

Herr E. WEINSCHENK (München) sprach über die Färbung der Mineralien.

Die ausserordentlich abwechslungsreiche Färbung, welche wir bei einer grossen Anzahl von Mineralien beobachten, bildet eine der am meisten hervortretenden Eigenschaften, und diese Erscheinung vor allem zieht die Aufmerksamkeit des Laien auf sich. Eine praktische Bedeutung gewinnt sie namentlich bei den Edelsteinen, deren höherer oder geringerer Werth durch den Ton und die Reinheit ihrer Färbung bestimmt wird.

Bei zahlreichen Mineralien, wie Kupferlasur und Zinnober, wissen wir, dass die Farbe der Substanz selbst eigen ist, und wir bezeichnen dieselbe als Eigenfarbe. Aber viel grösser ist die Zahl derjenigen Mineralien, welche an sich farblos oder sehr leicht gefärbt in der Natur in den wechsellvollsten, glänzendsten Farben auftreten, wobei diese Färbung so gleichmässig durch den ganzen Krystall vertheilt erscheint, dass wir selbst bei Anwendung unserer schärfsten Untersuchungsmethoden die Ursache der Färbung nicht erkennen können. Die Aehnlichkeit dieser Erscheinung, welche zumal bei Flussspath, Quarz, Apatit und anderen eine so grosse Mannigfaltigkeit erreicht, mit der Art der Vertheilung eines Farbstoffes in einer Lösung, war der Anlass, dass man dieselbe als dilute Färbung bezeichnete.

Diese dilut vertheilten Farbstoffe der Mineralien weisen nun

nicht nur in Beziehung auf ihre Mannigfaltigkeit, sondern ebenso in Beziehung auf ihre Beständigkeit weitgehende Unterschiede auf.

Ein Theil derselben wird schon durch das Licht zerstört, und wir beobachten am Chrysopras, am rothen Vanadinit, am Smaragd, am Nontronit nach kürzerem oder längerem Liegen im Sonnenlicht eine vollkommene Ausbleichung. Bei anderen wieder ist eine geringe Erhöhung der Temperatur ausreichend, um jede Spur einer Färbung zu zerstören, wie z. B. bei den gefärbten Varietäten von Quarz, Steinsalz und Flussspath, welche zumeist bei 200—250° ihre Färbung vollständig verlieren. Dazu kommt noch, dass selbst die aufmerksamste chemische Untersuchung einen Unterschied zwischen den verschiedenen gefärbten Varietäten eines solchen Minerals nicht nachzuweisen gestattet, und es ist daher durchaus nicht zu verwundern, dass man von Anfang an der Ansicht war, organische Stoffe seien die Ursache der diluten Färbung einer grossen Anzahl von Mineralien. Kennen wir ja doch in der organischen Chemie eine so riesige Menge der verschiedenartigsten Farbstoffe, welche eine sehr geringe Beständigkeit gegen Licht und Temperaturerhöhung besitzen und dabei ein so hohes Färbungsvermögen haben, dass sie in kaum nachweisbaren Spuren noch ihren Lösungen eine lebhafte Farbe ertheilen. Unter den mineralischen Stoffen dagegen sind solche intensiv färbende Substanzen so gut wie unbekannt. Meiner Meinung nach darf man aber bei diesem Vergleich nicht ausser Acht lassen, dass wir eine grosse Menge neutraler Lösungsmittel für die organischen Farbstoffe besitzen, während dagegen für die anorganischen Stoffe derartige Lösungsmittel mit Ausnahme des Wassers bis jetzt noch nicht eingehend studirt worden sind.

Eine einzige Ausnahme in dieser Beziehung bietet die Glas-technik, und man findet, dass hier gar nicht selten eine färbende Wirkung anorganischer Stoffe zur Erscheinung gelangt, welche derjenigen der Theerfarbstoffe sehr nahe steht. Ich erinnere nur an den sogenannten Goldrubin, welcher seine intensive Farbe einem Zusatze von 10—20 mg Gold zum kg Glas verdankt. Und auch diese Farben sind, wie die Erfahrungen der Glasfabrikation beweisen, ganz ausserordentlich empfindlich, zumal gegen Erhöhungen der Temperatur.

