dieser Annahme entsprechen würde, indessen trifft dies, namentlich nach den späteren Mitteilungen von J. H. L. VOGT³, nicht zu.

Die Beobachtungen von SCHREIBER sind später von G. BISCHOF⁴ und vielen anderen bestätigt, so von LIVERSIDGE⁵, welcher betont, daß das Herauswachsen nicht auf einer bloßen Zersetzung des Schwefelsilbers beruhen könne, weil sich dann zunächst die Oberfläche mit Silber überziehen müßte, was im allgemeinen erst bei höherer Temperatur eintrete. Nach seinen Angaben erscheint das Silber in feinen Fäden auch bei der Reduktion von Chlorsilber durch Wasserstoff, ähnlich das Kupfer beim Erhitzen von Kupfersulfür und Gold beim Erhitzen von goldhaltigem Mißpickel. Nach MARGOTTET⁶ endlich sind haarförmiges Silber, Kupfer und Gold auch aus ihren Selenüren und Tellurüren zu erhalten.

Weitere Literaturangaben betreffend die Bildung von Haarsilber findet man bei J. H. L. VOGT (l. c.); daraus verdient namentlich hervorgehoben zu werden, daß nach Versuchen von

¹ Journ. de phys. 1784, Mai, p. 385.

² Nach C. v. LEONHARDT, Hüttenerezeugnisse. 1858, p. 368.

³ J. H. L. VOGT, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1899, p. 113.

⁴ BISCHOF, Pogg. Ann. 60, p. 289. 1843.

⁵ LIVERSIDGE, Chem. News. 16. Febr. 1877, p. 68.

⁶ MARGOTTET, Compt. rend. 85, p. 1142. 1877.

BISCHOF und MOESTA¹ eine Reduktion von Schwefelsilber auch schon bei 100° durch Wasserdämpfe stattfindet, eine Beobachtung, die nach LIVERSIDGE (l. c.) auch schon von DE LA BECHE gemacht ist.

Wenn vom Strome eines GROVE'schen Elementes durchflossen, wächst nach HITTORF² aus Zylindern von Cu₂S schon bei 110° haarförmiges Kupfer heraus und unter diesen Umständen wurde bei Schwefelsilber schon bei gewöhnlicher Temperatur Silber, allerdings nicht in Haarform, gebildet; auch fand er, daß sowohl Silber- wie Kupferglanz schon bei 170° bzw. 103° eine beträchtliche Erweichung erfuhren, ebenso nach den Beobachtungen von LIVERSIDGE (l. c.) der goldhaltige Mißpickel. WEIGEL³ schloß aus seinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit, daß Silber- und Kupfersulfür fein porös seien.

Nach Angaben von FRIEDRICH und LEROUX⁴ wächst Haarsilber nur aus künstlichem Silbersulfür, das stets kleine Mengen gediegenen Silbers enthält, heraus, und zwar von Temperaturen oberhalb 180° an, dagegen nicht aus natürlichem Silberglanz, aus letzterem vielmehr erst, wenn er geschmolzen gewesen ist. Sie schließen daher, daß das Silber nicht erst durch Zersetzung des Silbersulfürs bei höherer Temperatur in ihm entsteht, sondern bloß aus ihm herausgepreßt wird, wahrscheinlich infolge der bei 180° ca. vor sich gehenden Umwandlung desselben. Schließlich machten FRIEDRICH und LEROUX noch die interessante Beobachtung, daß Silbersulfür schon beim Bestrahlen mit Sonnen- oder Bogenlicht eine Zersetzung unter Abscheidung anscheinend von pulvrigem Silber erfährt und zwar bei Konzentration des Sonnenlichtes durch Linsen schon in Bruchteilen einer Minute.

Nach meinen Beobachtungen beginnt die Abscheidung von Silber aus Schwefelsilber im Wasserstoffstrom bei etwa 180°, wird aber beträchtlich erst bei ca. 300° und zwar zeigte sich, daß die ersten kurzen, auf der Oberfläche wie ein zarter⁵ Beschlag erscheinenden Härrchen stets da erschienen, wo die das Stück haltende, leicht federnde Pinzette einen (stets nur geringen) Druck

¹ MOESTA, Über das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers in der Natur. Marburg 1870. p. 39.

