

# Einiges über Mineralpigmente

Von E. A. WÜLFING  
Langfuhr-Danzig

Mit einer Tafel

**Sonder - Abdruck**  
aus der Festschrift zum  
siebzigsten Geburtstage  
von Harry Rosenbusch  
gewidm. v. seinen Schülern

# Einiges über Mineralpigmente.

Von E. A. WÜLFING, Langfuhr-Danzig.

(Mit einer Tafel.)

---

Die Versuche, welche zur Ermittlung der Natur der Mineralpigmente angestellt worden sind, haben in sehr vielen Fällen zu keinen sicheren Ergebnissen geführt. Mag diese Tatsache häufig in der Kostbarkeit des Materials eine einfache Erklärung finden, sie bleibt doch auffallend bei Mineralien, die in beliebiger Menge und Reinheit sich jedem Forscher leicht darbieten. Bekannte Beispiele hierfür stellen die gefärbten Quarzvarietäten dar, deren Pigmente bald für anorganisch-, bald für organisch-chemisch gehalten worden sind, und über deren Quantitäten man ebenfalls äußerst verschiedenen Ansichten, selbst in der neusten Literatur, begegnen kann.

Bei dieser Unsicherheit unserer Kenntnisse über die Natur der Pigmente im allgemeinen hat es wohl etwas Überraschendes, wenn die Beobachter im Falle der Annahme eines organischen Farbstoffes sogar von Kohlenwasserstoffen, also von Körpern aus einem eng umgrenzten Gebiet der organisch-chemischen Welt, sprechen. Indessen wird die Vermutung nicht irre gehen, die hier eine Namensverwechslung annimmt, nach welcher die »Kohlenwasserstoffe« nur als Sammelbegriff für Farbstoffe organisch-chemischer Natur gebraucht worden sind. Aber auch abgesehen von dieser scheinbaren Spezialisierung sind die Beweise, welche für die organische

Natur etwa des Rauchquarzpigmentes angeführt werden, wenig stichhaltig. Die öligen Produkte, die bei Destillationsversuchen gewonnen wurden, und die als ein solcher Beweis betrachtet werden, können ihren Ursprung dem dilut verteilten Farbstoff nicht verdanken. Denn angenommen, der Farbstoff sei in der enormen Menge von  $\frac{1}{10}$  Prozent vorhanden, wie einige Autoren angeben, so würde jedes Farbstoffpartikelchen von einem im Durchmesser etwa zehnmal größeren Quarzkörper umgeben sein; und diese Umschließung würde sich entsprechend größer gestalten, wenn die besseren Beobachtungen, die auf viel kleinere Farbstoffmengen führen, der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Es ist also von vornherein höchst unwahrscheinlich, daß wir, durch einen in den meisten Fällen gar nicht einmal sehr hoch getriebenen Erhitzungsprozeß, dieses so außerordentlich innig umschlossene Pigment dem Rauchquarz entziehen könnten. Die Trennung wäre allenfalls denkbar, wenn mit der Erhitzung eine tiefgreifende physikalische Zerstörung der Quarzsubstanz, wie etwa eine Aufblätterung, verbunden wäre, oder wenn man annähme, der Quarz erhalte bei höherer Temperatur eine Permeabilität für gasige Produkte. Beide Voraussetzungen stützen sich aber bis jetzt auf keinerlei Beobachtungen. Diese Einwände gegen die Schlußfolgerungen aus den Destillationsversuchen werden bei den winzigen Farbstoffmengen, um die es sich überhaupt handeln kann, und bei deren unzweifelhafter diluter Verteilung, durch eine feine Pulverisierung der Quarzsubstanz kaum entkräftet.

Wenn nun auch die den Farbstoff bildende Substanz aus dem Rauchquarz — und aus vielen anderen Mineralien — durch Erhitzung nicht zu entfernen sein sollte, so ist der Farbstoff durch Temperatursteigerung dennoch zerstörbar. Ob aber hierin der Beweis für die organisch-chemische Natur zu erblicken ist, bedarf noch mancher Vorprüfungen, die sich auf das Verhalten der anorganischen Farbstoffe bei höheren Temperaturen auch in Gegenwart von Kieselsäure — um beim Rauchquarz zu bleiben — erstrecken müßten.

Meine hier mitzuteilenden Versuche sind schon vor einigen Jahren ausgeführt worden; ihre Publikation mußte wegen mannigfacher Berufs-

tätigkeit bis heute hinausgeschoben werden. Wenn infolgedessen einige Resultate ein wenig ins Hintertreffen geraten sind und nun dennoch veröffentlicht werden, so haben mich dazu manche eingeflochtenen Bemerkungen allgemeinerer Art bestimmt, die ich an Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials besser glaubte erläutern zu können.

