

Mineralogische und minerogenetische Beobachtungen.

Von

F. Cornu in Leoben.

Mit 4 Textfiguren.

1. Synthese des Huantajayits.

Literatur.

1. DOMEYKO, Min. Chil. 5. App. 1876.
2. RAIMONDI, Minéraux de Pérou. 1878. p. 64.
3. DANA, System of Mineralogy. 6. Aufl. 1892. p. 156.
4. RETGERS, Zeitschr. f. phys. Chemie. 15. 1894. p. 539.
5. GOSSNER, Untersuchungen polymorpher Körper. Zeitschr. f. Krist. 38. 1904. p. 133.
6. GROTH, Chemische Kristallographie. Erster Teil. 1906. p. 175.

Das Vorkommen natürlicher Mischkristalle von Chlorsilber und Chlornatrium ist zuerst von DOMEYKO und RAIMONDI angegeben worden; der letztere Autor gab dem Mineral nach dem Fundorte den Namen Huantajayit. Es fand sich in kleinen wasserhellen Hexaedern und in Form dünner Rinden auf einem ockerigen Gestein in paragenetischer Verknüpfung mit Kerargyrit und Embolit in einem Kalkspatgang auf der Mine San Simon bei Huantajaya (Staat Tarapaca) in Peru. Von den einheimischen Bergleuten hat das Mineral den Namen Lechedor, milchgebend, erhalten, da es bei der Auflösung in Wasser dieses infolge der Abscheidung eines AgCl-Niederschlags milchig trübt.

In seinen physikalischen Eigenschaften ist es dem Steinsalz sehr ähnlich, es besitzt die gleiche Härte und weist wie

dieses eine höchst vollkommene Spaltbarkeit nach dem Hexaeder auf. Die Substanz ist im Gegensatz zum Chlorsilber lichtbeständig.

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Brechungsindex liegt nicht vor; desgleichen wird nichts über etwa vorhandene optische Anomalien erwähnt.

Nach den Analysen enthält das Mineral 3—11 % Chlorsilber.

DANA scheint die Spezies für etwas zweifelhaft gehalten zu haben; er führt den Huantajayit als silberhaltige Varietät von Steinsalz auf, bemerkt aber dazu ausdrücklich: „falls homogen“.

Die Isomorphie des Chlornatriums mit dem Chlorsilber ist in neuerer Zeit durch die Untersuchungen von GOSSNER, auf die im weiteren näher eingegangen werden soll, außer Zweifel gestellt, doch hat das von GOSSNER dargestellte Produkt eine andere Zusammensetzung wie der Huantajayit, es enthält nämlich 92,21—94,01 % Ag Cl.

Vor GOSSNER hat bereits RETGERS die Existenz von Chlorsilber-Chlornatriummischkristallen erwähnt.

Eine Substanz, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit dem Naturprodukt völlig übereinstimmen dürfte, erhielt ich in nachstehender Weise.

Ein frisch gefällter und gut ausgewaschener Niederschlag von AgCl wurde bei Zimmertemperatur in eine gesättigte, stark ammoniakalische Chlornatriumlösung eingetragen, so daß die Lösung in bezug auf das Chlorsilber nicht völlig gesättigt war.

Diese Lösung wurde in enghalsigen Kolben in einem dunkeln Raum mehrere Wochen hindurch der Verdunstung überlassen. Nach dem Entweichen eines Teils des Ammoniaks schieden sich zunächst an den Wänden der Gefäße Kriställchen von Chlorsilber von über 1 mm Länge ab, die oktaedrischen Typus besaßen, aber auch von Hexaederflächen begrenzt waren¹.

U. d. M. ließen sie eine schwache anomale Doppelbrechung, mit Sektorenteilung verbunden, erkennen. Die Sektoren zeigten ihre Auslöschung parallel und senkrecht zu

¹ Vergl. GROTH, Chemische Kristallographie. Erster Teil. p. 200.

den Kanten des Würfels; die Schwingungsrichtung α verläuft dabei senkrecht zu den Hexaederkanten. Im Gegensatz zu den von GOSSNER beim Abkühlen einer gesättigten ammoniakalischen Chlorsilber-Chlornatriumlösung auf 5° erhaltenen silberreichen, spröden, nach (100) spaltbaren Mischkristallen zeigten die von mir dargestellten Kriställchen die typische Eigenschaft des Chlorsilbers, die Plastizität. Bemerkenswert erscheint übrigens, daß auch GOSSNER an einigen Kristallen optische Anomalien „allein ohne bestimmte Gesetzmäßigkeit“ beobachtete.

Beim weiteren Verdunstenlassen der Lösung schieden sich nun bis 3 mm große silberarme Mischkristalle von Chlornatrium und Chlorsilber aus, die außer dem Würfel noch oktaedrische Abstumpfungen erkennen ließen. Diese Kristalle waren durch Flüssigkeitseinschlüsse meist trübe und daher von weißer Farbe und unterschieden sich von Steinsalzkristallen durch einen weit höheren Glanz. Die späterhin ausgefallenen Kristalle waren nur mehr vom Würfel begrenzt. Die Analyse, welche von meinem Freunde, Herrn R. GÖRGEY in Wien, im chemischen Laboratorium des Herrn Hofrat LUDWIG vorgenommen wurde¹, ergab folgende Werte:

| | |
|-----------------------------|--------|
| Ag Cl | 2,39 |
| Na Cl (Differenz) | 97,61 |
| | 100,00 |

Im parallelen polarisierten Licht erwiesen sich die Kriställchen ziemlich stark doppelbrechend und zeigten Felderteilung. Jeder Kristall setzt sich aus sechs doppelbrechenden Pyramiden zusammen, bei denen die Schwingungsrichtung α mit den Normalen der Hexaederflächen zusammenfällt.

Von einer Bestimmung des spezifischen Gewichtes mußte wegen ihrer Inhomogenität durch die Mutterlaugeneinschlüsse abgesehen werden.

Bei der Auflösung der Substanz in Wasser bildet sich, wie bei dem natürlichen Vorkommen, sofort ein reichlicher milchiger Niederschlag von Chlorsilber. V. d. L. erhält man beim Zusammenschmelzen mit Soda ein Silberkorn. Das Produkt war im Gegensatz zum Chlorsilber durchaus lichtbeständig wie das natürliche Vorkommen.

¹ Angewandte Substanzmenge 0,9919 g; daraus bestimmt Ag 0,0193 g.

Über die Darstellung von Chlorsilber-Chlornatrium-Mischkristallen aus dem Schmelzfluß fand ich keine Angaben in der Literatur vor; doch gelingt dieselbe sehr leicht. Ich brachte in einem Porzellantiegel Chlorsilber durch die Hitze der Bunsenflamme zum Schmelzen und trug in die Schmelze Chlornatriumpulver ein. Das erhaltene Produkt stellt eine sehr spröde kristallinische Masse dar, die sich u. d. M. ziemlich homogen erweist. Bei Zusatz von viel Chlorsilber erhält man ein Produkt, das wenig lichtbeständig ist und bei der Auflösung in Wasser einen schwammigen Rückstand von Chlorsilber hinterläßt; das bei nur sehr geringem Zusatz von Silberchlorid dargestellte Material verhält sich bei der Auflösung in Wasser analog dem künstlichen (und natürlichen) Huantajayit: es entsteht ein käsiger Niederschlag von Chlorsilber. Auffallend erscheint, daß die aus dem Schmelzfluß dargestellten Mischkristalle u. d. M. nur wenig von optischen Anomalien erkennen lassen: nur einige Kristalle und diese wiederum bloß stellenweise zeigen Spuren von Doppelbrechung.

Anhangsweise mag noch über interessante anomale Chlornatriumkristalle berichtet werden, die ich bei einer Modifizierung des ersten Darstellungsversuches erhielt, ferner über eine regelmäßige Verwachsung von Chlorsilber und Steinsalz.

Wenn man die in der erwähnten Weise dargestellte Lösung einer raschen Verdunstung, etwa in flachen Schalen, überläßt, so scheiden sich nach der Auskristallisation des Chlorsilbers, die zugleich mit der Verflüchtigung des Ammoniaks beendet ist, bloß vom Würfel begrenzte Steinsalzkristalle aus, die sich analog dem künstlichen Huantajayit, gleichfalls recht stark doppelbrechend verhalten, trotzdem ihr Silbergehalt ein äußerst geringer ist, wie aus ihrer vollkommen wasserklaren Auflösung erhellt.

Alle diese Steinsalzkristalle waren ziemlich trübe und zeigten insbesondere die zuerst von OCHSENIUS¹ beschriebene orientierte Trübung an den Grenzen der Sektoren in ausgezeichneter Weise.

Im Orthoskop erwiesen sich die getrübten Partien doppelbrechend, die wasserhellen isotrop; die Orientierung der

¹ OCHSENIUS, Verschiedene Grade von Durchsichtigkeit an einzelnen Chlornatriumkristallen. Zeitschr. f. Krist. 28. 1897. p. 305.

Doppelbrechung war die gleiche wie beim Huantajayit (vergl. Fig. 1).

An manchen Individuen wurde auch ein Wechsel doppelbrechender und isotroper Schichten beobachtet und auch hier erschienen die doppelbrechenden Schichten im durchfallenden Licht trübe, die isotropen wasserklar, schließlich müssen noch

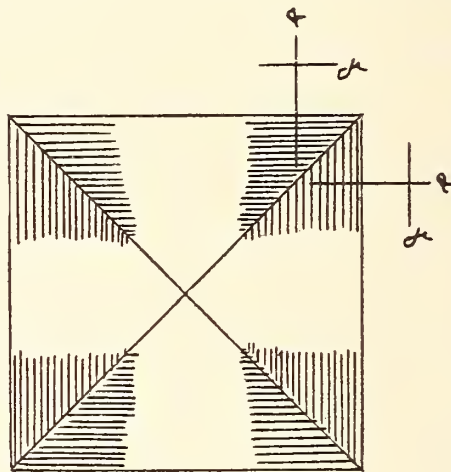


Fig. 1.