² HITTORF, Pogg. Ann. 84. 1851.

³ WEIGEL, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXI. 1907. p. 326.

⁴ FRIEDRICH und LEROUX, Metallurgie-Zeitschr. 3. 1906. p. 361.

ausübt¹. Verschiedene Stücke verhielten sich hinsichtlich der Anfangstemperatur nicht gleich, indessen war ein Unterschied zwischen künstlichem (geschmolzenem) und natürlichem Schwefelsilber² nicht festzustellen; aus letzterem wuchsen Silberfäden im Gegensatz zu den Angaben von FRIEDRICH und LEROUX auch dann, und zwar bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes (300° bis im Maximum 680°) heraus, wenn auf vorher angeschliffenen und polierten Flächen keine Spur von eingeschlossenem metallischem Silber nachzuweisen war. Anpolierte Flächen wurden schon vor dem Erscheinen der Silberfäden etwas matt und rauh, bald erschienen auch kleinere und größere Beulen und Pusteln, aus welchen später zuweilen Silberfäden herauswuchsen, indessen wurden natürliche Flächen von Silberglanz von den Silberfäden anscheinend leichter durchbrochen als künstliche und zwar in der Nähe der Ecken und Kanten leichter als in den Flächenmitten.

Beim Erhitzen an der Luft war kein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Erhitzen im Wasserstoffstrom bemerkbar, vielleicht erscheinen die Fäden hier erst bei etwas höherer Temperatur. Aber selbst vollständiger Ausschluß von Luft, Wasserstoff und Wasserdampf verhinderte die Bildung des Haarsilbers nicht völlig. Es wurden, um dies nachzuweisen, Kristallaggregate von Silberglanz verwendet, an welchen eine Fläche anpoliert und durch mikroskopische Untersuchung festgestellt war, daß Einlagerungen von gediegen Silber nicht vorhanden waren. Die Erhitzung geschah in einem Strom von Kohlensäure, die nach dem Waschen eine Flasche mit Pyrogallol, dann eine Emulsion von Ferrohydrat und konzentrierte Schwefelsäure passiert hatte; hinter dem Erhitzungsrohre passierte die Kohlensäure noch eine Flasche mit Ferrohydratemulsion, die mit der Luft nur durch eine Kapillare kommunizierte und deren während der Versuche unveränderte Farbe die Abwesenheit von Sauerstoff in dem das Rohr verlassenden Gase anzeigen sollte.

Ein Stück Silberglanz von 4.977 g zeigte nach 5 Minuten

¹ Daß kein Einfluß des Pinzettentahls vorlag, ergab sich daraus, daß sich beim Aufspießen des Stückes auf eine Stahlnadel und Erhitzen kein Einfluß der Nadel bemerklich machte.

² Benutzt wurde Silberglanz von Freiberg i. S. und Schneeberg; von Akanthit nur ein Stückchen, das sich nicht abweichend verhielt.

dauernder Erhitzung schon ein Mattwerden der angeschliffenen Fläche und die Entstehung von Beulen; nach 3 Stunden war in der Richtung des Kohlensäurestromes ein gelblicher Beschlag abgesetzt, das Stück hatte 0,022 g verloren und es waren einige feine Silberfäden aus ihm herausgewachsen. Der Beschlag bestand aus feinen Tröpfchen und Kriställchen (letztere umgeben von tröpfchenfreiem Hof) von Schwefel. Die mikroskopische Untersuchung des Stücks ergab, daß seine Oberfläche jetzt von zahlreichen glänzenden Kriställchen bedeckt war, welche felderweise gleichzeitig aufschimmerten und anscheinend oktaedrische Form hatten. Wo diese Kriställchen sehr fein sind, erscheint die Oberfläche auch u. d. M. nur wie bestäubt, indessen haben die größeren Kriställchen immer einen staubfreien Hof. Nach dem Abschleifen wurden jetzt unter der polierten Fläche zahlreiche Querschnitte von Silberfäden u. d. M. sichtbar. Zwei weitere derartige Versuche ergaben dasselbe Resultat, die Temperatur betrug etwa 600°.