Und dass auch die organischen Farbstoffe nur in ihren Lösungen ein so ausserordentliches Färbungsvermögen besitzen und dass ihnen dasselbe in ungelöstem Zustande abgeht, davon kann sich jeder selbst überzeugen, wenn er einestheils mit einer Lösung von Fuchsin, andertheils mit einem Gemenge von feinertheilten Fuchsin mit irgend einem Oel Färberversuche anstellt. Man muss also die Erscheinung, dass unter den anorganischen

Stoffen derartig intensiv färbende Substanzen nur in ganz verschwindender Anzahl bekannt geworden sind, auf unsere geringe Kenntniss der Lösungsmittel für diese Körper zurückführen; dagegen ist der Schluss, dass anorganische Stoffe in geeigneten Lösungsmitteln dilut vertheilt nicht ebenso lebhaftere Farbenwirkungen hervorbringen können, wie wir dies von den Theerfarbstoffen z. B. gewöhnt sind, meines Erachtens ein durchaus unrichtiger.

Bis heute noch führt man alle die leicht zerstörbaren Farbstoffe, welche man im Reiche der Mineralien in so grosser Mannigfaltigkeit beobachtet, auf organische Substanzen und zwar merkwürdigerweise auf Kohlenwasserstoffe zurück, während doch gerade in den zahlreichen Reihen der Kohlenwasserstoffe, welche die moderne organische Chemie kennt, Farbstoffe vollständig fehlen.

Wenn wir die Literatur überblicken, finden wir eine Anzahl direkter analytischer Nachweise eines Gehaltes von Kohlenstoff und Wasserstoff in gefärbten Mineralien, von welchen vor allen die Untersuchungen von WYROUBOFF und FORSTER eine weitergehende Bedeutung erlangt haben. Der erstere wies im dunkelblauen Flussspath von Wölsendorf in der Oberpfalz einen Gehalt von 0.003 % Kohlenstoff nach, welcher aus den umgebenden bituminösen Kalken stammen sollte. Diese Anschauung wird durch das Auftreten dieser Flussspathgänge im Granit und durch die Untersuchungen von LÖW, BECQUEREL und MOISSAN über das Vorhandensein von freiem Fluor in den tiefgefärbten Varietäten als durchaus unhaltbar nachgewiesen, dagegen ist auf Grund der Untersuchungen von FORSTER, welche sich auf die Färbung des Rauchquarzes beziehen, auch heute noch in allen Lehr- und Handbüchern der Mineralogie die Anschauung verbreitet, dass thatsächlich organische Stoffe die Färbung der Mineralien bedingen.

Ich möchte Ihnen daher kurz die Art der Untersuchung von FORSTER skizziren.

In einer grossen Retorte, welche mit durch Schwefelsäure gereinigtem Wasserstoff gefüllt war, wurden 4 $\frac{1}{2}$ kgr von sehr dunkel gefärbtem, gröblich zerkleinertem Rauchquarz einem starken Cokefeuer ausgesetzt. Da nach einiger Zeit die Retorte einen Sprung erhielt, musste der Prozess unterbrochen werden, bevor noch der Rauchquarz in seiner ganzen Masse entfärbt war, aber es fand sich in dem ausgezogenen Halse der Retorte ein minimaler schwarzer Beschlag und etwa $\frac{1}{2}$ gr einer empyreumatisch riechenden Flüssigkeit. Meiner Ansicht nach haben aber diese Destillationsprodukte mit der Färbung des Rauchquarzes nicht das geringste zu thun, sondern vielmehr enthielt die jedenfalls nicht geringe Menge des angewandten Wasserstoffes ebenso wie

jeder nach den gewöhnlichen Methoden hergestellte Wasserstoff, wenn er vor dem Gebrauch nur durch Schwefelsäure geleitet wurde, in ziemlich bedeutenden Mengen Kohlenwasserstoffe und Arsenwasserstoff; der Rauchquarz aber umschliesst zahlreiche Einschlüsse von Flüssigkeit, deren genaue Zusammensetzung sich unserer Kenntniss ganz entzieht. Und so möchte ich den schwarzen Beschlag als einen gewöhnlichen Arsenspiegel, die empyreumatisch riechende Flüssigkeit als ein Produkt der übrigen Beimengungen erklären.