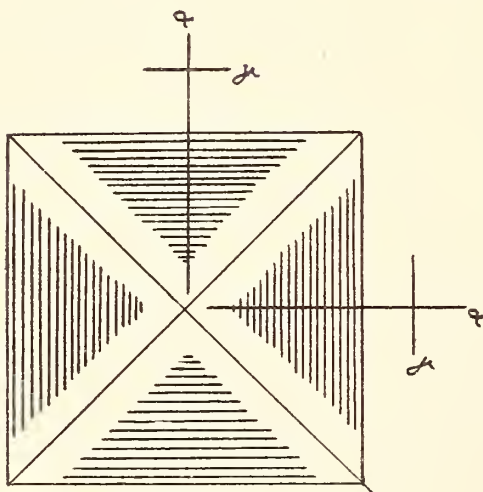


Fig. 2.

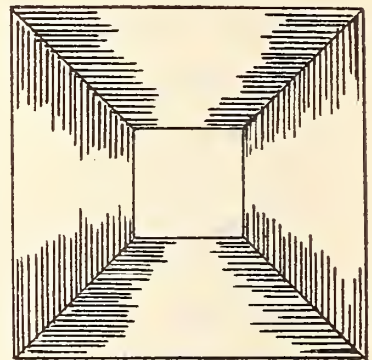


Fig. 3.

doppelbrechende Kristalle erwähnt werden, die durchsichtige isotrope Kerne besaßen (vergl. Fig. 2 u. 3).

Über optische Anomalien an Steinsalzkristallen lagen bisher Beobachtungen von BEN SAUDE¹ und BRAUNS² vor.

¹ A BEN SAUDE, Über doppelbrechende Steinsalzkristalle. Dies. Jahrb. 1883. I. 165—167. Derselbe, Bull. d. la soc. min. de Fr. 6. p. 260.

² R. BRAUNS, Einige Beobachtungen und Bemerkungen zur Beurteilung optisch anomaler Kristalle. Dies. Jahrb. 1885. I. 96—118. Derselbe, Die optischen Anomalien der Kristalle. Leipzig 1891.

Nach BEN SAUDE, der anomale Kristalle zuerst bei der Auskristallisation einer Lösung Staßfurter Steinsalzes erhalten hatte, bekommt man solche, wenn die Kristallisation durch Temperaturänderung beschleunigt wird, durch Eintragen einer gelatinösen Substanz in die Auflösung oder durch Verminderung der Löslichkeit durch Alkohol.

Die trüben Kristalle erweisen sich am stärksten doppelbrechend. Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß auch bei den von mir untersuchten Kristallen, da sie nur in ihren trüben Anteilen doppelbrechend erscheinen, das Vorhandensein von Einschlüssen (Chlorsilberflocken?) die Doppelbrechung bewirkt.

BRAUNS, der BEN SAUDE's Beobachtungen nicht ganz zustimmt, hat anomale Doppelbrechung an Mischkristallen von Chlornatrium und Bromkalium beobachtet¹.

Da ich nicht über ein hinreichendes Material der anomalen Steinsalzkristalle verfüge, muß ich die Frage nach der Ursache der Doppelbrechung hier offen lassen.

Bei einem der in flachen Schalen angestellten Versuche hatte ich vergessen, die ausgeschiedenen Chlorsilberkristalle zu entfernen und die Lösung war völlig eingetrocknet. Bei der Durchsicht des Rückstandes u. d. M. entdeckte ich zu meiner Freude eine Anzahl von Chlornatriumkriställchen, in denen kleine Chlorsilberoktaeder und Würfel eingewachsen waren. Die Hexaederflächen des Steinsalzes waren denen des Chlorsilbers vollkommen parallel; es liegt also sicher eine regelmäßige Verwachsung der beiden Minerale vor, wie sie bereits O. LEHMANN² beobachtet und abgebildet hat.

Als ich versuchte, Chlorsilber aus ammoniakalischer Chlornatriumlösung auf Steinsalzspaltstücken auskristallisieren zu lassen, erhielt ich jedoch keine regelmäßigen Verwachsungen, die Chlorsilberkriställchen waren dem Steinsalz in regelloser Verteilung aufgewachsen.

¹ GOSSNER (l. c. p. 125) bezweifelt, daß BRAUNS wirkliche Mischkristalle vor sich gehabt hat.

² O. LEHMANN, Über das Wachstum der Kristalle. Zeitschr. f. Krist. 1. 1877. p. 492.

Anhang: Beobachtungen am natürlichen Huantajayit.

Herr Prof. Dr. F. BERWERTH, Direktor der mineralogisch-petrographischen Abteilung am k. k. Hofmuseum in Wien, hatte die große Liebenswürdigkeit, mir eine Probe von Huantajayit zur Untersuchung zu überlassen, wofür ich ihm auch hier den ergebensten Dank ausspreche.

Es liegt ein etwa 4 mm dickes Fragment einer Platte von parallelfaseriger Zusammensetzung vor, von rötlicher Farbe: diese ist, wie man u. d. M. erkennen kann, durch Eisenoxyd bedingt. Splitter erwiesen sich dem parallelen polarisierten Licht gegenüber zumeist einfachbrechend, doch zeigten sich an einigen Individuen deutliche Spuren von Doppelbrechung.

Beim Auflösen auf einem Objektträger schied sich in reichlicher Menge ein Chlorsilberniederschlag ab und die Lösung lieferte nach dem Eintrocknen vollkommen isotrope Hexaederchen, die sämtlich oktaedrische Abstumpfungen tragen. Aus dem Umstand, daß sich beim Wiederauflösen dieser Kristalle abermals Chlorsilber, wenn schon in geringer Menge, abschied, muß geschlossen werden, daß auch hier noch Mischkristalle vorliegen.

Beim Verdunstenlassen einer ammoniakalischen Lösung des Minerals schieden sich außer bloß von (100) begrenzten Chlorsilberkristallen an Ag Cl arme Mischkristalle aus, isotrop und bloß vom Hexaeder begrenzt.

Über das Verhalten des natürlichen und künstlichen Huantajayits bei der Färbung in Alkalimetalldampf wird in No. 4 dieser Beobachtungen (Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes) berichtet.

2. Neubildung von Magnetkies auf einer Kohlenhalde.

Durch Herrn Hofrat HÖFER wurde mir eine interessante Kiesneubildung freundlichst zur Untersuchung überlassen, die er von Herrn Berginspektor EDMUND VON BANASTON in Kutterschitz zugesandt erhalten hatte.

Es liegt ein ca. 20 cm langes gekrümmtes Fragment einer Fängerschiene vor, das von einer 1,5 cm dicken Kies-schicht futteralartig umhüllt wird (vergl. Fig. 4). Über die Herkunft des Stückes berichtet das beiliegende Begleitschreiben

wie folgt: „Ein durch 3 Jahre in einer brennenden Kohlenhalde gelegenes Stück. Das Kiesgerüst hat sich offenbar aus den von der Halde aufsteigenden Schwefeldämpfen unter Entnahme von Fe aus der Schiene gebildet. Gefunden beim Wegräumen einer Halde beim Amalia III-Schacht im Sommer 1902 bei Bilin.“

Der die Fängerschiene umhüllende Kies zeigt blätterig-strahlige Zusammensetzung, ist auf frischem Bruche bronzefarben und läuft bald mit tombakbrauner Farbe an. Er enthält viele eingebackene Körner von Quarz und Kohlenasche. Auf dem in dem Kiesfutteral befindlichen Rest der Fängerschiene bildet der Kies auch dünntafelige Blättchen, die keinerlei kristallographisch bestimmbare Umrisse aufweisen.

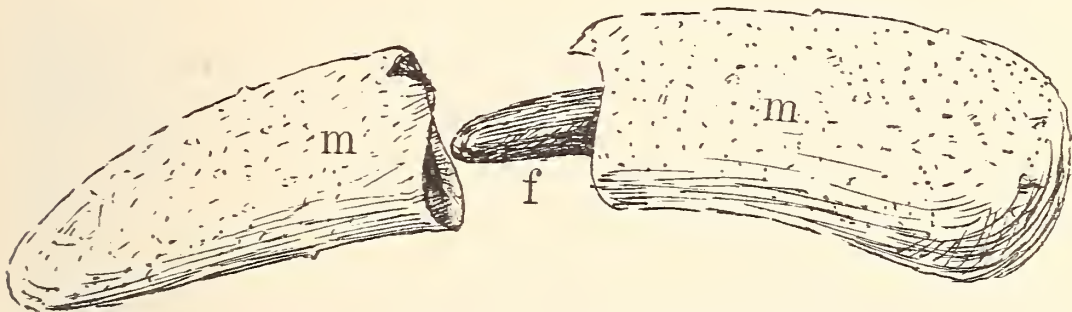


Fig. 4. Magnetkies (*m*), futteralartig ein Stück einer Fängerschiene (*f*) umhüllend. Ca. $\frac{1}{3}$ der natürl. Größe.

Der Strich des Kiesminerals ist graulichschwarz, die Härte beträgt 4; das spez. Gew. 4,5; das Pulver wird vom Magneten angezogen. V. d. L. auf Kohle schmilzt die Substanz zu einem dunklen stark magnetischen Korn, im Kölbchen bleibt sie unverändert; beim Glühen im offenen Rohr macht sich ein Geruch nach SO_2 bemerkbar.

In HCl löst sich das Pulver unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von H_2S vollkommen auf.

Nach allen diesen Reaktionen liegt einfach Schwefel-eisen vor.

Um zu entscheiden, ob ein dem künstlichen durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen erhaltenen Schwefel-eisen analoges Produkt oder Magnetkies vorliegt, wurde nach der Angabe von ST. MEUNIER¹ ein Fragment in CuSO_4 -Lösung

¹ Zit. nach NAUMANN-ZIRKEL, Elemente der Mineralogie. 14. Aufl. p. 426.

gebracht. Es trat keine Fällung des Cu ein, wie dies beim Magnetkies nach MEUNIER der Fall ist.

Dem natürlichen Bildungsprozeß, dem das beschriebene Kiesgerüst seine Entstehung verdankt, ist das von C. LORENTZ¹ angewandte synthetische Verfahren vergleichbar, der durch Überleiten von H₂S über rotglühendes Eisen ein Produkt von der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften des Troilit erhalten hat.

3. Eine neue Synthese des Covellin.

Literatur.