Man muß also schließen, daß das gediegene Silber erst durch die Zersetzung des natürlichen oder künstlichen Silbersulfurs bei höherer Temperatur entsteht, reichlich bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasserstoff, in geringen Mengen auch durch bloße Dissoziation, daß aber ein Teil der dissozierten Dämpfe sich auf kälteren oder sonst geeigneten Teilen der Kristalloberfläche wieder kondensierte.

Angesichts der Angaben von MOESTA und DE LA BECHE wurde auch das Verhalten kleiner Stückchen von Silberglanz in kochendem Wasser geprüft: 2,510 g hatten nach 72 Stunden nicht an Gewicht verloren, es war kein Haarsilber gebildet.

Da das Schwefelsilber, wie auch der Abdruck der Pinzette nach dem Erhitzen auf 200° zeigt, bei dieser Temperatur beträchtlich erweicht, das Silber aber trotzdem schon durch leichten Druck aus ihm herausgepreßt wird, muß es vor dem Austritt in einer ganz weichen, von der gewöhnlichen verschiedenen Modifikation vorliegen, denn Versuche zeigten, daß zu einem Knäuel locker zusammengeballte feine Silberfäden selbst bei Erhitzung bis 600° durch den Druck der Pinzette nicht merklich deformiert wurden¹. Vielleicht

¹ Der Zustand des Silbers könnte also etwa verglichen werden mit dem von ALLEN und CRENSHAW (Zeitschr. f. anorg. Chemie. 79. 1912. p. 189) niede-

muß man annehmen, daß die von mehreren Beobachtern festgestellte Zustandsänderung des Schwefelsilbers bei ca. 180° in einem Zerfall in Silber und Schwefel besteht, so daß bei dieser Temperatur eine Lösung oder wahrscheinlicher noch eine Art Emulsion oder Suspension von Silber in Schwefel vorliegt, aus der aber der Schwefel, auch oberhalb seiner Siedetemperatur (ähnlich wie Wasser aus gesättigten Salzlösungen) nur sehr langsam entweicht, solange er nicht von Sauerstoff oder Wasserstoff gebunden wird.

Daß diese Bindung, wenigstens bei Temperaturen bis etwa 600° zunächst nicht an der Oberfläche, sondern im Innern vor sich geht, scheint zweifellos, da das Silber zunächst nicht als Überzug erscheint, sondern aus dem Innern hervorsprießt. Dies mag mit der von WEIGEL nachgewiesenen porösen Struktur des Schwefelsilbers zusammenhängen, welche zunächst eine Verdichtung von Sauerstoff oder Wasserstoff in den feinen Poren herbeiführt, der dann oberhalb ca. 180° eine Verbindung mit dem Schwefel folgt. In dem Maße wie der Schwefel entweicht — sehr langsam als Schwefeldampf beim Erhitzen in indifferentem Gas, erheblich schneller als SO_2 oder H_2S beim Erhitzen in Luft oder Wasserstoff — wird das fein verteilte Silber mit an die Oberfläche gerissen¹, wo es sich alsbald unter Abgabe von Oberflächenenergie zu submikroskopisch kristallinen Massen verdichtet; dieser verdichtete Teil wird alsdann vor der Öffnung der Poren von dem nachquellenden kolloidartigen Silber unter Reibung an ihren Rändern und entsprechender Krümmung der Fäden wie beim Eisensulfat vorwärts geschoben.

Daß das Silber bei seinem Hervortreten quasi flüssig ist, läßt sich übrigens auch u. d. M. nicht erkennen; man sieht nur, daß bei schnellem Erhitzen seine Verbreitung etwa so fortschreitet, wie die Umwandlung einer kristallinen Modifikation in eine andere

geschlagenen amorphen Schwefelcadmium, das so flüssig war, daß es sich zu kleinen Kugeln zusammenballte.