Zunächst habe ich von neuem experimentell zu ermitteln versucht, ob die bei dem Rauchquarz durch Erhitzung bewirkte Entfärbung mit Gewichtsverlust verbunden ist, oder ob vielmehr diese Entfärbung unter Gewichtskonstanz erfolgt. Es wurde also der von J. KÖNIGSBERGER 1899 an kleinen Mengen ausgeführte Versuch in größerem Maßstab wiederholt und dabei jede Fehlerquelle, welche die Wägung beeinflussen konnte, auf das peinlichste zu vermeiden gesucht. Wägungsfehler, welche durch Temperatur- und Barometerschwankungen nur zu leicht entstehen, sind dadurch vollständig umgangen worden, daß der zu erhitzende Quarz durch einen anderen von fast gleicher Größe äquilibriert, und daß bei den Platingefäßen genau die gleiche Vorsicht beobachtet wurde. Die kleine Gewichtsdivergenz der beiden Quarze von etwa  $\frac{1}{10}$  g ließ sich durch Aluminiumgewichte, also durch Körper von gleichem Volumen wie Quarz, feststellen. Zur Vermeidung der durch kondensierten Wasserdampf entstehenden Wägungsfehler habe ich kein Quarzpulver, sondern kompakte Zylinder gewählt und dadurch die Oberflächen nicht nur bedeutend reduziert, sondern auch gleich groß gemacht. Nachdem die homogen erscheinenden Zylinder sorgfältig mit Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther gereinigt waren, erfolgte ihre Erhitzung in einem Lothar Meyerschen Luftbad und zwar, um ein Zerspringen des Quarzes zu vermeiden, äußerst langsam, so daß zur Erhitzung auf 300° und zur Abkühlung 12 bis 14 Stunden erforderlich waren. Hierbei diente jeder Quarz zu einem besonderen Erhitzungsversuch und jedesmal der andere Quarz als Tara. In beiden Versuchsreihen gelang es trotz der beobachteten Vorsicht leider nicht, die Stücke sprungfrei zu erhalten.

Die Wägungen erfolgten auf einer guten BUNGE'schen Analysenwage

von der bekannten angeblichen Genauigkeit von 0.1 mg bei 200 g Maximalbelastung. Indessen haben Vorversuche, die ich durch Monate hindurch anstellte, gezeigt, daß unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln die Präzision fünfmal höher getrieben werden kann, und daß also die jedesmaligen definitiven Gewichtsbestimmungen nur einen Fehler von  $\frac{1}{50}$  mg aufweisen. Zur Erreichung dieser Genauigkeit wurde jede einzelne unten mitgeteilte Wägung aus dreimal fünf Ausschlägen berechnet, und zwischen je fünf Ausschlägen die Wage vollständig arretiert, um die mit jeder Arretierung verbundenen kleinen Fehler in weitgehendem Maße zu beseitigen. Nach jeder Erhitzung wurde diese Operation außerdem noch 2, 3 und 4 mal zu verschiedenen Tageszeiten wiederholt, um auch die temporären Änderungen der Nullpunktlage der Wage möglichst zu eliminieren. Die Wägungen nach einer Erhitzung nahmen daher zuweilen mehrere Tage in Anspruch.

Die Versuche wurden an zwei dunkelbraunen Rauchquarzen von ausgesucht tiefer und ungefähr gleicher Färbung ausgeführt. Das etwas dunkler gefärbte Stück stammte vom Galenstock und wog 50.1461 g, das andere vom St. Gotthard wog 50.0251 g. Ihre genauere Gewichts Differenz nach den verschiedenen Erhitzungen ergibt sich aus den in der nachfolgenden Tabelle mitgeteilten Zahlen:

	Gewichtsdifferenz der beiden Quarze	
1. Beide Quarze auf 110° erhitzt	0.12103 0.12101 0.12101	0.12102
2. Nach Wiederholung der Erhitzung auf 110°	0.12105 0.12104 0.12105	0.12105
3. Nach Wiederholung der Erhitzung nur des Galenstocker Quarzes auf 110°	0.12104 0.12101	0.12102
4. Nach Wiederholung der Erhitzung nur des St. Gottharder Quarzes auf 110°	0.12104 0.12104	0.12104
		0.12103

	Gewichtsdifferenz der beiden Quarze	
5. Nach Erhitzung des Galenstocker Quarzes auf 300°. (Vollständige Entfärbung, Sprungbildung)	0.12063	} 0.12064
	0.12062	
	0.12063	
	0.12066	
6. Nach Wiederholung der Erhitzung des Galenstocker Quarzes auf 300°	0.12063	} 0.12063
	0.12062	
	0.12063	

0.12063

Die Wägungsserien 1 bis 4, die an den auf 110° erwärmten und bis dahin noch vollständig unverfärbten Stücken vorgenommen waren, führten zu der Gewichts-differenz von 0.12103 g. Nach der ersten sowie auch der zweiten Erhitzung des Galenstocker Quarzes auf 300° betrug sie, wie Wägungsserien 5 und 6 zeigen, nur 0.12063 g. Das Gewicht des 50 g schweren Galenstocker Quarzes hatte also um 0.4 mg oder um 0.0008% oder um **weniger als ein tausendstel Prozent** abgenommen. Es war vollständige Entfärbung eingetreten, aber es hatten sich auch gleichzeitig einige große Sprünge, zum Teil von 2 cm Ausdehnung, gebildet.

Die in ähnlicher Weise fortgesetzten Erhitzungen an dem St. Gottharder Stück, das bis dahin mit kleinen Aluminium-Zusatzgewichten als Tara gedient hatte, ergaben folgende Gewichts-differenzen:

	Gewichtsdifferenz der beiden Quarze	
7. Nach Erhitzung nur des St. Gottharder Quarzes auf 277°. (Teilweise Entfärbung, Sprungbildung)	0.12078	} 0.12078
	0.12080	
	0.12078	
	0.12078	
8. Nach Wiederholung der Erhitzung des St. Gottharder Quarzes auf 277°. (Entfärbung fortgeschritten)	0.12076	} 0.12077
	0.12077	
	0.12078	
	0.12076	
9. Nach Erhitzung des St. Gottharder Quarzes auf 312°. (Vollständige Entfärbung)	0.12079	} 0.12078
	0.12076	
	0.12080	
	0.12077	

0.12078  
± 0.00002

Nach Wägungsserie 7 hatte der 50 g schwere St. Gottharder Quarz 0.15 mg oder 0.0003% oder um **weniger als ein dreitausendstel Prozent** abgenommen; er war stark entfärbt worden, hatte aber ebenso wie der Galenstocker Quarz einige größere Sprünge erhalten. Erst die Erhitzungsversuche und Wägungsserien 8 und 9 haben schließlich meinen Erwartungen entsprechend gezeigt, daß die Entfärbung eines wenn auch nicht tief gefärbten Rauchquarzes unter Gewichtskonstanz erfolgen kann.