- A. KNOP, dies. Jahrb. 1861. p. 533.
 — Zeitschr. ges. Naturw. 17. p. 47. Darstellung durch Behandlung von Cu₂S mit HCl, H₂SO₄, CH₃.COOH oder NH₄(OH).
 DAUBRÉE, Formation contemporaine de diverses espèces minérales cristallisées de Bourbonne-les-Bains 1876. Covellin auf Kupferglanz als Produkt der Einwirkung der sulfathaltigen Therme auf Bronzegegenstände.
 HITTORF in GMELIN-KRAUT, Anorganische Chemie. 1875. 3. p. 619. Darstellung durch Erhitzen von Cu₂S mit Schwefel unter den Siedepunkt des letzteren.
 HOCHSTETTER, Sitzungsber. der Wiener Akad. 1879. 79. p. 122. Bildung durch Reaktion von Bronze, Gips und faulender organischer Substanz.
 C. DOELTER, GROTH's Zeitschr. f. Krist. 11. p. 34. Darstellung durch Behandlung von Malachit mit H₂S bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr.
 E. WEINSCHENK, GROTH's Zeitschr. f. Krist. 17. p. 495. Darstellung aus Kupferoxydlösung in einer H₂S-Atmosphäre bei hohem Druck.

Wie aus den mitgeteilten Literaturzitateen erhellt, ist der Covellin bereits mehrmals und zwar sowohl auf trockenem als auf nassem Wege dargestellt worden. Die nachstehend erwähnte Darstellungsmethode unterscheidet sich von den früheren dadurch, daß sie sich bereits bei niederen Temperaturen, nämlich schon bei Zimmertemperatur, anwenden läßt und mir hierdurch wenigstens in dieser Beziehung der natürlichen Bildungsweise dieses Minerals, das stets als eine Bildung der oberen Teufen aufzutreten pflegt, näher zu kommen scheint.

Meine Art der Darstellung steht der von DOELTER ausgeführten Synthese wohl am nächsten, doch wurde an Stelle

¹ C. LORENTZ, Berichte der deutsch. chem. Ges. 1891. 1. p. 1506.

des Schwefelwasserstoffs eine Lösung von Schwefelammonium verwendet, welches Reagens viel heftiger auf den Malachit einzuwirken scheint als der Schwefelwasserstoff.

Die Gewinnung des Analysenmaterials geschah an Pulver in der nachstehend beschriebenen Weise, doch lassen sich auch Kristalle des Minerals verwenden, aus denen auf diese Weise künstliche Pseudomorphosen von Covellin nach Malachit erzeugt werden können.

Reines Malachitpulver von Nischne Tagilsk in Sibirien wurde in einem Becherglase mit Schwefelammoniumlösung, die durch Bildung von Polysulfiden bereits eine tiefgelbe Färbung angenommen hatte, behandelt. Sofort bei dem Zusammenbringen der beiden Substanzen trat eine dunkle Färbung des Malachits ein, die sich schließlich dem ganzen Pulver mitteilte. Die Reaktion war von einer starken positiven Wärmetönung begleitet. Das Becherglas wurde nun durch mehrere Wochen bei Zimmertemperatur bis zum Eintrocknen der Flüssigkeit stehen gelassen, und nur von Zeit zu Zeit umgerührt, wobei sich alles vorhandene Malachitpulver in die tiefblauschwarz gefärbte Substanz umgewandelt hatte.

Das erhaltene Produkt wurde zunächst mittelst Schwefelkohlenstoff von dem beigemenkten Schwefel befreit und hierauf gewaschen. Hierbei wurde bereits an der deutlich blauen Färbung des Waschwassers erkannt, daß eine Oxydation der „dem erdigen Kupferindig“ ganz gleichstehenden Substanz zu Kupfersulfat eingetreten war. Diese Oxydation nahm beim Trocknen der Substanz ihren Fortgang und erklärt den Abgang von 9% bei der Analyse der auf Rechnung des Sauerstoffs des gebildeten Kupfersulfats gebracht werden muß. Die von Fräulein GRETE BECKE, der ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank abstatten möchte, freundlichst ausgeführte Analyse der Substanz ergab die folgenden Zahlen:

| | |
|----------------------------|-------|
| S | 28,18 |
| Cu | 57,08 |
| H ₂ O | 4,95 |
| | <hr/> |
| | 90,21 |

Berechnet man die Zahlen für Kupfer und Schwefel auf 100, so erhält man die Werte

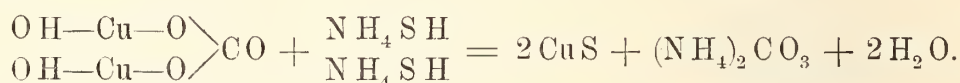
| | |
|--------------|--------|
| S | 33,05 |
| Cu | 66,95 |
| | 100,00 |

welche mit den theoretischen Werten

| | |
|--------------|--------|
| S | 33,05 |
| Cu | 66,44 |
| | 100,00 |

gewiß sehr gut übereinstimmen.

Die Umwandlung des Malachits durch Schwefelammonium in Covellin läßt sich vielleicht durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Wegen der auffallend leicht vorsichgehenden Umwandlung des dargestellten Sulfides in Kupfersulfat bei Luftzutritt wurde natürlicher Covellin (von Leogang) in feingepulvertem Zustand mehrere Tage hindurch mit destilliertem Wasser behandelt. Nach kurzer Zeit ließ sich in dem abgegossenen Wasser ein Gehalt an Cu und H_2SO_4 nachweisen, was beweist, daß auch das natürliche Kupfersulfid eine leichte Angreifbarkeit besitzt, die bei dem künstlich dargestellten frischen Produkt durch dessen lockere Beschaffenheit begreiflicher Weise noch gesteigert ist.

Beim Erhitzen des künstlich dargestellten Covellins im Porzellantiegel unter Luftabschluß wurde in Oktaedern kristallisiertes Cu_2S neben Schwefel erhalten, bekanntlich eine der Darstellungsweisen dieses Körpers.

4. Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit enthält der Hauptsache nach die Ausführung der seinerzeit von mir geplanten Versuche¹ über den Pleochroismus des einem orientierten Druck unterworfenen natürlichen blauen Steinsalzes, ferner der auf künstlichem Wege, nämlich durch Erhitzen mit Alkalimetalldämpfen gefärbten Alkalihalogenide und des durch Kathodenstrahlen ge-

¹ F. CORNU, Über Pleochroismus, erzeugt durch orientierten Druck am blauen Steinsalz und Sylvin. Centralbl. f. Min. 1907. p. 166—168.

färbten Steinsalzes. Anschließend werden eine Anzahl neuer Beobachtungen über das Verhalten der natürlichen und künstlichen polychromen Salze bekanntgegeben, die im Vereine mit der Erscheinung des Pleochroismus eine Bestätigung der auf ultramikroskopischem Wege gefundenen Resultate von SIEDENTOPF¹, d. i. des Bedingtheits der Färbung in allen Fällen durch freies Alkalimetall, bedeuten.

Auf die vorhandene Literatur, die einen außerordentlichen Umfang besitzt, bin ich nur dort, wo es unbedingt notwendig war, näher eingegangen, da ich ein ausführliches Referat hierüber anderwärts zu geben beabsichtige. Die drei letzt-erschiedenen Arbeiten über das blaue Steinsalz glaube ich jedoch hier erwähnen zu müssen, nämlich die von FOCKE und BRUCKMOSER², von SIEDENTOPF (l. c.) und die Mitteilungen von PIESZCZEK³.

Die ersterwähnte Arbeit ist in keiner Weise geeignet, unsere Kenntnis über das blaue Steinsalz zu klären. Sie ist sehr arm an wirklichen Resultaten, enthält eine Anzahl von Irrtümern und zeigt von einer großen Unkenntnis der vorhandenen Literatur⁴. Irrtümlich ist z. B. die Angabe, daß das Strichpulver des blauen Salzes blau sei (statt violett), daß sich eine alkalische Reaktion des natürlichen blauen Salzes nicht nachweisen lasse, daß sich beim Auflösen des natürlichen Blausalzes nie eine Gasentwicklung beobachten lasse usw.

Ich bemerke übrigens hier ausdrücklich, daß meinen Untersuchungen z. T. das gleiche Material wie BRUCKMOSER zugrunde gelegt war.

¹ H. SIEDENTOPF, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. Ber. d. deutsch. phys. Ges. **3**. 1905. p. 268 und Phys. Zeitschr. **6**. 1905. p. 855.

² FR. FOCKE und J. BRUCKMOSER, Ein Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes. Min.-petr. Mitt. **25**. 43—60.

³ Pharm. Zeitg. **50**. 1905. p. 929. ff. und **51**. 1906. p. 700 f.

⁴ Das der Arbeit vorausgeschickte Literaturverzeichnis ist ganz unvollständig; enthält aber zwei Arbeiten von DOELTER und PELIKAN, die nichts mit der Sache zu tun haben. In dem referierenden Teil der Arbeit werden z. B. die wichtigen Mitteilungen von BUNSEN (POGG. Ann. **113**. 1861. p. 336) und von ELSTER und GEITEL (WIED. Ann. **59**. 487) ignoriert, dagegen wird die längst widerlegte Anschauung von WITTJEN und PRECHT (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883 p. 1454) neuerdings angegriffen.

BRUCKMOSER schließt seine Arbeit mit den Worten: „So bleibt die Frage über die Blaufärbung des Steinsalzes auch weiterhin eine offene . . .“, obschon er durch bloßes, aufmerksames Literaturstudium zu einer anderen Ansicht hätte kommen müssen¹.

Die nun zu besprechende Arbeit von SIEDENTOPF ist eine der wichtigsten, vielleicht die wichtigste über den Gegenstand, denn sie hat die Frage nach der Natur der Färbung des blauen Salzes, sowohl des künstlichen als des natürlichen, zur Lösung gebracht. In Übereinstimmung mit dieser Arbeit befinden sich auch die von mir erhaltenen Resultate, besonders bezüglich des Pleochroismus durch Druck an den Salzen, wie ich bereits erwähnt habe. Das Vorhandensein von ultramikroskopisch verteiltem metallischem Natrium (bezw. anderen Alkalimetallen) begründet SIEDENTOPF durch folgende Tatsachen²:

1. Entfärbung des Salzes bei der Siedetemperatur von metallischem Natrium.

2. Die vollkommene Übereinstimmung der Färbung der ultramikroskopischen Teilchen mit den von R. W. Wood an Häuten von Natriummetall beobachteten.