¹ Nimmt man für den Schwefel die Dichte des rhombischen 2,0748, für das Silber die des gepreßten 10,5034, so berechnet sich die Dichte eines der Formel Ag_2S entsprechenden Gemenges beider zu 7,162, während die des Silberglanzes 7,28 sein soll. Es ergibt sich für den Zerfall des Silberglanzes also eine kleine Lockerung, auch wenn man dem besonderen Zustand der Zerfallsprodukte nicht Rechnung trägt.

oder mehr noch wie die Verwitterung von kristallwasserhaltigen Salzen, es erscheinen dabei fortwährend neue Wachstumszentren, welche sich als weiße Flecke nach allen Seiten ausdehnen, eine fließende Bewegung ist nicht zu erkennen.

Die feinen und gröberen Drähte von Silber erscheinen wie die Härchen von Eisenvitriol stets fein parallel der Längsrichtung gestreift, zugleich fast stets um alle Richtungen senkrecht zu ihrer Längsrichtung geknickt, trotzdem aber u. d. M. glatt und glänzend, nur bei Härchen, die durch länger anhaltendes starkes Erhitzen von Schwefelsilber (18 St. bei ca. 600°) erhalten waren, erschienen die ältesten (obersten) Teile fein gekörnelt, mit kleinen Knötchen versehen usw., die wohl zweifellos schon eine Kornvergrößerung andeuten: diese ältesten Teile sind zuweilen auch schon wieder geschwärzt, d. h. wohl in Silberglanz wieder übergeführt. Es scheint also selbst bei hoher Temperatur nicht nur ein Zerfall, sondern eine Neubildung von Ag_2S vor sich zu gehen, vermutlich je nach der lokalen Konzentration der Zersetzungspprodukte.

Das Silber erscheint aber keineswegs bloß in Haarform; fast ebenso häufig bilden sich auf dem Silberglanz kleine spitzere oder stumpfere Kegelchen mit konzentrischen Streifen parallel ihrer Basis, ebenso flache Warzen, Überzüge etc., aber alle deuten auf einen flüssigen oder breiartigen Zustand des Silbers. Diese nicht haarförmigen Massen entstehen, abgesehen von den wohl an der Oberfläche selbst gebildeten Überzügen, vielleicht dann, wenn bei raschem Erhitzen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Schwefelsilbers größer als die Kristallisierungsgeschwindigkeit des Silbers ist, so daß letzteres noch eine kurze Weile an der Oberfläche quasi-flüssig bleibt.

Das natürliche Haar-, Draht- und Zahnsilber stimmt hinsichtlich seiner Formen im großen und ganzen mit dem künstlichen überein, namentlich zeigt es außer der Streifung parallel der Längsrichtung auch die erwähnten Knicklinien senkrecht dazu, welche kleine Diskontinuitäten im Verlaufe der Auspression anzeigen mögen, vielleicht veranlaßt durch Schwankungen der Temperatur, Änderungen der Form der Poren etc. Aus größeren Drähten sind zuweilen kleinere senkrecht zu ihrer Längsrichtung herausgewachsen, was darauf beruhen kann, daß kleinere Stückchen Silberglanz von den Silberdrähten umhüllt wurden und später selbständig Fäden entwickelten.

In dem Handbuch der anorganischen Chemie von ABEGG (II. 1. p. 674. 1908.) wird das natürliche Drahtsilber zu den amorphen Modifikationen gerechnet und das wird meines Erachtens hinsichtlich seines ursprünglichen, in der Form noch angedeuteten Zustandes auch zutreffen, jetzt aber stellen diese Drähte zweifellos nur noch Pseudomorphosen von regulärem nach solchem amorphem Silber vor und bei manchem ist es unter stetiger Kornvergrößerung nach und nach zur Ausbildung jener schönen Kristalle wie z. B. denen von Kongsberg gekommen, welche wegen ihrer mannigfaltigen Verzerrung, sonderbaren Aneinanderreihung und Durchwachsung oft so schwer zu entziffern sind. Zwischen diesen deutlichen Kristallen und den haar-, draht- etc. förmigen Massen gibt es alle Übergänge.