Wer nun dennoch an der entgegengesetzten Ansicht festhalten sollte, der wird schließlich auch hierfür noch Stützpunkte in den obigen Zahlen finden können. Er wird diese etwa dahin auslegen, daß der am tiefsten gefärbte Rauchquarz vom Galenstock einen größeren Gewichtsverlust erlitten habe als der etwas weniger tief gefärbte vom St. Gotthard, und daß die Gewichtskonstanz am Ende des zweiten Versuchs nur eine vermeintliche, weil innerhalb der Fehlergrenzen fallende, sei. Beide Ansichten werden aber die Tatsachen gelten lassen müssen, daß die Entfärbung eines äußerst tief gefärbten Rauchquarzes vom Galenstock unter Gewichtsverlust von  $\frac{1}{125000}$ , eines nahezu ebenso tief gefärbten Kristalls vom St. Gotthard unter Gewichtsverlust von  $\frac{1}{350000}$ , und eines noch lichtgefärbten Rauchquarzes des letzteren Fundortes unter Gewichtsverlust von höchstens  $\frac{1}{2500000}$  erfolgte, daß es sich also unter allen Umständen bei der Entfärbung nur um einen äußerst geringen Gewichtsverlust handelt. Beide Ansichten werden auch darin übereinstimmen müssen, daß an eine Isolierung des Farbstoffmaterials durch einen Destillationsprozeß nun nicht mehr zu denken ist, weil entweder die Umschließung zu innig oder die Menge viel zu gering ist.

Für die Anhänger der Ansicht von der festen Umschließung des dilut verteilten Pigmentes im Rauchquarz (und in vielen anderen Mineralien) haben die obigen Versuchsergebnisse unter den obwaltenden Verhältnissen noch in keiner Weise die Frage nach der Quantität beantwortet. Abgesehen von der Analyse, die bis dato nur ihre Unzulänglichkeit erwiesen hat, bieten

zwei Wege die Möglichkeit dar, hierüber Näheres zu erfahren. Der eine Weg setzt voraus, daß die Lichtbrechung der Farbstoffe von der ihrer Wirte erheblich verschieden ist; der andere, daß alle Farbstoffe — seien sie mineralischen Ursprungs oder irgendwelcher künstlicher Darstellung — in ihrer färbenden Kraft nicht allzuweit voneinander abweichen. Hiernach werden uns Lichtbrechungsbestimmungen und vergleichende Versuche mit Farblösungen von bekannter Konzentration als Wegweiser auf dem unbekanntem Gebiete dienen können.

Bei der Frage nach dem Einfluß eines Pigmentes auf die Lichtbrechung liegt es nahe, auch die Brechungsexponenten von dünnen Farbstofflösungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, weil man hier durch Synthese sich so außerordentlich schnell und sicher über den Farbstoffgehalt einer Lösung, selbst bei größter Verdünnung, orientieren könnte. Indessen haben meine eigenen und auch andere Versuche gezeigt, daß die hier in Betracht kommende Verdünnung in der Tat eine sehr hohe ist, und daß infolgedessen die Änderungen der Brechungsexponenten in der vierten und fünften Dezimale und noch weiter jenseits liegen müssen, Änderungen, welche bei Flüssigkeiten schon erheblich unter der Inkonzanz der Zimmertemperatur zu leiden hätten. So habe ich es denn für jetzt vorgezogen, die Untersuchung auf Mineralien zu beschränken, und zwar auf Mineralien von möglichst konstanten Zusammensetzungen, die nach unseren bisherigen Kenntnissen keinerlei Störungen durch isomorphe Beimengungen erfahren. Schon oft sind die gefärbten Varietäten des Quarzes und neuerdings auch solche des Flußspates zu solchen Untersuchungen herangezogen worden, während so tief und mannigfaltig gefärbte Diamanten, wie sie mir in lebenswürdigster Weise durch die Herren Ernst Winter und Sohn in Hamburg zur Verfügung gestellt wurden, bis jetzt noch nicht zu derartigen Messungen gedient haben.

Die Messungen an Diamant erstreckten sich über fünf südafrikanische Steine (ohne genauere Fundortsangabe), die in Brillantform geschliffen vorlagen. Man kann solche Brillanten bekanntlich ohne weitere Präparation

zur Bestimmung der Lichtbrechung nach der Minimalablenkungsmethode verwenden, wenn man die obere große achtseitige Tafel und je eine der langen, schmalen, vierseitigen Facetten, die in der Kalette unten zusammenstoßen, als Prisma benutzt. Die Steine waren als Brillanten sehr gut, als optische Präparate aber doch nicht ganz vollkommen geschliffen. Eine ganz leichte Krümmung oder Knickung auch der besten Flächen, die zwar keine Verdopplung, aber doch eine beginnende Unschärfe der Reflexbilder zur Folge hatte, veranlaßte die Unsicherheit der Messung schon in der Einheit der vierten Dezimale. Solche verhältnismäßig gute Flächen waren indessen auch nur in geringer Zahl vorhanden, so daß wiederholte Bestimmungen an verschiedenen Stellen desselben Steines nur in beschränktem Maße ausgeführt werden konnten. Alle Beobachtungen erfolgten bei 18° bis 20° C.