3. Die halbmimetische Absorption der Teilchen.

4. Die Übereinstimmung des natürlichen Blausalzes mit dem künstlich gefärbten in ihrer ultramikroskopischen Struktur.

5. Die Übereinstimmung der Steinsalzfärbung unter dem Ultramikroskop mit den flüssigen und festen Lösungen der Kolloidmetalle.

6. Die Übereinstimmung der ultramikroskopischen Teilchen mit den färbenden Teilchen, die bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid entstehen.

7. Die Annahme von Subchlorid als Färbemittel ist unwahrscheinlich, weil sehr viele Modifikationen von ihnen an-

¹ Zur Zeit der Abfassung der Arbeit von BRUCKMOSER war nämlich nur die Subhaloidtheorie von WIEDEMANN und SCHMIDT und die Färbung durch freies Alkalimetall diskutabel.

² Entnommen dem ausgezeichneten Referat von ST. STĚRBA: Die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen. Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik. 4. 1907. p. 306—345. Hier findet sich auch eine sehr vollständige Literaturübersicht über die Arbeiten, welche die künstliche Färbung der Halogenide betreffen.

zunehmen wären, um die verschiedenen Färbungen künstlich gefärbten Steinsalzes zu erzeugen.

8. Bei der künstlichen Färbung von Chlornatrium mit Kaliumdampf müßte eine optisch mit Natriumsubchlorid gleiche Modifikation von NaKCl angenommen werden, was unwahrscheinlich ist.

9. Die von ELSTER und GEITEL (l. c.) beobachteten photoelektrischen Erscheinungen führten gleichfalls zur Annahme von metallischem Natrium.

10. Die Färbungen von kolloidalem Kalium und Natrium sind übereinstimmend¹.

Die Natriumteilchen im blauen Steinsalz sind nach H. SIEDENTOPF nadel- oder blättchenförmig, weil sie anomale, von Pleochroismus begleitete Polarisation zeigen und die Ausscheidung auf ultramikroskopischen Spalten geschieht.

Dies idiopleochroitische Verhalten der Natriumpartikel kann zur Erklärung der von mir beobachteten Absorptionsunterschiede und des Pleochroismus nach Ausübung eines orientierten Druckes herbeigezogen werden.

Bezüglich der Mitteilungen von E. PIESZCZEK ist zu bemerken, daß das von ihm auf analytischem Wege gefundene Resultat eines geringeren Prozentgehaltes an Chlor im blauen Steinsalz mit SIEDENTOPF'S Resultaten sich in Übereinstimmung befindet, während die Tatsache, daß beim Erhitzen des Pulvers in Alkohol oder Quecksilber keine Entfärbung eintritt (aber nach PIESZCZEK'S Meinung bei diesen Prozessen im Falle der Gegenwart von Natrium sich ein Alkoholat oder Amalgam hätte bilden müssen, womit eine Entfärbung verbunden gewesen wäre), nichts beweist, da bei der geschilderten Behandlung nur eine Entfärbung in der obersten Schicht stattfinden könnte und auch tatsächlich stattfindet, z. B. beim Einlegen dünner blauer Steinsalzplättchen in Wasser.

Paragenetische Bemerkungen über österreichische Vorkommen.

Während das Vorkommen blauer Steinsalze innerhalb des Staßfurter Revieres in der Arbeit von FÖCKE und BRUCKMOSER wenigstens in dem beigegebenen Literaturverzeichnis einiger-

¹ SVEDBERG, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 3615--3620.

maßen Berücksichtigung findet, vermißt man jegliche Angaben über die österreichischen blauen Salze. Da derartige Mitteilungen in genetischer Hinsicht durchaus nicht unwichtig sind, habe ich alles mir bekannt Gewordene hier zusammengestellt:

1. C. EHRLICH, Über die nordöstlichen Alpen. Ein Beitrag zur näheren Kenntnis des Gebietes von Österreich ob der Enns und Salzburg in geognostisch-mineralogisch bergmännischer Beziehung. Linz 1850. — Vorkommen des schönsten berlinerblauen Salzes am Salzberg bei Hallstatt in Karstenit oder in bituminösem Kalkstein.
2. K. M. SCHROLL, Grundriß einer salzburgischen Mineralogie . . . MOLL's Jahrb. der Berg- und Hüttenkunde 1797. 1. — Von Hallein wird blaues Salz als seltenes Vorkommen aufgeführt.
3. ZEPHAROVICH, Min. Lex. 1. 431 f. Violettes Fasersalz von Wieliczka und Bochnia. — Dunkelblaues Steinsalz von Kalusz, z. T. in weißem Salz, z. T. selbständig in größeren Massen.
4. — Min. Lex. 2. 308. Paragenetische Verknüpfung des blauen Salzes von Hallstatt mit dichtem grauen Karstenit — Vorkommen des blauen Salzes von Kalusz zusammen mit Sylvin.
5. A. KOCH, Erdely Ásványainak kritikai átnézete. Koloszar 1885. Vielleicht gehört das hier erwähnte rosenrote Kristallsalz von Maros-Ujvár zu der Kategorie der hier behandelten Vorkommen.
6. F. KREUTZ, Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes. Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau. April 1892. Von Bochnia wird ein farbloses Spaltstück mit tiefblauem Fleck erwähnt, von Kalusz polychrome u. a. violette Salze.
7. — Steinsalz und Fluorit, ihre Farbe, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau. April 1895. Vorkommen „fluorierender“ polychromer Salze zu Kalusz.

Bei der Durchsicht der in den Sammlungen der beiden Universitätsinstitute und des k. k. Hofmuseums aufbewahrten blauen Salze merkte ich mir die paragenetisch oder anderweitig interessanten Stufen von österreichischen Fundorten an.

1. Hallein: Dunkelblaue Würfel, in äußerst feinkörnigem, rötlichgrauem Anhydrit eingewachsen. — Lavendelblaues Fasersalz in schmalen Trümmern im Salzton eingewachsen.

2. Hallstatt: Dunkelblaue bis hellblaue spätige Massen, begleitet von farblosen Körnern, in feinkörnigem grauen Anhydrit eingewachsen. Ein mit der Etikette Proskau—Wehr, Maxstollen, signiertes Exemplar des mineralogischen Instituts zeigte tiefblaue Flecken in farblosem Salz, die ziemlich breite purpurviolette Säume besaßen. Ein Stück aus der Sammlung

des Mineralogisch-petrographischen Instituts läßt eine tiefdunkelblaue Partie, eingewachsen in einem Spaltstück von gelbbrauner Farbe, erkennen, das stellenweise Spuren einer Violettfröbung aufweist. Beim Zerschlagen der Stufe löste sich die unzweifelhaft ältere dunkelblaue Partie aus dem umgebenden Salz leicht heraus. -- Hellviolette, spätige Massen, in grauem Kalkstein eingewachsen, bewahrt das k. k. Hofmuseum.

3. Ischl (bei ZEPHAROVICH nicht erwähnt): Ein grobkörniges Aggregat violett und tiefblau gesprenkelten Steinsalzes erscheint in feinkörnigem ziegelroten Salz eingewachsen. (Mineralogisches Institut.)

4. Aussee: Hellblaue und farblose Partien, umschlossen von feinkörnigem roten Salz.

5. Tirol (Hall?): Ein hellberlinerblaues Spaltstück mit dieser Etikettierung wird im Mineralogisch-petrographischen Institut verwahrt.

6. Hall in Tirol: Blaues und farbloses großspätiges Salz, umschlossen von grauem Kalkstein. Bei ZEPHAROVICH nicht erwähnt¹. (K. k. Hofmuseum.)

7. Kalusz: Tiefblaue Körner, in farblosem Sylvin eingewachsen; ferner tiefblaues und blauviolettcs Fasersalz, im Salzton Gänge bildend. (Mineralogisches Institut.)

Eine nähere Beschreibung verdient das Vorkommen von kristallisiertem blauen Steinsalz in manchen Sylvinstufen von Kalusz, das, soviel ich weiß, noch nirgends erwähnt wurde. In Sylvinkristallen, die außer von den Würfeln noch von den Ikositetraederflächen begrenzt erscheinen, finden sich manchmal bis 1 mm große Würfelchen von tiefblauem Steinsalz eingeschlossen. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, sind diese oft winzigen, von Sylvin umschlossenen tiefblauen Steinsalzkriställchen, die sich infolge ihrer stärkeren Lichtbrechung von dem schwächer lichtbrechenden Sylvin gut abheben, häufig sehr scharf begrenzt und besitzen an der Grenze gegen das Steinsalz einen purpurvioletten Saum, der gegen das Innere des Kristalls zu allmählich in blau über-

¹ Dieses Vorkommen war schon im XVIII. Jahrhundert bekannt. Vergl. J. G. WALLERIUS, Mineralsystem, herausgegeben von G. HEBENSTREIT. Berlin 1783. p. 52. (Anmerkung während der Korrektur.)

geht¹. Die Verteilung der Kriställchen in den Sylvinspaltplatten ist eine durchaus regellose.

Schließlich möchte ich noch ein violettes, körniges Salz aus Berchtesgaden erwähnen, das in seiner Farbe den violetten Fasersalzen aus den österreichischen Bergwerken ganz gleichsieht. Das Stück wird in der Sammlung der k. k. montanistischen Hochschule zu Leoben aufbewahrt.

Auf Grund der paragenetischen Beobachtungen ergibt sich, daß die Vorkommnisse von blauem Steinsalz in den österreichischen Salzbergwerken von zweierlei Art sind, einmal sicher ältere oder sogar sehr alte Bildungen — blaues Steinsalz in Kalkstein, Anhydrit —, das andere Mal jüngere Gänge von meist lichtvioletter Fasersalz im Salzton.

Darstellung bunter Salze durch Erhitzen farblosen Steinsalzes und anderer Alkalihalogenide in Dämpfen der Alkalimetalle.

Dieselbe wurde in der von KREUTZ², GIESEL³ u. a. angegebenen Weise vorgenommen, und zwar in Röhren von gutem Kaliglas.