An den Kristallen fällt es bei näherer Untersuchung bald auf, daß ihre Flächen selbst an Stellen, wo der Draht, von dem sie einen Teil bilden, stark gekrümmmt ist, doch ganz ebenflächig sind und daß im allgemeinen auch da, wo letzteres nicht der Fall ist, ihre Krümmungen keineswegs der des Drahtes entsprechen. Im allgemeinen erscheinen vielmehr ebenflächige Kristalle der Form (111). (001) längs krummen und zwar meist windschiefen Leitlinien treppenförmig aneinander gereiht, wobei die Individuen je nach ihrer Orientierung zur Achse des Drahtes stark verzerrt zu sein pflegen, aber Verzerrung und Aneinanderreihung bedingen nicht die Drahtform, sondern umgekehrt. Gleichartige Flächen benachbarter Individuen gehen im allgemeinen nicht durch allmähliche Krümmung ineinander über, sondern stoßen unter bestimmten, sehr wechselnden, aber endlichen Winkeln aneinander. Die Flächen sind meist frei von Translationsstreifung, nur die wirklich deformierten Kristallteile zeigen sie, aber sie erscheinen gegenüber der ganzen Drahtform nur etwa wie Beulen an einem im großen und ganzen noch wohl erhaltenen Gefäß.

Es wiederholt sich hier also makroskopisch dasselbe, was mikroskopisch, aber infolge der optischen Anisotropie trotz Mangels kristallographischer Formen doch viel augenfälliger in den Härchen von Eisenvitriol zu sehen war; es handelt sich nicht, wie man angesichts der großen Plastizität des Silbers anzunehmen geneigt sein könnte, um deformierte Kristalle, sondern um Pseudomorphosen.

Es wurde oben erwähnt, daß FRIEDRICH und LEROUX eine Zerlegung des Schwefelsilbers auch durch Beleuchtung beobachteten. Ich kann dies bestätigen: polierte Oberflächen von künstlichem oder natürlichem Schwefelsilber (auch von Akanthit) werden unter dem Einfluß des konzentrierten Sonnenlichtes schon in Bruchteilen einer Minute glanzlos, bedecken sich mit einem feinen Staub und erscheinen nach dem Abwischen desselben u. d. M. ähnlich rauh und uneben, wie die meisten natürlichen Kristallflächen von Silberglanz. In indifferenter Atmosphäre bestrahlte polierte Platten werden gar nicht oder mindestens sehr viel weniger angegriffen, einige Male war der Weg, den das Sonnenbildchen auf der Oberfläche zurückgelegt hatte, zwar durch feine Runzelungen an der Oberfläche u. d. M. erkennbar, nicht aber Abscheidungen von feinem Pulver¹.

Da die natürlichen Kristalle in den vor Sonnenlicht mehr oder weniger geschützten Winkeln zwischen den größeren Kristallen einer Stufe auffallend oft stärker glänzende und ebenere Flächen haben als in den äußeren Teilen derselben Stufe, scheint es sehr wohl möglich, daß die unebene zu Winkelmessungen wenig geeignete Oberfläche der meisten natürlichen Kristalle z. T. auf Lichtwirkung beruht, z. T. wird aber auch durch Sauerstoff und Wasserdampf der Luft eine Zersetzung der Kristalle herbeigeführt sein, denn im ganzen erinnert die Oberfläche der Kristalle auch stark an die unebene Oberfläche erhitzter polierter Flächen. Daß eine langsame Zersetzung des Silberglanzes auch schon bei der Temperatur der Erzgänge vor sich gehen wird, ist wohl sicher anzunehmen, dafür sprechen auch die Angaben von COLLINS und von READWIN², wonach aus Silberglanz hervorragende Silberdrähte schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb eines Jahres (in der Sammlung) gewachsen sind, dabei ist auch die Beobachtung

¹ Die Bestrahlung mit Radiumbromid in 5 mm Entfernung war nach FRIEDRICH und LEROUX ohne Wirkung; ich beobachtete folgendes: die Beliegung einer polierten Platte von Silberglanz mit Radiumbromid hatte nach 1 Tag noch keine deutliche Wirkung, nach 4 Tagen war die Platte in der Nähe des bedeckenden Körnchens und längs eines Sprunges auch in einer Entfernung bis zu 4 mm etwas angelaufen, dies verstärkte sich im Laufe von 1 Monat beträchtlich. Die Oberfläche wurde zugleich matter und blieb es auch etwas, nachdem ein leichter Beschlag durch Abwischen entfernt war.