Die ersten beiden Steine von  $\frac{1}{2}$  und 1 Karat waren tief braun, etwa wie die Ceylonese Turmaline, gefärbt. Der dritte Stein von etwa 1 Karat zeigte tiefgelbe Färbung, der ebenso schwere vierte Stein war grün, und der fünfte  $1\frac{1}{2}$  Karat schwere Stein besaß eine herrliche Goldtopasfarbe.\* Die Ergebnisse der bei Na-Licht erfolgten Messungen sind:

	Brechungsexponenten	
1. Diamant, tiefbraun I, an drei verschiedenen Stellen gemessen	2.4173 2.4175 2.4175	} Mittelwert 2.4175 $\pm$ 0.0003
2. Diamant, tiefbraun II, an zwei verschiedenen Stellen gemessen	2.4177 2.4178	
3. Diamant, tiefgelb	2.4174	
4. Diamant, grün	2.4172	
5. Diamant, goldtopasfarbig	2.4174	

\* Ein anderer  $2\frac{1}{2}$  Karat großer, goldtopasähnlicher Brillant, der sich zu den Messungen nicht eignete, zeigte im Sonnenlicht eine äußerst starke Fluoreszenz zwischen grasgrün und hellbraunrot.

Meine früheren Messungen (T. M. P. M. Bd. 15, 1896) an vier farblosen Steinen hatten  $2.4175 \pm 0.0001$  ergeben, so daß es bei dem Vergleich dieser Zahl mit den obigen Zahlen der ersten Kolonne den Anschein hat, als ob sich die Änderung der Lichtbrechung bei den gefärbten Steinen schon in der vierten Dezimale bemerkbar mache. Indessen muß man bei einer vorsichtigen Interpretation optischer Konstanten nie die Qualität der Präparate aus dem Auge verlieren. Die letztere kann nun hier sehr wohl eine Unsicherheit von drei Einheiten der vierten Dezimale hervorrufen — die Undeutlichkeiten mancher Reflexe erstreckten sich über etwa  $\frac{1}{3}$  Bogenminute — und daher ist es viel einwandfreier, die Lichtbrechung der farbigen Diamanten so darzustellen, wie es in der obigen Tabelle durch den Mittelwert  $2.4175 \pm 0.0003$  geschehen ist. Damit ist nur gesagt, daß die Schwankungen der Lichtbrechung weniger als einige Einheiten der vierten Dezimale betragen.

Ich würde diese Messungen nicht publizieren, wenn sie mir nicht Gelegenheit gäben, von neuem auf die Wichtigkeit einer guten Präparation hinzuweisen, und wenn überhaupt Bestimmungen ähnlicher Art an gefärbten Diamanten schon vorlägen.

Genauere Messungen ließen sich an Flußspaten ausführen, weil hier die Anfertigung der Prismen in meiner Hand lag, oder ich mich vielmehr der geschickten Hand des Präparators OBERDÖRFER in Hohenheim bedienen konnte. Von jedem Vorkommen wurden mit Hilfe des Schleifdreifußes drei Prismen von beliebiger Orientierung hergestellt,\* wobei in den meisten Fällen nur vermieden wurde, die Flächen parallel zur Spaltung anzuschleifen, weil hier die Politur nicht so leicht auszuführen ist. Die Politur erfolgte auf sehr sorgfältig eben und fein matt geschliffenen dicken Glasplatten mittelst geschlämmter Zinnasche. Allerdings erreicht man bei

---

\* Mit Ausnahme des Vorkommens von Wölsendorf, von dem es mir nicht gelang mehr als ein Prisma zu finden, das auch für den durchgehenden Strahl einheitliche Bilder geliefert hätte. Die massenhaften Einschlüsse wirkten hier störend.

Berücksichtigung der noch kleineren Fehlergrenzen sind diese Abweichungen als charakteristisch anzusehen. Sie treten noch deutlicher hervor bei der violetten Varietät von Weardale, wo die Brechungsexponenten ganz erheblich, nämlich um 0.00055, also um den vierzehnfachen Betrag der Fehlergrenze, aus der Reihe herausfallen. Von diesen violetten Prismen wurde das dritte durch Erhitzung entfärbt und abermals gemessen, wobei es die gleichen Brechungsverhältnisse wie vorher zeigte. Auch hier sehen wir also, genau wie bei den ersten acht Flußspaten, keinen Einfluß der Farbe auf die Lichtbrechung. Wenn dennoch die Flußspate von Weardale höhere Lichtbrechung als die übrigen aufweisen, so können sie nicht von der gleichen Zusammensetzung sein. Ob hier dem Fluorcalcium vielleicht Chlorcalcium oder Fluorblei oder Chlorsilber oder eine sonstige Verbindung beigemischt ist, bedarf weiterer Untersuchungen. Die hier erforderlichen Analysen werden möglicherweise nicht ganz einfach ausfallen, da es sich nur um kleine Beimengungen handeln kann. Nach der bekannten Gesetzmäßigkeit über die Brechungsexponenten von Mischungen würde z. B. ein Gehalt von etwa  $\frac{1}{10}$  Prozent Chlorsilber genügen, um die starken Abweichungen bei dem violetten Weardaler Flußspat hervorzurufen.

Zur leichteren Übersicht sei auf der angehefteten Tafel eine graphische Darstellung der Brechungsexponenten aller obigen Flußspate gegeben, der auch die Resultate der Messungen einiger anderer Autoren beigelegt wurden. Die Größe der Brechungsexponenten ist durch die Länge von Streifen wiedergegeben, die eine gemeinsame Ordinatenaxe in etwa 143 Meter Entfernung links vom Bilde zum Ausgang haben. Jeder Streifen bezieht sich auf ein Vorkommen, und die vertikalen Linien an den rechten Enden entsprechen den an verschiedenen Prismen gefundenen Werten. Die liegenden Kreuze über diesen Endlinien sollen andeuten, daß die Bestimmungen nur an einem Präparat geschahen und daher relativ unsicher sind. Die Messungen von H. DUDENHAUSEN (N. J. 1904 I S. 24) und C. HLAWATSCH (Zeitschr. f. Krist. Bd. 27, 1897 S. 606) zeigen ein weniger einheitliches Gesamtbild, was

Wülfing: Einiges über Mineralpigmente.