Dass ich mich gegenüber diesen Bestimmungen so skeptisch verhalte, rührt vor Allem daher, dass die Beobachtungen in der Natur an den verschiedenartigsten Vorkommnissen von dilut gefärbten Mineralien die Gegenwart organischer Substanzen irgend welcher Art im höchsten Grade unwahrscheinlich machen; denn die Vorkommnisse gefärbter Varietäten von Quarz, Flussspath, Apatit, Beryll, ebenso wie von Zinnerz, Anatas, Rutil und anderen gehören Lagerstätten an, in welchen sonst von organischen Stoffen nicht die Spur vorhanden ist. Wir beobachten diese Mineralien in den herrlichsten Färbungen in den Gängen der Zinnerz- und Titan-Formation, in den pegmatitischen Gängen und in sonstigen Neubildungen innerhalb massiger Gesteine, machen aber stets die Beobachtung, dass dieselben dort, wo sie durch Auslaugung bituminöser oder sonst kohlenstoffhaltiger Schichten entstanden sind, stets farblos erscheinen. Und darin liegt meines Dafürhaltens der wichtigste Beweis gegen die organische Natur der Farbstoffe der Mineralien, ein Beweis, welchem viel mehr Kraft zukommt, als allen direkten analytischen Bestimmungen eines so ausserordentlich geringen Kohlenstoffgehaltes, da uns ja die Erfahrung lehrt, dass selbst bei Anwendung der äussersten Vorsichtsmassregeln ein absolutes Entfernen der Kohlenstoffverbindungen aus den Apparaten und Reagentien so gut wie unmöglich ist.

Wenn wir uns nun aber weiter nach den Ursachen der Färbung dieser Mineralien fragen, so finden wir, dass gefärbte Varietäten mit Vorliebe in Gesellschaft von Zinn-, Zirkon- und Titanverbindungen, ferner mit Cer-, Didym-, Lanthan-, mit Niob-, Tantal-, mit Beryll-haltigen Mineralien auftreten, so dass es nahe liegt, in Verbindungen dieser Elemente den Grund ihrer Färbung zu vermuthen, und man wird versucht sein, bei der Analyse nach diesen Stoffen zu forschen. Das Resultat derartiger Untersuchungen ist in den meisten Fällen ein durchaus negatives, wir können in den geringen zur Analyse verwendeten Mengen die betreffenden Elemente überhaupt nicht nachweisen. Dass dieselben aber trotzdem vorhanden sein können, beweisen einige Bestimmungen am Rauchquarz aus der Titanformation der Alpen,

welcher bei Anwendung von 15—25 gr sorgfältig gereinigter und mikroskopisch untersuchter Substanz nach dem Behandeln mit Flusssäure einen Rückstand hinterlässt, der eine deutliche Titansäurereaktion giebt. Und zwar ist die Reaktion um so kräftiger, je tiefer die Färbung des ursprünglichen Minerals war, und sie tritt nicht auf, wenn man statt des Rauchquarzes selbst noch bedeutendere Quantitäten des mit demselben zusammen vorkommenden Bergkrystalls verwendet. Dass ich eine Färbung des Rauchquarzes etwa durch eine isomorphe Beimengung von Titansäure für ausgeschlossen halte, liegt auf der Hand, da diese Verbindung an sich farblos ist, dagegen ist das von FRIEDEL und GUÉRIN dargestellte Titansesquioxyd eine sehr tiefgefärbte Verbindung, welche noch dazu dieselben eigenthümlich bräunlich-violetten Farbtöne besitzt, die den Rauchquarz und die ganze Reihe der so gleich zu erwähnenden unter analogen Verhältnissen vorkommenden Mineralien auszeichnen, und welche ausserdem sehr wenig konstant ist. Eine ganz ähnliche Farbe besitzt ferner das Zinnesquioxyd, und die Analogie einer grossen Anzahl von Verbindungen erlaubt uns ein Zirkonsesquioxyd zu vermuthen, welchem ähnliche Eigenschaften zukommen. Auf solche Verbindungen können wir die Färbung des Rauchquarzes, einzelner Vorkommnisse von Rutil, Anatas und Zinnerz zurückführen, welche durch die gleiche als nelkenbraun bezeichnete Farbe in höheren oder tieferen Tönen ausgezeichnet sind.