² COLLINS, Chem. News. 13. April 1877. p. 154; READWIN, daselbst 4. Mai 1877. p. 186.

HITTORF's (l. c.) über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Zersetzung von Schwefelsilber zu berücksichtigen, denn nach den Angaben von CHR. A. MÜNSTER¹ ist gediegen Silber an diejenigen Teile der Kongsberger Gänge gebunden, deren Nebengestein elektrisch leitend ist. Natürlich ist anzunehmen, daß die Zersetzung des Schwefelsilbers nur da vor sich gehen wird, wo die (außer Silber) entstehenden Reaktionsprodukte dauernd vollständig entfernt werden, denn schon bei sehr geringer Konzentration der letzteren scheint eine Rückbildung von Schwefelsilber zu erfolgen, wie die Pseudomorphosen von Silberglanz nach Drahtsilber (auch die künstlichen) zeigen. Nimmt man an, daß bei gewöhnlichem Sauerstoffdruck und 180° ein Silberfädchen von 0,1 mm Länge in 10 Minuten entsteht und daß die Reaktionsgeschwindigkeit für je 10° auf die Hälfte sinkt, so würde die Bildung eines Drahtes von 10 mm Länge bei 30° nur etwa 2 Jahre erfordern. In der Natur mag aber der Prozeß viel langsamer und auf demselben Gange bald in dem einen, bald im entgegengesetzten Sinne verlaufen sein, wobei fortwährend eine Kornvergrößerung durch frühere Aufzehrung der kleinen Kristalle gegenüber den großen stattfand.

Kupfersulfür verhält sich nach den Angaben von LIVERSIDGE, von HUTCHINGS und von READWIN² ganz ähnlich wie Ag₂S, nach letzterem soll Kupferdraht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur daraus hervorwachsen; nach BEIJERINCK³ aber zeigt rhombischer Kupferglanz dies Verhalten nicht selbst, sondern erst das aus seiner Schmelze entstehende reguläre Kupfersulfür; indessen geht nach BEIJERINCK die Spaltung in Cu und CuS schon in indifferenter Atmosphäre vor sich. Meine Beobachtungen stimmen mit denen von BEIJERINCK; es ist hinzuzufügen, daß der Kupferglanz von Redruth nach längerem Erhitzen auf 620° (an der Luft) eine Absonderung nach (001) zeigt.

Es möge zum Schluß noch eine Pseudomorphose von einer Form ähnlich den vorher beschriebenen erwähnt werden, da sie wohl eine nähere Untersuchung ihrer Entstehung verdient. Vor mir liegt eine im ganzen knollige Masse von Dolomit vom Greiner im Zillertal, eingebettet in grüne talkartige Sub-

¹ Dies. Jahrb. 1898. II. -77-.

² Chem. News. 1877. p. 68, 117 u. 195.

³ BEIJERINCK, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XI. 1897. p. 441.

stanz, welche nach den Angaben von v. ZEPHAROVICH (Mineralog. Lex. II. 114) dort häufig in Asbest übergeht. Die Umrisse des Dolomit gleichen ganz denen dicker Silberdrähte, sie sind stark S-förmig gebogen und parallel der Längsrichtung streifig, aber doch glatt. Dabei aber spaltet der Dolomit [abgesehen von einer polysynthetischen Zwillingsstreifung nach (0221)] durchaus einheitlich, er ist also offenbar eine Pseudomorphose, ich wage nicht zu sagen, ob nach Asbest oder einer andern, vielleicht auch dem Asbest zugrundeliegenden kolloiden Substanz.