Ich brachte in je eine zugeschmolzene, vor dem Erhitzen einseitig mit Glaswolle zugestopfte Röhre abwechselnd Natrium in etwa bohnen großen Stücken und ca. bis 1 cm lange farblose Steinsalzstücke von Staßfurt ein. Die Röhren wurden jetzt durch mehrere Bunsenbrenner erhitzt. Die Erhitzung wurde nie über eine halbe Stunde fortgesetzt. Ich erhielt auf diese Weise einige Male bloß braun und gelbgefärbte, einige Male auch bloß polychrome Stücke, darunter solche, welche dreierlei Farben, z. B. braun, violett und blau zeigten. Am seltensten fanden sich nach dem Aufbrechen der Röhre mit den anderen zusammen grünblaue Stücke vor, die dann stets durch das Auftreten einer intensiven rotbraunen Pseudofluoreszenzfarbe ausgezeichnet waren.

¹ Überall dort wo sich purpurrotes oder violettes Salz mit blauem zusammen an einem Stück vorfindet, läßt sich konstatieren, daß die zentralen Teile dem blauen, die peripherischen dem violetten angehören.

² F. KREUTZ, Steinsalz und Fluorit, ihre Farbe, Fluorescenz und Phosphorescenz. Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau. April 1895. p. 118.

³ F. GIESEL, Über die künstliche Färbung von Kristallen der Haloid-salze, der Alkalimetalle durch Einwirkung von K- und Na-Dampf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897. 30. 156.

In der gleichen Weise wurden nach dem Verfahren von GIESEL auch durch Erhitzen im Kaliumdampf polychrome Salze gewonnen. Ich erhielt so nach viertelstündigem Erhitzen von 12 Spaltstücken 9 braune und ein violettes Präparat; zwei Stücke waren farblos geblieben. In ihrem Aussehen ließen sich diese Präparate durch nichts von den beim Erhitzen im Natriumdampf erzeugten unterscheiden.

Durch Erhitzen von Steinsalz in Lithiumdampf erhielt ich, da hier die Färbung besonders leicht von statten geht, Präparate von hervorragender Schönheit: braune, purpurrote, violette und blaue Stückchen fanden sich nach dem Aufbrechen der Röhre vor. Auch Stücke mit brauner Pseudofluoreszenzfarbe wurden beobachtet. Alle diese Präparate unterschieden sich in nichts von den durch Erhitzen in K- und Na-Dampf erhaltenen. Die Färbung mit Li war bisher nicht vorgenommen worden.

Beim Erhitzen von ausgeglühtem farblosen Sylvin von Kalusz mit K-Dampf (nach GIESEL) bekam ich Präparate, die das typische Aussehen trüber Medien besaßen. Die Färbung war blaß entlang den Spaltrissen, die sich beim Erhitzen gebildet hatten, eingetreten; sie war tiefviolett.

Ein gleiches Verhalten zeigte Sylvin von Staßfurt; doch war die tiefviolette Färbung der Stücke eine vollkommene. Im Verlaufe einiger Stunden nahmen die Stücke bei Zimmertemperatur eine blaue Färbung an. Auch beim Erhitzen des Sylvin mit Natrium- und Lithiumdampf erhielt ich violett gefärbte Stücke.

Nun nahm ich nach den Angaben von L. WÖHLER und H. KASARNOWSKI¹ noch Färbungsversuche an einigen künstlichen Alkalihalogeniden vor: Bromkalium wurde mit Kalium zusammen erhitzt; ich erhielt tiefkobaltblau gefärbte Präparate, Jodkalium in Kalium- und Natriumdampf erhitzt nahm eine tiefgrünblaue Färbung an.

Auf Grund der Färbeversuche ergibt sich mit großer Sicherheit, daß die Färbung des Alkalihalogenids unabhängig erscheint von dem zur Färbung an-

¹ L. WÖHLER und H. KASARNOWSKI, Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide. Zeitschr. f. anorg. Chemie. 97. 1905. p. 268 ff.

gewandten Alkalimetall: Verschiedene Alkalimetalle vermögen an dem gleichen Halogenid dieselben Färbungen zu erzeugen und verschiedene Salze werden von demselben Alkalimetall anders gefärbt.

Verhalten beim Erhitzen.

A. Verhalten der natürlichen gefärbten Salze.

a) Des blauen Salzes. Stücke von blauem Steinsalz der verschiedenen untersuchten Vorkommen nahmen, wie u. a. v. KRAATZ-KOSCHLAU und L. WÖHLER beobachtet haben, bereits bei mäßigem Erwärmen vor dem Bunsenbrenner eine violette Färbung an, worauf bei weiterem Erhitzen Farblosigkeit folgte¹. Gepreßte pleochroitisch gewordene Platten von blauem Salz wurden beim Erhitzen gleichfalls violett, verloren ihre Doppelbrechung und hiermit ihren Pleochroismus.

b) Des violetten Salzes. Violette und purpurviolette Salze von Staßfurt wurden beim Erhitzen vollkommen entfärbt, ohne vorher irgendeine merkbare Farbenänderung zu zeigen.

Sowohl die violetten als auch die blauen Spaltstücke, nachdem sie durch Erhitzen violett gefärbt worden waren, ließen nach dem Abschrecken im kalten Wasser keinen Farbumschlag erkennen.

B. Verhalten der durch Natriumdampf gefärbten Salze.

F. KREUTZ hat die Angabe gemacht, daß die künstlich gefärbten Salze beim Erhitzen ihre Farbe verlieren; bezüglich der braunen Stücke wird erwähnt, daß sie blau werden. GIESEL beobachtete beim Erhitzen gelber Salze einen Übergang der Färbung durch Rosa in Blauviolett, schließlich in ein Blau, dem des natürlichen Blausalzes gleich. Bei weiterem Erhitzen wurde wiederum eine Gelbfärbung gefunden.

FOCKE sagt: „Die braunen Stücke werden durch Erhitzen meist rötlich, dann blau. hierauf purpurviolett, beim Abkühlen wieder blau.“

¹ Ein Übergang des Violett durch Rosa in Gelb, wie ihn GIESEL auch betreffs des natürlichen Blausalzes angibt, konnte nicht bemerkt werden.

Ich fand bei mehrmaliger Wiederholung der Versuche folgende Farbenfolge: 1. purpur, 2. purpurviolett, 3. violett, 4. farblos¹.

Wirft man bis zur Schmelztemperatur des Steinsalzes erhitzte Stücke von nunmehr violetter Farbe in kaltes Wasser, so erscheint wiederum die braune Farbe.

Stücke von der reinsten Purpurfarbe wurden erzielt beim langsamen Erhitzen ganz blaßgelber Salzplatten.

Das fluoreszierende blaue Salz zeigt beim Erhitzen wesentlich andere Erscheinungen, ebenso das durch Pressen und nachherige Belichtung gebläute. Dieselben werden weiterhin zur Besprechung gelangen.

C. Verhalten des durch Kaliumdampf gefärbten Salzes.

Bezüglich dieser Präparate gelten genau die gleichen Verhältnisse wie für das durch Natriumdampf gefärbte Salz.

Beim Einbringen eines ursprünglich braunen, nach dem Erhitzen purpurfarben und violett gewordenen Stücks in kaltes Wasser machte sich wiederum eine auffällige Farbenänderung bemerkbar, die purpurroten Partien waren wieder braun, die violetten intensiv purpurfarben geworden.

Sehr wichtig ist der von KREUTZ zuerst ausgeführte und von mir wiederholte Versuch der Erhitzung natürlicher und künstlicher blauer Salze in Paraffin (oder Wasserstoff) bis gegen 400° C., wobei die Färbung erhalten bleibt². Dieses bemerkenswerte Verhalten macht sich schon geltend, wenn man farbiges Salz einmal im Probierring, das andere Mal am freien Feuer — vor der Oxydationsflamme des Bunsenbrenners — erhitzt. Im ersteren Falle dauert die Entfärbung bzw. Farbenänderung viel länger als im zweiten, wo ein mehrmaliges leichtes Durchziehen durch die Flamme meist schon den gewünschten Erfolg hat.

¹ H. SIEDENTOPF betont, daß die vollkommene Entfärbung in der Nähe der Siedetemperatur von Natrium bzw. Kalium stattfindet.

² Vergl. die erste Publikation von KREUTZ über das blaue Steinsalz p. 148. Herr J. BRUCKMOSEER scheint die Wichtigkeit dieses Versuchs unterschätzt zu haben, da er in seiner „historischen Übersicht“ nichts davon berichtet.

Farbe des Strichpulvers.

Während des Zerreibens des dunkelblauen Steinsalzes von Staßfurt machte ich die Beobachtung, daß das noch gröbliche Pulver eine deutlich violette Farbe annahm. Die Ursache hierfür liegt in der später zu besprechenden Flächenfarbe, die das blaue Salz beim Drücken oder Pressen auf den in der Druckrichtung liegenden Flächen annimmt.

Bereits FR. FOCKE hat gegenüber den Angaben von WITTJEN und PRECHT, welche die „weiße“ Farbe des Strichpulvers betonen und diese mit als Argument benutzend die Blaufärbung als rein optisches Phänomen betrachtet haben, geltend gemacht, daß das Strichpulver in der Tat gefärbt sei. Eine Violettfärbung gibt er jedoch bloß für das Strichpulver des durch Belichtung mit Kathodenstrahlen erhaltenen blauen Salzes an.

In Wirklichkeit ist nun sowohl am natürlichen als am künstlichen blauen Salz, gleichviel auf welchem Wege es erhalten wurde, eine violette Farbe des Strichpulvers zu bemerken, sofern dasselbe nicht allzufein gerieben wurde und falls man hinreichend dunkelgefärbte Salze zu den Versuchen verwendet hat.

Druckversuche.

Versuchsordnung. Zunächst wurden nach Tunlichkeit vollkommene Spaltstücke des Mineralen hergestellt, welche, um eine recht gleichmäßige Pressung zu ermöglichen, mittels Klebstoffes zwischen glatte Pappscheiben befestigt wurden. Die in dieser Weise montierten Salzplatten wurden nun in einen Schraubstock eingeklemmt und sodann einem kräftigen Drucke unterworfen, der stets nur Bruchteile einer Minute währte.