In den komplicirter zusammengesetzten Silikaten, wie im Granat, im Vesuvian, im Turmalin, im Pyroxen und einer ganzen Reihe anderer, beobachten wir gleichfalls ein Hand in Hand gehen dieser oft sehr intensiven Färbung mit einem Gehalt an Titan, doch können wir hier natürlich nicht entscheiden, ob es sich um eine isomorphe Beimischung eines Titansesquioxyd-haltigen Moleküls oder um dilute Färbung handelt. Jedenfalls aber ist die Färbung einer ganzen Anzahl solcher Vorkommnisse ebensowenig widerstandsfähig wie die des Rauchquarzes und weist auch analoge Nuancen auf, nur dass in diesen Silikaten das Titan stets in grösserer Menge vorhanden ist als selbst in den am tiefsten gefärbten Varietäten von Rauchquarz, wo es sich stets nur um geringste Spuren handelt.

Ganz ähnlich sind ferner die Verhältnisse bei den sogenannten pleochroitischen Höfen, welche man so häufig im Glimmer, Amphibol, Cordierit, Andalusit, Turmalin und anderen Mineralien ausschliesslich in der nächsten Umgebung von Einschlüssen Titan-, Zinn- und Zirkon-haltiger Mineralien beobachtet. Auch hier handelt es sich um eine durch Erwärmung leicht zerstörbare Färbung, bei welcher schon wegen der stetigen Verbindung mit

bestimmten Mineralien und wegen des Fehlens in der Umgebung anderer vom gleichen Krystall umschlossener Mineralien eine Färbung durch organische Substanz ganz unwahrscheinlich ist. Dazu kommt noch die äusserst geringe Wahrscheinlichkeit, welche die Ansicht für sich hat, dass in einem Schmelzflusse Eisenoxyd und organische Substanz nebeneinander vorhanden sind, ohne dass eine gegenseitige Umsetzung eintritt, ein Verhältniss, welches bei den zahlreichen Vorkommnissen von pleochroitischen Höfen im Glimmer der Granite zum Mindesten angenommen werden müsste.

Dass eine oberflächlich wenigstens sehr gleichartig erscheinende Färbung verschiedener Vorkommnisse eines und desselben Minerals nicht derselben Ursache zugeschrieben werden muss, beweist z. B. der zonare Aufbau brauner Krystalle von Zinnerz aus Lagen von nelkenbrauner und solcher von mehr röthlicher Farbe. Während die ersten beim Erwärmen sich leicht entfärben, nehmen die letzteren lebhafter rothe Töne an, und diese werden vielleicht, ebenso wie zahlreiche Vorkommnisse von Rutil, von Anatas und Brookit durch eine dilute Beimengung von Eisenoxyd gefärbt. Es wird aber im Allgemeinen die Wirkung des Eisens auf die Färbung, namentlich der Silikate, bedeutend überschätzt, und man ist durchaus wohl berechtigt, aus der tieferen oder weniger tiefen Färbung eines solchen Silikates auf die Menge einer beigemengten eisenoxydreichen Verbindung zu schliessen. Denn das reine Eisenoxydulsilikat, der Fayalit, ist an sich so gut wie farblos, und die eisenoxydreichen Silikate der Granatgruppe, z. B. der Topazolith, ebenso wie diejenigen der Nontronitgruppe weisen gleichfalls in reinem Zustande höchstens ganz lichte Färbung auf, während andertheils allerdings bei der Epidotgruppe ein gewisser Zusammenhang zwischen Intensität der Färbung und dem Eisengehalt nicht zu verkennen ist.