Es scheint mir sehr wohl möglich, daß die Ähnlichkeit zwischen dem eigentlichen Asbest (Amianth) und dem sogen. Serpentinasbest (Chrysotil, Metaxit) durchaus keine zufällige ist, sondern darauf beruht, daß beide aus kolloidem Magnesiasilikat hervorgegangen sind. Chrysotile von Reichenstein in Schlesien sind noch jetzt an manchen Stellen fast glasig durchscheinend, obwohl sie auch dann aus höchst feinen parallelen und meist ein oder mehrere Male geknickten und gebogenen Fasern aufgebaut sind. Sie mögen aus kolloiden Massen, die längs Kluftflächen ausgepreßt oder anderweitig angehäuft sind, dadurch entstanden sein, daß, von allen Punkten der Oberfläche aus gleichzeitig, Kristallkeime in das Innere wuchsen. Sind die erwähnten Dolomite Pseudomorphosen nach ähnlichem Material, so würden sie zeigen, daß kolloide Substanzen auch bei der Entstehung kristalliner Schiefer eine größere Rolle gespielt haben, als ihrer gegenwärtigen, jedenfalls sehr geringen, Verbreitung entspricht, letztere ist eben bedingt durch die im Verhältnis zu den kristallinen Gemengteilen dieser Gesteine immerhin sehr große Umwandlungsgeschwindigkeit kolloider Substanzen.

Nachtrag.

Die Tatsachen, über die V. KOHLSCHÜTTER und E. EYDMANN in einem Aufsatz¹, der mir erst während des Druckes bekannt wurde, berichten, stimmen mit den hier über die Entstehung des Haarsilbers mitgeteilten z. T. überein, namentlich auch hinsichtlich der Fähigkeit des Ag_2S in indifferenter Atmosphäre in geringem Grade flüchtig zu sein (wobei aber eine Dissoziation nicht

¹ V. KOHLSCHÜTTER u. E. EYDMANN, Ann. d. Chemie. 390. 340—365. 1912.

beobachtet wurde). Die Besonderheit des Ag_2S gegenüber anderen Sulfiden soll nun darin liegen, daß seine Reduktion in *gasförmigem* Zustand vor sich gehen könne, so daß sich das Metall *in statu nascendi* in einer Art molekularer Zerteilung befindet. Dieses soll nun am leichtesten da sich niederschlagen, wo schon eine Spur von Metall vorhanden ist, und da der Dampf des Ag_2S nur eine sehr dünne Schicht auf dem festen Sulfid bilden soll, wird angenommen, daß die Abscheidung weiteren Silbers unter dem zuerst abgesetzten erfolge, indem letzterem neues Material von der Seite des Sulfids her untergeschoben werde, und daher das Metall nur scheinbar aus dem Ag_2S hervorwachse. Unter gewissen Umständen (nämlich bei reichlicherer Verdampfung von Ag_2S z. B. in Schwefeldampf-Atmosphäre) soll aber auch von den Spitzen des zuerst reduzierten Silbers eine Keimwirkung ausgehen, so daß sie zu langen Fäden auswachsen.

Ich kann mich dieser Erklärung nicht anschließen. Da die Silberfäden fest mit dem Schwefelsilber verwachsen sind, ihre Spuren beim Abschleifen der Kristalle von Silberglanz in diesem noch zu verfolgen sind, ist es wohl nicht wahrscheinlich, daß das ihnen zugeführte Material von der Oberfläche des Ag_2S stammt, auch wären dann nicht Fäden mit allen Merkmalen der Auspressung plastischer Substanz aus feinen Poren zu erwarten, sondern Kristalle oder Skelette der gewöhnlichen Form.



Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

O. Mügge: Deformierte Kalkspäte a. d. Devon d. Sauerlandes.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913_2](#)

Autor(en)/Author(s): Mügge Johannes Otto Conrad

Artikel/Article: [Zur Kenntnis haarförmiger Kristalle. 1-16](#)