Einzelversuche. Die untersuchten Präparate zeigten bei Anwendung des genannten höchst einfachen Verfahrens das folgende Verhalten:

A. Natürliche gefärbte Steinsalzvorkommen:

a) Rein blaues gefärbtes Salz von Kalusz, Hallstatt, Ischl und Staßfurt. Bereits während des Pressens wird eine höchst bemerkenswerte Erscheinung wahrgenommen; die gedrückten Platten ändern nämlich ihre Farbe

so stark, daß man bereits mit freiem Auge den Farbumschlag auf das deutlichste wahrnehmen kann. Die zu den den Schraubstockbacken parallelen Hexaederflächen senkrechte, also die nach oben gekehrte Fläche, ändert ihre Farbe von Blau in Violett um. Diese bereits bei relativ geringer Pressung wahrnehmbare Farbenänderung nimmt nun beim weiteren Pressen noch beträchtlich an Intensität zu.

Betrachtet man, nachdem die gepreßte Platte dem Schraubstocke entnommen wurde, auch die Flächen, welche eingeklemmt worden waren, so zeigt sich, daß dieselben ihre blaue Farbe beibehalten haben, ja bei genauem Zusehen und Vergleichen ergibt sich, daß das Blau ein noch intensiveres ist als an den ungepreßten Präparaten.

Dieses Auftreten von Flächenfarben an den gepreßten Steinsalzstücken verrät bereits die große Intensität des nunmehr vorhandenen Dichroismus, der sich sowohl unter Anwendung des Polarisationsmikroskopes als auch der dichroskopischen Lupe aufs schönste beobachten läßt.

Betrachten wir das Präparat aufliegend auf einer der eingeklemmten Flächen u. d. M., also derart, daß die Druckrichtung mit der Mikroskopachse koinzidiert, so zeigt sich im durchfallenden Lichte ein tiefes reines Blau, und im Falle die Pressung vollkommen vor sich gegangen war, beim Drehen des Mikroskoptisches keine Spur einer Farbenänderung.

Hatte jedoch die Pressung aus irgendwelchen Gründen nicht genau senkrecht zu den Hexaederflächen stattgefunden, so zeigen sich den Gleitflächen des Steinsalzes (110) entsprechende diagonal verlaufende pleochroitische Streifen. Das eine Streifensystem erscheint blau, das dazu um 90° verwendete violett.

Die durch die violette Flächenfarbe gekennzeichneten Flächen erweisen sich bei der Prüfung im Gegensatz zu den eingeklemmten stark pleochroitisch, und zwar beobachtet man im Idealfall der Pressung in der einen Stellung ein leuchtendes Purpurrot, in der anderen ein tiefes Berlinerblau; die erstere Farbe entspricht der Druckrichtung, die letztere der dazu senkrechten Lage.

Der Unterschied der beiden Farbennuancen wird natürlich stets um so kräftiger sein, je stärker der Druck war,

dem die Spaltplatten ausgesetzt worden waren, doch ist ein merklicher Pleochroismus u. d. M. bereits wahrzunehmen, wenn die Präparate noch nichts von Doppelbrechung erkennen lassen.

Unterwirft man blaues Steinsalz von Staßfurt, welches die von J. BRUCKMOSER zuerst richtig gedeutete diagonale Streifung // (110) aufweist (Focke's „Mikrostruktur“), dem Pressungsversuch, so zeigt sich infolge des eingetretenen Pleochroismus das eine Streifensystem u. d. M. violett, das andere berlinerblau gefärbt. Es tritt also die gleiche Erscheinung ein wie an den erst beim Pressen erzeugten Gleitlamellen nach (110).

b) Hellviolett gefärbtes Steinsalz von Staßfurt¹. Das Verhalten dieses Vorkommens ist dem des blauen Steinsalzes völlig gleich; auch hier beobachtet man die beschriebene Farbenänderung, die im selben Sinne verläuft wie am blauen Salze. Die während des Pressens nach oben gekehrte Fläche bleibt hier violett, aber die Farbenintensität nimmt zu, die eingeklemmten Flächen erhalten nach dem Pressen, der geringeren Farbenintensität des Vorkommens entsprechend, eine hellblaue Farbe. U. d. M. beobachtet man auf diesen Flächen die Farbenunterschiede hellblau und hellpurpur, wieder entsprechend der Lage zur Druckrichtung senkrecht und in derselben.

c) Purpurrotes Steinsalz mit einem Stich ins Violette von Staßfurt und purpurvioletttes Steinsalz von Ischl (Proskau-Wehr, Maxstollen), als Umsäumung von blauem auftretend, verhalten sich dem violetten Salz analog.

B. Künstlich gefärbte Steinsalze, erhalten durch Erhitzen farblosen Staßfurter Salzes in Natriumdampf.

a) Hellbraune, orangefarbige und bernstein-gelbe Salze. Dieselben nehmen beim Pressen in den meisten Fällen keine Spur von Dichroismus an. Einige Male beobachtete ich jedoch an recht dunkel gefärbten Proben nach dem Pressen

¹ Die Farbe stimmt mit dem violetten „Absorptionston“ des gepreßten blauen Steinsalzes in ganz auffallender Weise überein, desgleichen mit dem einen Absorptionston des blauen Kainits von Asse. Vergl. BRUNO BAUMGÄRTEL, Blaue Kainitkristalle vom Kalisalzwerk Asse bei Wolfenbüttel. Centralbl. f. Min. 1905. p. 449—452.

bei der Prüfung u. d. M. an den geklemmten Flächen geringe Farbenunterschiede beim Drehen des Mikroskoptisches: in der Richtung des Druckes ein blaues Grünlichblau, normal dazu ein Gelb¹.

b) Purpurrote Salze. An den hellrosenroten Salzpräparaten, die ich durch kurzes Erhitzen blaßgelber Salze vor dem Bunsenbrenner erreichte, fand ich das gleiche Verhalten wie an den ähnlich gefärbten natürlichen Vorkommen von Ischl und Staßfurt.

Auf den geklemmten Flächen zeigt sich hier in ähnlicher Weise wie beim blauen Steinsalz auf der nach oben gewendeten ein Farbenumschlag, der sich hier im Auftreten einer schön blauen Flächenfarbe äußert. Die Erscheinung verläuft demnach hier im entgegengesetzten Sinn: die nach oben gewendete Fläche bleibt purpurfarben, die gedrückte aber nimmt die neue Flächenfarbe Blau an. Ich möchte betonen, daß hier die Empfindlichkeit für die Pressung eine besonders große und der Farbenumschlag ein äußerst greller ist; wenigstens ist letzterer noch viel auffallender als am blauen Salze.

c) Violette und blaue Salze. Entweder durch Erhitzen in Natriumdampf direkt erhaltene oder auch durch leichtes Glühen vor dem Bunsenbrenner an braunen Salzstücken erzeugte blaue und violette Stücke unterschieden sich sowohl bei der Pressung als auch bei der Prüfung u. d. M. oder auf dichroskopischem Wege in nichts von dem natürlichen blauen Steinsalz.

Sie geben bei genügend starker Pressung die gleichen Flächenfarben, bei der Untersuchung auf Pleochroismus die gleichen Achsenfarben in der Druckrichtung und senkrecht dazu wie die natürlichen Vorkommen.

¹ Höchst bemerkenswert erscheint der Umstand, daß längere Zeit nach dem Pressen gelber Salze — manchmal aber schon in ein paar Stunden — ein Farbenumschlag von gelb in hellblau oder grünlichblau stattfindet, der jedoch niemals mit Pleochroismus verbunden erscheint, trotzdem sich die gepreßten Platten noch immer im Zustande einer ziemlich starken Doppelbrechung befinden. Nach FR. FOCKE nimmt das gelbe Steinsalz übrigens auch spontan innerhalb einer Woche erst eine grüne, dann eine blaue Farbe an (l. c. p. 51). Meine Preßversuche habe ich unmittelbar nach der Darstellung der Präparate ausgeführt.

In einem Falle waren, weil die Pressung nicht vollkommen vonstatten gegangen war, Gleitlamellen nach (110) entstanden. Dieselben boten die gleiche Erscheinung wie die am natürlichen erhaltenen.

C. Künstlich gefärbte Steinsalze, erhalten durch Behandlung farblosen Salzes mit Kaliumdampf und nachfolgende Erwärmung.

Ein Stück, welches dreierlei Farben, nämlich braun, purpur und violett aufwies und das durch Erhitzen eines braunen Exemplars erhalten worden war, wurde einer Pressung im Schraubstocke unterworfen. U. d. M. ließen die braunen Stellen keine Absorptionsunterschiede erkennen, während die violetten und purpurfarbenen einen höchst intensiven Pleochroismus in tiefberlinerblau und purpurrot aufwiesen. Die an den Flächen // und zur Pressung wahrgenommenen Flächenfarben, die auch hier sehr deutlich zu erkennen waren, waren die gleichen wie am natürlichen Blausalz und an den durch Erhitzen im Natriumdampf gewonnenen Präparaten.

D. Künstlich gefärbtes Salz, durch Behandlung mit Lithiumdampf erhalten.

Auch dieses verhält sich nach dem Pressen stark pleochroitisch: in der Druckrichtung berlinerblau, senkrecht dazu purpurrot mit einem deutlichen Stich ins Gelbe.

E. Künstlich gefärbte Steinsalze, erhalten durch einfaches Erhitzen natürlichen blauen Steinsalzes.

Wie seit längerer Zeit bekannt, wird das natürliche blaue Steinsalz bei mäßigem Erhitzen am freien Feuer zuerst violett und dann farblos¹. Ich erhitzte eine Platte des bereits erwähnten Ischler Vorkommens, welche in einer farblosen Partie eine dunkelblaue, purpurviolett gesäumte Wolke zeigte. Beim Erwärmen nahm anfangs die Breite des violetten Saumes zu, wobei sich seine Farbe nicht änderte. Bei weiterem Erhitzen wurde schließlich die ganze Partie violett gefärbt. Nach dem Pressen konnte ich an dem auf diesem Wege erhaltenen violetten Steinsalz in bezug auf das pleochroitische Verhalten durchaus keinen Unterschied gegenüber den übrigen natürlichen und künstlichen violetten Salzen konstatieren.