Die Färbung der Mineralien der Epidotgruppe unterscheidet sich aber auch von derjenigen der meisten im bisherigen betrachteten Mineralien durch ihre grosse Beständigkeit; die Färbung des Epidots wird erst mit dem Krystallmolekül selbst zerstört. Aber der naheliegende Schluss, dass solche beständige Färbungen als im Molekül begründet anzusehen wären, erweist sich gleichfalls als trügerisch, denn in der chemisch dem Epidot so nahe stehenden Reihe der Kalkgranaten finden wir in hohem Grade abwechslungsreiche, aber ebenso widerstandsfähige Färbungen vor, welche die chemische Analyse nicht in den geringsten Zusammenhang mit der Zusammensetzung des betreffenden Minerals zu bringen gestattet; lichtrothe und dunkelrothe, bräunlichrothe und chokoladebraune Varietäten des letzteren Minerals lassen nicht den geringsten chemischen Unterschied wahrnehmen, während

wiederum sehr ähnlich aussehende eine ausserordentlich verschiedene Zusammensetzung besitzen können. Es handelt sich also auch hier wohl nur um eine dilute Färbung durch fremde Substanzen, welche in geringster Menge von dem Krystall aufgenommen wurden.

Eine dilute Färbung lässt sich endlich bei einzelnen leicht zerstörbaren Silikaten durch Erwärmen künstlich hervorbringen; so werden eisenreichere Olivine, welche an sich farblos sind, durch eine Erhitzung an der Luft leicht rothbraun gefärbt, grüne Hornblenden nehmen unter denselben Umständen Farbe und Absorption der basaltischen Hornblende an, und gewisse Varietäten von sehr leicht gefärbtem Cordierit werden intensiv gefärbt und stark pleochroitisch. Noch um vieles interessanter aber ist die Erscheinung, dass eine Anzahl von Mineralien unter dem Einfluss der Kathoden-Strahlen und der Röntgen'schen X-Strahlen eine dilute Färbung erhalten, wie dies zuerst von BECQUEREL für den Flussspath nachgewiesen wurde. Durch Erwärmen entfärbte Stücke von tiefblauem Flussspath nehmen die ursprüngliche Färbung wieder an, wenn sie längere Zeit diesen Strahlen ausgesetzt werden. Und ganz analoge Resultate wurden beim Steinsalz erhalten, dessen blaue Färbung mit scheinbar grösserem Recht wegen der steten Verbindung dieser Vorkommnisse mit sonstigen organischen Stoffen, als Prototyp der Färbung eines Minerals durch organische Substanzen angesehen wurde. Durch diese Art und Weise der Wiederherstellung der Farbe dürfte der sicherste Beweis gegen die organische Natur des Farbstoffes gegeben sein.

Anschliessend an diese Betrachtungen über die Färbung der Mineralien, welche ich zunächst nur als eine Anregung zu genaueren Untersuchungen über dieses interessante Gebiet aufgefasst wissen möchte, will ich noch kurz hinweisen auf zwei Erscheinungen, die, wie ich glaube, in den meisten Fällen auf den gleichen oder doch jedenfalls sehr ähnlichen Ursachen beruhen. Es ist dies einestheils die sogenannte Phosphorescens, anderntheils die Erscheinung optischer Anomalien.

Die Phosphorescens verhält sich in vielen Fällen ganz ebenso wie die dilute Färbung, nur einzelne Varietäten bestimmter Mineralien zeigen diese Erscheinung, so dass schon dadurch klar ist, dass dieselbe nicht dem Mineral als solchem eigenthümlich ist, sondern dass sie durch Beimengungen irgend welcher Art hervorgebracht wird. Sie wird gewöhnlich durch geringe Erwärmung vollständig zerstört, kehrt aber unter dem Einfluss der Kathoden- und der X-Strahlen wieder zurück. Also sind es auch hier wieder unzweifelhaft anorganische, der Substanz des Minerals fremde Beimengungen, welche das physikalische Verhalten der