Fundort und Farbe.

1. Schwerevald, Rothlos.
2. Schwetz, Rothlos.
3. Throl, Rothlos.
4. Spornen, Rothlos.
5. Göschensalpe, rosa.
6. Schwetz, Klasegrube.
7. Apperswald, gelblich.
8. Wölsendorf, tiefblau.
9. Wearaide, gelbbicht.
10. , grünlichblau.
11. a. , violett.
11. b. , Prisma Na. III durch  
Erythron angedicht.

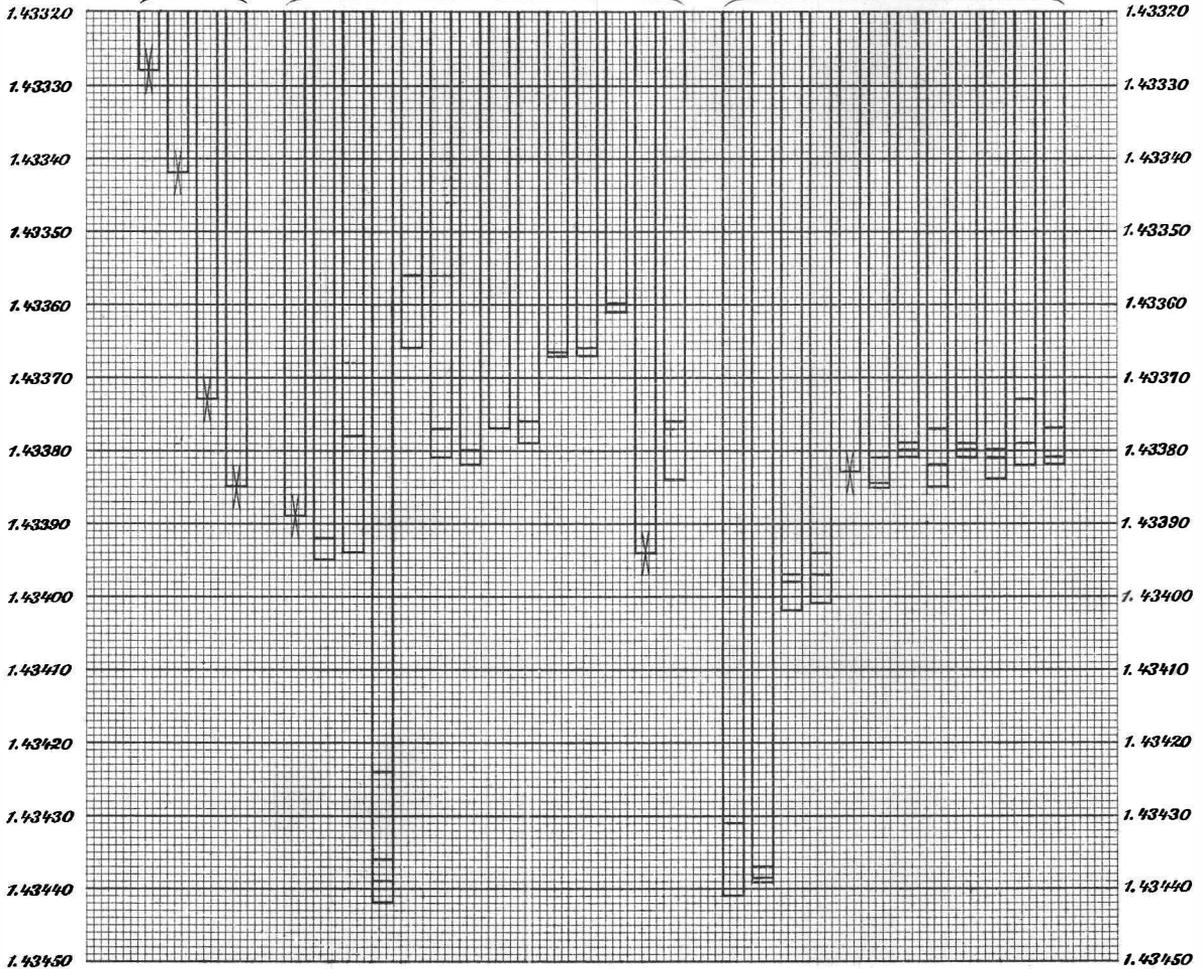
1. Pyrenäen, wasserhell.
2. Karohn Tri, rosa.
3. Gersdorf, gelb.
4. , violett.
5. Kupferberg, gelb.
6. Eihwiesendorf, gelb.
7. , blau.
8. Bärenbrunn, dunkelgrün.
9. Königsbey, hellblau.
10. Arnaberg, blau.
11. Alton-Lager, grünviolett.
12. Thibekauer Fundort, violett.
13. Wearaide, violett.
14. , intensiv violett.

Hlawatsch

Dudenhausen

Wülfing

Beobachter



Graphische Darstellung der Brechungscoefficienten des Flußspats für Na-Licht.

wohl auf mangelhafte Präparation zurückzuführen ist. Indessen tritt auch bei DUDENHAUSEN der Brechungsexponent eines grünvioletten Flußspates von Nordengland (allerdings nicht von Weardale, sondern von Alston Moor) deutlich aus der Reihe heraus, und zwar in dem gleichen Maße wie bei meinem Bilde.