¹ Nach KREUTZ, v. KRAATZ-KOSCHLAU und WÖHLER u. a. m.

F. Künstlich gefärbtes Salz, erhalten durch Belichtung farblosen Salzes mit Kathodenstrahlen.

Ein Präparat, das ich der Güte des Herrn Dr. SIEDENTOPF in Jena durch freundliche Vermittlung der Firma ZEISS (Wiener Filiale) verdanke, verhielt sich analog den durch Erhitzung mit Alkalimetaldämpfen gefärbten Salzen, doch war infolge der sehr blassen Färbung des Stückes der Pleochroismus recht schwach.

G. Künstlich gefärbtes Salz durch Radiumbestrahlung erhalten.

Ein weingelb gefärbtes Präparat, das ich gleichfalls von Herrn Dr. SIEDENTOPF erhielt, gab bei dem Druckversuch, wohl infolge der blassen Färbung, ein negatives Resultat.

H. Sylvin von Kalusz und Staßfurt mit Kaliumdampf violett gefärbt.

Infolge der Plastizität des Minerals ist der Pleochroismus nicht so vollkommen wie beim Steinsalz. Das eingeklemmte Flächenpaar wird blau, das nach oben gewendete violett.

J. Sylvin von Staßfurt in Natriumdampf violett gefärbt.

Die Präparate verhalten sich analog den mit Kaliumdampf gefärbten: dem blauen Absorptionston des gepreßten Steinsalzes entspricht ein helles Berlinerblau, dem purpurroten ein Blauviolett.

K. Sylvin von Staßfurt in Lithiumdampf violett gefärbt.

Phänomen des Pleochroismus gleich den mit K- und Na-Dampf gefärbten Präparaten.

L. Bromkalium mit Kaliumdampf tiefkobaltblau gefärbt.

Nach dem Pressen verhalten sich die Präparate schwach pleochroitisch. Ein tiefes Blau entspricht dem blauen, ein dunkles Blauviolett dem roten Absorptionston des gepreßten blauen Steinsalzes.

M. Jodkalium mit Kaliumdampf tiefgrünblau gefärbt.

Die Präparate erweisen sich infolge ihrer Plastizität schwächer pleochroitisch als die vom Steinsalz. Dem blauen

Absorptionston entspricht ein Berlinerblau, dem roten Tiefblauviolett als Achsenfarbe. Bemerkenswert erscheint, daß dem violetten Farbenton hier die stärkere Absorptionsintensität zukommt, während bei allen übrigen Versuchen das Blau die intensivere Farbe darstellt.

N. Jodkalium mit Natriumdampf tiefgrünblau gefärbt.

Die Präparate zeigten nach dem Pressen keinen Pleochroismus.

Anhang. Das nach dem Verfahren von F. KREUTZ mit Berlinerblau gefärbte Steinsalz zeigte nach dem Pressen keine Spur von Pleochroismus. Desgleichen zeigte Chromalaun, der nach dem Pressen stark doppelbrechend geworden war, keine Absorptionsunterschiede.

Analog verhielten sich auch dunkelgefärbte Fluorite nach dem Pressen, doch ist das Ausbleiben des Phänomens hier vielleicht nur der allzu großen Sprödigkeit der Substanz zuzuschreiben, die einen starken Druck nicht aushält. Mischkristalle von Chlorsilber und Chlornatrium nehmen beim Erhitzen in Natriumdampf eine braungelbe oder zitronengelbe Farbe an und lassen nach dem Pressen keinen Pleochroismus erkennen. Dieses Verhalten tritt bereits bei einem etwa 2 % betragenden Gehalt an Silberchlorid ein.

„Pseudo-Fluoreszenzfarbe“ am künstlich gefärbten Salz.

Nach FOCKE¹ zeigen die durch Erhitzen im Na-Dampf erhaltenen polychromen Salze, und zwar alle Stücke, „eine deutlich rotbraune Fluoreszenzfarbe im auffallenden Licht, welche nach längerem Liegen am Tageslicht schwächer wurde.“ Es muß zunächst bemerkt werden, daß diese rostrote, auch von mir beobachtete Fluoreszenzfarbe weder mit der Braunfärbung des künstlichen Salzes noch mit dem von BRUCKMOSER (l. c. p. 54) am natürlichen Blausalze im auffallenden Licht beobachteten Braun, das auf das Vorhandensein größerer

¹ l. c. p. 50. Bereits KREUTZ erwähnt in seiner zweiten Publikation Fluoreszenz an dem mit Natriumdampf gefärbten Steinsalz; nach BRUCKMOSER'S Ausführungen wäre FOCKE der erste Beobachter.

Einschlüsse von brauner Farbe zwischen den blauen Pigmentteilchen zurückgeführt wird, etwas gemein hat.

Ich konnte übrigens Fluoreszenzerscheinungen bloß am violetten und blauen Steinsalz — an letzterem am häufigsten — konstatieren, das braune, gelbe und orangefarbene Salz zeigte niemals eine ähnliche Erscheinung.

Im großen ganzen waren die fluoreszierenden Präparate recht selten, denn sie wurden bei acht Versuchsreihen nur zweimal erhalten.

Interessant ist das Verhalten solcher fluoreszierender Stücke nach dem Pressen; sie verlieren nämlich nach ein- bis zweimaliger Einpressung in den Schraubstock bei einem im übrigen dem der nicht fluoreszierenden Stücke gleichen Verhalten ihre Fluoreszenzfarbe vollkommen.

Während der Druck die Fluoreszenz der Stücke vermindert, hat die Erhitzung vor dem Bunsenbrenner das Gegenteil zur Folge; die Fluoreszenz nimmt an Intensität zu.

Bei einer Reihe von Erhitzungsversuchen am fluoreszierenden blauen — oder richtiger gesagt — blaugrünen Salz ergab sich das folgende merkwürdige Verhalten: die Farbe änderte sich unter Zunahme der Fluoreszenz in tiefviolett, dann in dunkelblau um; bei dunkler Rotglut wurde das Salz purpurfarben und die Fluoreszenz verlor sich; beim Schmelzen war noch eine starke Purpurfärbung zu konstatieren, an deren Stelle beim allmählichen Abkühlen eine tiefblaugrüne Farbe trat. Der Farbstoff hatte sich hierbei in die inneren Teile des Stückes zurückgezogen.

Aus diesem Verhalten muß wohl geschlossen werden, daß die blaugrüne Färbung der fluoreszierenden Stücke nichts gemein hat mit dem an braunen Stücken durch Erhitzen erhaltenen Blau, das dem des natürlichen Salzes im Aussehen gleichkommt. Sehr wahrscheinlich ist dagegen, daß das durch Belichtung gepreßter brauner Stücke erhaltene Hellgrünlichblau, hierher gehört, weil es sich gleichfalls durch Erhitzen in ein ähnliches Rot oder Rotviolett umändern läßt.

Bei den durch Erhitzen im Kaliumdampf gewonnenen Präparaten konnte ich das Vorhandensein fluoreszierender Stücke nicht nachweisen.

Dagegen hebt KREUTZ das Vorkommen natürlicher fluores-

zierender polychromer Steinsalzkristalle von dem Fundorte Kalusz hervor, welches beweist, daß auch diese Eigenschaft den künstlichen und natürlichen bunten Salzen gemeinsam ist¹.

Verhalten künstlich gefärbten Steinsalzes bei Belichtung.

FR. FOCKE hat zuerst bemerkt, daß die braune Färbung des durch Erhitzen im Natriumdampf erhaltenen Präparates nicht lichtbeständig ist². Er beobachtete innerhalb einer Woche einen Übergang der Farbe zuerst in Grün, dann in Blau. Bei Gelegenheit der Ausführung der Preßversuche an braunem Salz im Schraubstocke fand ich, wie schon früher bemerkt, daß der Umschlag der Färbung gepreßten braunen Salzes bei Belichtung viel rascher vor sich geht als beim isotrop belassenen, nämlich schon innerhalb weniger Stunden.

Diesen Umschlag kann man noch beschleunigen, wenn man sofort nach dem Pressen auf die Platten chemisch wirksame Lichtstrahlen fallen läßt. Bei Anwendung von Magnesiumlicht gelingt die Umwandlung des braunen Salzes in grünlichblaues schon innerhalb einer nach Sekunden zählenden Belichtung. Ungepreßte Stücke, die zugleich mit dem gepreßten Salze belichtet worden waren, zeigten hierbei noch keine Spur einer Farbenänderung.

Die nach der Belichtung grünlichblau gewordenen Stücke wurden vor dem Bunsenbrenner erhitzt, wobei sie Violett- oder Purpurfärbung annahmen.

Die gleichen Versuche wurden auch an mittels Kaliumdampf und durch Kathodenstrahlen gefärbten Präparaten vorgenommen, stets mit den gleichen Erfolgen.

Verhalten beim Auflösen.

J. BRUCKMOSER (l. c. p. 59) bemerkt betreffs des natürlichen blauen Steinsalzes: „Daß sich das blaue Steinsalz im Wasser löst, ist eine allgemein bekannte Tatsache (!). Dabei konnte niemals eine auffällige Erscheinung, etwa die

¹ Auch der Hinweis auf diese Tatsache fehlt in der Arbeit von BRUCKMOSER.

² l. c. p. 50. An der betreffenden Stelle wird von dem Herausgeber der Arbeit FOCKE's die Fluoreszenzfarbe des Salzes mit der Braunfärbung verwechselt. Wenigstens kann man den Angaben nicht entnehmen, auf welches der beiden Objekte sich die Mitteilung bezieht.

Entwicklung von Blasen entweichenden Gases beobachtet werden.“ Dieser Angabe muß ich nun ganz entschieden widersprechen. Ich beobachtete nämlich beim Auflösen tiefdunkelblau gefärbten Salzes — und zwar an dem Originalmaterial BRUCKMOSER's und FOCKE's — in destilliertem Wasser stets eine recht reichliche Entwicklung von winzigen Gasbläschen, die sehr rasch an die Oberfläche stiegen. Bei Verwendung pulverisierten Materials gestaltet sich in manchen Fällen diese Gasentwicklung geradezu stürmisch: sofort nach dem Übergießen mit Wasser bildet sich über dem Salzpulver eine dichte Wolke von Bläschen. Um diese Erscheinung mit aller Sicherheit zu konstatieren, wurden folgende zwei Versuche ausgeführt: 1. Ein Spaltstück, welches aus farblosem und dunkelblauem Salz bestand, wurde während des Auflösens unter einem Vergrößerungsglase betrachtet. Es zeigte sich, daß die Gasentwicklung bloß von der blaugefärbten Partie ausging. 2. Pulver von farblosem und dunkelblauem Steinsalz, von ein und derselben Stufe stammend, wurden zu gleichen Mengen abgewogen und zu gleicher Zeit in Probiergläschen zur Auflösung gebracht. Während das farblose Salz Gasbläschen nur in geringer Menge entwickelte, zeigte das blaue eine recht starke Gasentwicklung.