Krystalle beeinflussen, die aber stets in so geringer Menge vorhanden sind, dass wir mit unseren heutigen Mitteln nicht im Stande sind, dieselben mit Sicherheit nachzuweisen. Dass solche Beimengungen, wenn sie an sich farblos sind, dem Krystall keine auffallende Färbung ertheilen, aber trotzdem in anderer Beziehung beeinflussend auf die physikalischen Verhältnisse wirken können, glaube ich nicht besonders betonen zu müssen. Phosphorescenz und Färbung sind analogen Ursachen zuzuschreiben, können aber ganz unabhängig von einander auftreten. Und auf ganz ähnlichen Umständen beruhen in vielen, wenn nicht in den meisten Fällen die Erscheinungen der optischen Anomalie, welche man häufig in direktem Zusammenhang mit der diluten Färbung bringen kann. Wer kennt derartige Erscheinungen nicht am Amethyst, während sie am Rauchquarz, Bergkrystall zum wenigsten äusserst selten sind. Tiefgefärbte Varietäten von Flussspath zeigen die intensivste Doppelbrechung und ganz besonders klar ist das Verhältniss, welches die Mineralien der Kalkgranatreihe darbieten, welche ich aus den Serpentinien der Centralalpen zu studiren Gelegenheit hatte.

Hier fanden sich und zwar an mehreren Fundorten in gleicher Weise verschieden gefärbte Vorkommnisse von Granat unter ganz gleichbleibenden Verhältnissen auf den Klüften dieser umgewandelten Peridotite, welche theils lichtroth, theils kirschroth, theils nelkenbraun gefärbt sind. Die quantitative Untersuchung einer grossen Reihe dieser Mineralien von den verschiedenen Fundorten liess einen Zusammenhang zwischen der Färbung und der isomorphen Mischung nicht erkennen, wie dies an und für sich schon zu erwarten war, da die beiden Endglieder der Reihe der Kalkgranaten, Grossular und Topazolith, nahezu farblos sind. Aber im optischen Verhalten lässt sich eine charakteristische Gesetzmässigkeit verfolgen. Die braunen Varietäten von den verschiedensten Fundorten erweisen sich als die am stärksten doppelbrechenden, geringer ist die Doppelbrechung bei den lichtrothen, und es fehlt die optische Anomalie fast ganz den kirschrothen, welche in ihrer chemischen Zusammensetzung fast identisch mit den nelkenbraunen sind. Hier kann es sich unmöglich um eine Abhängigkeit der optischen Anomalien von der isomorphen Mischung handeln, sondern es ist vielmehr mit Sicherheit als Ursache dieser Erscheinung eine nicht isomorphe, dilute Beimischung anzunehmen, welche in feinsten Vertheilung in dem Krystall eingeschlossen die Dichtigkeitsunterschiede hervorbringt, durch welche das optisch anomale Verhalten des Minerals bedingt ist.

Diese fremden Beimengungen, welche mit der Constitution

des umschliessenden Minerals vermuthlich gar nichts zu thun haben, üben des Weiteren in vielen Fällen einen deutlichen Einfluss auf den Krystallhabitus aus. Am klarsten tritt dies am Quarz der alpinen Titanformation hervor, wo die violett gefärbten Varietäten zu lückenhaftem Wachstum neigen, die braunen durch äusserste Vollkommenheit ihrer Flächenbeschaffenheit und besonderen Flächenreichthum ausgezeichnet sind, während die farblosen Bergkrystalle eine gewisse Mittelstellung einnehmen. Ganz ähnliche Verhältnisse ergaben sich bei der künstlichen Darstellung von Krystallen von Tellursäure, welche rein stets in farblosen prismatischen Krystallen mit zahlreichen Zwillingslamellen ausgebildet ist, aus concentrirten Laugen von Chromnitrat aber in grün oder violett gefärbten, schwach pleochroitischen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus auskrystallisirt.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass ein eingehendes Studium der Umstände, unter welcher Krystalle besonders geneigt sind, solche dilut färbende Substanzen aufzunehmen, wichtige Fingerzeige für die chemische Geologie ergeben kann, und die Art des Auftretens solcher Vorkommnisse in der Natur weist auch in dieser Beziehung auf bestimmte Gesetzmässigkeiten hin. In der Titanformation der Alpen z. B. scheinen die Vorkommnisse von Rauchquarz auf die Gänge im Granit selbst beschränkt zu sein, während in den paragenetisch übereinstimmenden Gängen im Nebengestein nur farbloser Quarz auftritt.