An dritter Stelle habe ich eine Reihe von verschieden gefärbten Quarzen auf ihre Lichtbrechung geprüft. Die Messungen sind meistens nur an je einem Präparat ausgeführt worden, da das Material viel einwandfreier ausgewählt werden konnte, als es bei den Flußspaten möglich war, und die Präparation wegen der größeren Härte sich auch viel leichter bewerkstelligen ließ. Die Prismen wurden wieder von Präparator OBERDÖRFER mit Hilfe des Schleifdreifußes hergestellt; die Orientierungsfehler der zur c-Achse parallel liegenden brechenden Kante sind ohne Einfluß auf die Messung.

Fundort	Brechungsexponenten		Doppelbrechung
	$\omega$	$\epsilon$	$\epsilon - \omega$
1. Herkimer Co., farblos	1.54418	1.55329	0.00911
2a. Marmarosch, farblos	1.54422	1.55329	907
2b. Marmarosch, Prisma 2a erhitzt, wie die Prismen 3b und 6b	1.54420	1.55332	912
3a. Uruguay I, violett	1.54418	1.55328	910
3b. Uruguay, Prisma 3a durch Erhitzen entfärbt	1.54423	1.55334	911
3c. Uruguay II, violett	1.54419	1.55328	909
4. Schemnitz, violett	1.54418	1.55329	911
5. Nünistock, rauchgrau	1.54421	1.55331	910
6a. St. Gotthard, rauchgrau	1.54424	1.55335	911
6b. St. Gotthard, Prisma 6a durch Erhitzen entfärbt	1.54424	1.55335	911
7. Striegau, tief rauchgrau	1.54423	1.55335	912

Die Beobachtungstemperatur lag zwischen  $16^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  C. und war auch hier nicht genauer notiert worden. Für die meisten Messungen wird eine Temperatur von  $18^{\circ}$  anzunehmen sein. In der vorstehenden Tabelle sind die aus den Messungen folgenden Brechungsexponenten, bezogen auf Nalicht, zusammengestellt.

Von diesen Kristallen habe ich das Nünistocker Vorkommen Herrn Professor Dr. J. KÖNIGSBERGER in Freiburg i. B. zu verdanken und die übrigen durch die Mineralienhandlung von D. BLATZ in Heidelberg bezogen. Die Erhitzung der Prismen 2b, 3b und 6b erfolgte im Platintiegel über freier Flamme, wobei die Temperatur wohl auf  $400^{\circ}$  stieg.

Alle diese Messungen lassen sich ohne Ausnahme zu folgenden Mittelwerten mit den beigefügten Fehlergrenzen vereinigen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Brechungsexponenten von Berg-} \\ \text{kristallen, Amethysten und Rauch-} \\ \text{quarzen von sieben verschiedenen} \\ \text{Fundorten, geglüht und ungeglüht} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \omega = 1.54421 \pm 0.00003 \\ \varepsilon = 1.55331 \pm 0.00004 \\ \varepsilon - \omega = 0.00910 \pm 0.00003 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{bei} \\ \text{etwa} \\ 18^{\circ} \text{ C.} \end{array} \right\}$$

Diese Zahlen stimmen mit denen vieler anderer Autoren vollkommen überein und sie bestätigen wie bei Flußspat die Auffassung von dem verschwindenden Einfluß der Färbung auf die Lichtbrechung in viel überzeugenderer Weise als dies bei Diamant der Fall war. Es stellt sich heraus, daß farblose und mannigfaltig gefärbte Quarze von sieben verschiedenen Fundorten innerhalb der Fehlergrenzen von 3 bis 4 Einheiten der fünften Dezimale die gleiche Lichtbrechung und Doppelbrechung besitzen, und daß ferner der farblose Bergkristall durch Erhitzung auf die angegebene Temperatur ebensowenig seine Lichtbrechung ändert — was indessen wohl auch niemand anders erwartet hat — wie tief gefärbter Amethyst und Rauchquarz, obgleich letztere beide durch die Erhitzung farblos wurden. Schon 1871 hat A. FORSTER (Pogg. Ann. Bd. 143, S. 180) an einem alpinen Rauchquarz, den er durch Erhitzen entfärbte, die gleiche Beobachtung gemacht.

Will man alle diese an Diamant, Flußspat und Quarz angestellten

Messungen der Brechungsexponenten zu einem Gesamtergebn (mit Ausnahme des Vorkommens von Weardale) vereinigen, so darf man, wie ich nochmals betonen möchte, die jeweiligen Fehlergrenzen nicht unbeachtet lassen. Nicht nur um reine Einstellungs- und Ablesungsfehler — letztere soweit sie durch Schätzungen jenseits der Noniusteilungen bedingt sind — kann es sich hierbei handeln, sondern vor allem um Präparationsfehler, auf die man in mineralogischen Kreisen noch viel zu wenig Rücksicht nimmt.

Wenn die Grenzwerte der Brechungsexponenten bei allen Flußspaten (immer mit Ausnahme des Vorkommens von Weardale) und Quarzen um  $\pm 0.00004$  von den Mittelwerten sich entfernen, und wenn sich solche Abweichungen schon bei fehlerhaften Winkeln ergeben, die nur den fünften Teil der Noniusablesungen betragen, so wird man, mit Hinblick auf das benutzte Instrument, diesmal von reinen Messungsfehlern reden können und behaupten dürfen, daß die Präparationsfehler, einschließlich der Orientierungsfehler bei Quarz, verschwindend klein sind. Es ist eben allzu unwahrscheinlich, daß die etwaigen Fehler zahlreicher Präparate sich bei den Messungen zufällig aufheben sollten; das hieße sonst nichts anderes, als mit fehlerhaften Thermometern die Temperatur ebenso richtig bestimmen zu können wie mit Normalthermometern. — Wenn also nun die Grenzen bei den Konstanten des Diamants dreimal weiter auseinander liegen als die reinen Messungsfehler — die ersteren belaufen sich auf  $\pm 0.00030$ , die letzteren auf  $\pm 0.00010$  — so hat hier eine scharfe Kritik aller Fehler, also auch der Präparationsfehler, stattzufinden. Unter Berücksichtigung des letzteren Momentes hat man sich demnach wohl zu hüten, eine Reihe der Brechungsexponenten wie die folgende aufzustellen:

Diamant, braun	2.41775
braun	2.41743
rötlich	2.41740
gelb	2.41740
grün	2.41720,

um dann zu behaupten, die braunen und rötlichen Diamanten hätten eine höhere Lichtbrechung als die gelben, und diese wieder eine höhere als die grünen. — Jenseits der Fehlergrenzen dehnt sich bekanntlich das Gebiet aus, das wir nur durch glücklichen Zufall mit Erfolg betreten; auch in der Mineralogie sollte diese fundamentale Regel exakter Forschung niemals unbeachtet bleiben.

So wenig die Erhitzungsversuche Aufschluß über die vorhandenen Mengen der Pigmente geben konnten, so sicher haben die Bestimmungen der Lichtbrechung erkennen lassen, daß es sich um sehr kleine Mengen handelt, ohne indessen weiteren Aufschluß über die absoluten Quantitäten zu liefern. Um nun zu einer Vorstellung wenigstens von der Größenordnung dieser Pigmentmengen zu gelangen, mag es wohl gestattet sein, Vergleiche mit Lösungen von bekanntem Farbstoffgehalt anzustellen und dabei die Annahme zu machen, daß die Mineralpigmente sich in ihrer färbenden Kraft nicht allzusehr von bekannten Farbstoffen unterscheiden. Mit freundlicher Unterstützung meines leider so früh dahingegangenen Kollegen PAUL BEHREND habe ich noch in Hohenheim aus einer größeren Sammlung organischer Farbstoffe einige auswählen können, die sich zum Vergleich mit farbigen Flußspaten und Quarzen vortrefflich eigneten. Auch Kaliumpermanganat und chinesische Tusche gaben Lösungen bzw. Suspensionen, die sich mit Amethyst und Rauchquarz sehr gut vergleichen ließen. Es wurden verglichen:

1. Fuchsinlösungen mit rosa Flußspat von Göschenen Alp;
2. Methylgrünlösungen mit grünblauem Flußspat von Weardale;
3. Methylviolettlösungen mit Amethyst von Uruguay;
4. Kaliumpermanganatlösungen mit Amethyst von Uruguay;
5. Lösungen oder Suspensionen von chinesischer Tusche mit Rauchquarz von Striegau.

Die Herstellung der ersten drei Lösungen geschah durch Auflösung von 0.1 g, die der vierten Lösung durch Auflösung von 1 g Substanz in

1 l Wasser, worauf dann kleinere, abgemessene Teile dieser Urlösungen zu weiteren Verdünnungen dienen. Bei Tusche wurden verschiedene Proben sogenannter flüssiger oder unverwaschbarer chinesischer Tusche auf ihren Trockenrückstand bestimmt, und diese Rückstände auf einen andern zur Herstellung der Urlösung dienenden Teil umgerechnet. Macht man, wie gesagt, die Annahme, daß die fraglichen Mineralpigmente ebenso stark färben wie die Farbstoffe der verglichenen Lösungen, so kann von jenen Pigmenten nicht mehr vorhanden sein, als im folgenden, auf ein Kilogramm Mineral umgerechnet, angegeben ist. Es enthält

- 1 kg rosa Flußspat von Göschenen Alp 1 mg Pigment vergleichbar dem Fuchsin,
- 1 kg grünblauer Flußspat von Weardale 3 mg Pigment vergleichbar dem Methylgrün,
- 1 kg Amethyst von Uruguay 3 mg Pigment vergleichbar dem Methylviolett,
- 1 kg Amethyst von Uruguay 15 mg Pigment vergleichbar dem Kaliumpermanganat,
- 1 kg Rauchquarz von Striegau 15 mg Pigment vergleichbar dem kohligen Rückstand der Tusche.\*

So lange man keine zwingenden Gründe zu der Annahme hat, daß in den Mineralpigmenten wesentlich schwächer färbende Stoffe vorliegen als in den verglichenen Farbstoffen, daß also zur Erzeugung der vorhandenen Farbentöne wesentlich größere Mengen an Pigment erforderlich sind als bei den obigen Lösungen, so lange wird man an eine Isolierung der Pigmente nicht denken können und die dahin zielenden kühnen Versuche mit einigem Zweifel betrachten müssen. Wollte man aber in den Pigmenten wesentlich schwächer färbende Stoffe erkennen, so würde dies, auf Grund der obigen Resultate über die Lichtbrechung, nur unter der weiteren höchst unwahr-

---

\* Zum Vergleich sei angeführt, daß 1 kg Goldrubinglas 10 bis 20 mg Gold enthalten soll.

scheinlichen Annahme geschehen können, daß diese Farbstoffe in jedem einzelnen Fall die gleiche Lichtbrechung besäßen wie ihre Wirte.

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind insofern im wesentlichen negativer Natur, als daraus hervorgeht, daß unsere vermeintlichen Kenntnisse über die Mineralpigmente sich auf durchaus unsicherem Boden bewegen. — Indessen hat sich für die optische Diagnose das wichtige Resultat ergeben, daß die Pigmente keinen nennenswerten Einfluß auf die Lichtbrechung ausüben, woraus wir schließen dürfen, daß eine merkliche Änderung der Brechungsexponenten auch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung, die weit über die durch Pigmente bedingten substanziellen Änderungen hinausgeht, zur Ursache hat, daß wir also an dem hohen diagnostischen Wert der Lichtbrechung unverändert festhalten müssen.

### Anhang.

Winkelbelege zu den Brechungsexponenten. Die Messungen geschahen mittelst eines WEBSKY-FUESS'schen Goniometers Modell II, dessen Nonius bekanntlich halbe Minuten abzulesen und bei einiger Übung 0.2' zu schätzen erlaubt. Die angewandte Fernrohrvergrößerung war fünffach oder zehnfach. Jeder Winkel wurde mindestens dreimal gemessen. Wiederholungen solcher Messungsserien an intakt gebliebenen — also inzwischen keinem Glühprozeß unterworfenen oder durch teilweise Ablendung veränderten — Prismen haben in ihren Mittelwerten nie eine größere Abweichung als 0.1' bei dem brechenden Winkel ( $\alpha$ ) und 0.2' bei dem Winkel der doppelten Minimalablenkung ( $2\delta$ ) ergeben. Die Prismen hatten bei Flußspat und Quarz eine Ausdehnung von 2 bis 8 mm.

#### Diamant von Süd-Afrika.

	1. Tiefbrauner Brillant von 1/2 Karat			2. Tiefbrauner Brillant von 1 Karat		3. Tief- gelber Brillant von 1 Karat	4. Grüner Brillant von 1 Karat	5. Topas- farbiger Brillant v. 1 1/2 Kar.
	1. Stelle	2. Stelle	3. Stelle	1. Stelle	2. Stelle	v. 1 Karat	1 Karat	v. 1 1/2 Kar.
$\alpha$	42° 26.8'	39° 40.4'	47° 47.9'	42° 16.0'	42° 29.4'	38° 3.0'	40° 13.3'	44° 41.9'
$2\delta$	159° 19.3'	141° 7.9'	217° 48.8'	158° 4.9'	159° 43.4'	131° 54.2'	144° 24.4'	177° 51.0'

#### Flußspat.

	1. Schwarzwald, farblos.			2. Schweiz, farblos.			3. Tirol, farblos.		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
$\alpha$	60° 25.5'	65° 3.7'	62° 36.9'	57° 54.7'	64° 44.9'	63° 28.0'	58° 53.3'	66° 55.6'	67° 15.0'
$2\delta$	63° 51.5'	71° 39.9'	67° 25.6'	60° 0.3'	71° 6.1'	68° 52.1'	61° 29.0'	75° 7.0'	75° 44.5'

## Flußspat.

4. Spanien, farblos.			5. Göschenen Alp, rosa.			6. Schweiz, blaßgrün.			
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
α	65° 10.9'	57° 43.2'	66° 21.3'	64° 15.0'	51° 15.6'	67° 51.2'	52° 38.1'	66° 26.6'	67° 49.5'
2δ	71° 52.6'	59° 43.9'	74° 2.2'	70° 13.0'	50° 48.4'	76° 55.2'	52° 36.4'	74° 12.0'	76° 51.3'
7. Appenzell, grün.			8. Wölsendorf, tiefblau.			9. Weardale, gelblich.			
	I	II	III	I			I	II	III
α	66° 18.4'	63° 37.8'	65° 55.3'	58° 52.2'			63° 51.2'	62° 59.7'	62° 55.8'
2δ	73° 56.8'	69° 9.3'	73° 14.3'	61° 27.6'			69° 33.4'	68° 5.5'	67° 59.4'
10. Weardale, grünblau.			11a. Weardale, violett.			11b. Weardale, violett.			
	I	II	III	I	II	III	Prisma 11a III durch Er- hitzen entfärbt und zer- splittert.	III	III
α	64° 24.7'	63° 33.3'	64° 37.0'	67° 50.8'	66° 29.8'	66° 53.7'	1. Splitter	2. Splitter	
2δ	70° 32.7'	69° 3.0'	70° 54.6'	77° 1.0'	74° 25.2'	75° 10.5'	66° 53.9'	66° 53.7'	
							75° 9.9'	75° 10.8'	

## Quarz.

		1. Herkimer Co., farblos	2a. Marmarosch, farblos	2b. Marmarosch, Prisma 2a so stark erhitzt wie 3b u. 6b	3a. Uruguay, violett
2δ	α	60° 0.4'	60° 7.8'	60° 7.7'	60° 1.7'
	ω	82° 11.0'	82° 27.8'	82° 27.3'	82° 13.9'
	ε	83° 50.0'	84° 6.8'	84° 6.9'	83° 52.8'
		3b. Uruguay, Prisma 3a durch Erhitzen entfärbt	3c. Uruguay, violett	4. Schemnitz, violett	5. Nünistock, rauchgrau
2δ	α	60° 1.6'	60° 2.4'	59° 56.2'	60° 11.6'
	ω	82° 14.2'	82° 15.5'	82° 1.7'	82° 36.1'
	ε	83° 53.2'	83° 54.4'	83° 40.4'	84° 15.7'
		6a. St. Gotthard, rauchgrau	6b. St. Gotthard, Prisma 6a durch Erhitzen entfärbt	7. Striegau, tiefrauchgrau	
2δ	α	59° 57.3'	59° 57.1'	59° 59.1'	
	ω	82° 4.8'	82° 4.3'	82° 8.6'	
	ε	83° 48.6'	83° 43.1'	83° 47.7'	

Langfuhr-Danzig, Dezember 1905.