Die künstlich durch Glühen mit Natriumdampf gefärbten Salze ergaben das gleiche Verhalten, und zwar war die Gasentwicklung bei dem braungefärbten und gelben Salze stärker als bei dem roten, violetten und blauen, das man durch Glühen des gelben Salzes erhält¹. Das durch Behandlung mit Kaliumdampf erhaltene Präparat verhielt sich ebenso².

¹ Bereits v. KRAATZ-KOSCHLAU und L. WÖHLER haben eine starke Wasserstoffentwicklung an dem durch Natriumdampf gefärbten Steinsalz beim Auflösen in Wasser konstatiert. Merkwürdig ist jedoch die Angabe, daß die violetten und besonders die blauen Stücke stärkere Wasserstoffentwicklung zeigen als die braunen, während ich gerade das Gegenteil fand. Auch die später zu erwähnende alkalische Reaktion des künstlichen Salzes haben die genannten Autoren schon angegeben. Herrn J. BRUCKMOSER scheinen diese wichtigen Beobachtungen ganz unbekannt gewesen zu sein, da er sie trotz des Zitates der erwähnten Arbeit in seinem auf Vollständigkeit wohl keinen Anspruch machenden Literaturverzeichnisse nirgends erwähnt.

² Die Gasentwicklung ist aber hier noch stärker als bei dem Natriumpräparat; sie wurde gleich beim Einbringen der Stücke nach ihrer Reinigung im kalten Wasser bemerkt.

„Mikrostruktur“ des natürlichen blauen Salzes.

Schon WITTJEN und PRECHT haben in dem blauen Steinsalz von Staßfurt eine regelmäßige Orientierung des Farbstoffes konstatiert, die später von FOCKE auch an blauem Steinsalz von Hallstatt angetroffen und von ihm durch den Namen „Mikrostruktur“ belegt wurde. J. BRUCKMOSER hat ausführlich gezeigt, daß diese Orientierung dem Rhombendodekaeder, bekanntlich der Gleitfläche des Steinsalzes, entspricht. Die gleiche Orientierung wurde auch an den milchigen Stücken vom typischen Charakter trüber Medien betreffs der milchigen Trübung aufgefunden.

BRUCKMOSER vertritt — jedoch ohne nähere Begründung — die Ansicht, daß sich der blaue Farbstoff erst sekundär in die Gleitrisse nach (110) eingelagert habe.

Für diese Auffassung, die, wenn sie sich erweisen ließe, von höchster genetischer Wichtigkeit wäre, spricht die Beobachtung, daß sämtliche die Mikrostruktur aufweisenden Stücke u. d. M. eine sehr deutliche, wenngleich bloß mit dem empfindlichen Gipsblättchen erkennbare, Doppelbrechung von der Orientierung nach (110) erkennen lassen.

Es sind also tatsächlich an den diagonal gestreiften blauen Salzstücken natürliche Gleitlamellen vorhanden, die erst beim Erwärmen verschwinden.

Ein solches erwärmtes, isotrop gewordenes Stück zeigt die Mikrostruktur — jetzt der violetten Farbe — beträchtlich deutlicher als im unveränderten Zustande.

Der Pleochroismus gepreßter Stücke von diagonalen Streifung wurde bereits früher besprochen, an unveränderten Exemplaren mit deutlich doppelbrechenden Gleitlamellen konnten solche Absorptionsunterschiede niemals nachgewiesen werden.

Alkalische Reaktion.

WIEDEMANN und SCHMIDT¹ fanden, daß durch Belichtung mit Kathodenstrahlen braun und blau gefärbtes Steinsalz deutlich alkalisch reagiert; sie führen diese Eigenschaft auf die Anwesenheit von Natriumsubchlorid zurück; v. KRAATZ-

¹ WIEDEM. Ann. 64 78.

KOSCHLAU und L. WÖHLER (l. c. p. 322) geben alkalische Reaktion für das im Natriumdampf erhaltene Präparat an.

Bei der von mir vorgenommenen Prüfung konnte ich die Angaben der genannten Autoren bestätigen; ich fand eine ziemlich kräftige alkalische Reaktion des Körpers, die sich insbesondere bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator auf das beste konstatieren ließ.

Aus naheliegenden Gründen mußte hier mit besonderer Sorgfalt zu Werke gegangen werden. Ich wählte einige Stücke von verschiedener Färbung aus, die ich zuvor u. d. M. als frei von Spaltrissen erkannt hatte. Aus ihnen wurden kleinere Spaltstücke hergestellt, die mit Wasser übergossen stehen gelassen wurden; die gesättigten Lösungen wurden jeweils abgossen und durch frische Aufgüsse ersetzt, bis das ganze Spaltstück aufgelöst war. Es zeigte sich, daß sämtliche abgossenen Lösungen — mit Phenolphthalein geprüft — stark alkalisch reagierten. Am stärksten war die Reaktion der gelben Salze.

Bezüglich des natürlichen Steinsalzes hat FR. FOCKE (l. c. p. 50) beobachtet, daß „eine Lösung von 8 g tiefblauem Steinsalz von Staßfurt weder auf Lackmuspapier noch auf Kurkumapapier alkalisch reagierte“. Über die Abwesenheit der alkalischen Reaktion berichten auch L. WÖHLER und V. KRAATZ-KOSCHLAU.

Nun ist die alkalische Reaktion des blauen Steinsalzes allerdings viel zu schwach, um mittels eines gewöhnlichen Reagenzpapiers wahrgenommen zu werden. Verwendet man hingegen wiederum Phenolphthalein, so zeigt sich eine allerdings sehr schwache, aber immer noch wahrnehmbare alkalische Reaktion.

Steinsalz vom Charakter trüber Medien.

Das blaue Steinsalz von Staßfurt wird von milchig getrübbten Partien begleitet, welche BRUCKMOSER (l. c. p. 55—57) eingehend beschrieben hat. Beim Erhitzen solcher Stücke vor dem Bunsenbrenner findet jedesmal eine heftige Dekrepitation statt. Erwärmt man in einem Probegläse, so wird ein bituminöser Geruch wahrgenommen.

Die Stücke behalten auch nach dem Erhitzen den Cha-

rakter trüber Medien bei. Nach dem Pressen läßt sich u. d. M. ein deutlicher Pseudopleochroismus wahrnehmen ohne jede Spur einer Farbenänderung. Aus diesen Angaben und dem Umstande, daß sich ganz ähnliche Steinsalze und Sylvine vom Charakter trüber Medien in zahlreichen Salzlagerstätten vorfinden, ohne von blauem Steinsalz begleitet zu werden (z. B. Kalusz), dürfte zu schließen sein, daß eine innigere Beziehung zwischen den blauen Partien und den milchigen Trübungen, die niemals „bis an die blauen Partien heranreichen“ und „auffallend parallel allen Krümmungen der blauen Partie folgen“, nicht besteht.

Pyrophosphoreszenz.

K. v. KRAATZ-KOSCHLAU und L. WÖHLER haben beim Erhitzen des natürlichen blauen Steinsalzes die Erscheinungen der Pyrophosphoreszenz wahrgenommen, die sich in dem Auftreten eines schwachen, aber deutlichen weißen Lichtes äußern soll. Trotz mehrfacher Versuche, angestellt an verschiedenen Vorkommen blauen Steinsalzes, so an denen von Kalusz, Ischl, Hallstatt und Staßfurt, gelang es mir nicht, diese Eigenschaft irgend einmal zu beobachten. Ich glaube daher schließen zu dürfen, daß das von den beiden Autoren beobachtete Phosphoreszenzlicht auf einen zufälligen Umstand zurückgeführt werden muß. Am nächsten läge es wohl, an eine Beimengung bituminöser Substanz zu denken, auf welche die genannten Autoren ja die Färbung zurückführen, doch ergab mir das unzweifelhaft von Petroleum in feinsten Verteilung gefärbte braune Salz von Starunia in Galizien¹ bei der Prüfung auf Pyrophosphoreszenz gleichfalls ein negatives Resultat.

Ergebnisse.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse seien hier in einigen Sätzen zusammengefaßt:

1. Die Vorkommnisse der polychromen Salze auf den österreichischen Steinsalzlagerstätten ist von zweierlei Art:

¹ Nach dem Pressen konnte an diesem „farbigen Steinsalz“ keine Spur von Flächenfarbe oder Pleochroismus wahrgenommen werden, trotzdem ein ziemlich hoher Grad von Doppelbrechung nachweisbar war.

einmal erscheint das blaue Steinsalz als ältere oder sogar als eine der ältesten Bildungen, umhüllt von Anhydrit, Kalkstein, jüngerem ungefärbten Steinsalz oder Sylvin (Kalusz), das andere Mal als buntes Fasersalz gangförmig im Salzton. Bei Kalusz findet sich das blaue Steinsalz in rundum ausgebildeten Kristallen in farblosem Sylvin.

2. Die blaue, violette, lavendelblaue und purpurrote Färbung des natürlichen Steinsalzes subsumieren unter die gleiche Kategorie.

3. Die durch Erhitzen in Lithiumdampf erhaltenen farbigen Steinsalz- und Sylvinpräparate unterscheiden sich in nichts von den mit anderen Alkalimetalldämpfen gefärbten.

4. Die Färbung der Alkalihalogenide ist unabhängig von dem zur Färbung angewandten Alkalimetall; verschiedene Alkalimetalle erzeugen an demselben Halogenid dieselbe Färbung und verschiedene Salze werden von dem gleichen Alkalimetall in anderer Art gefärbt.

5. Das purpurrote Salz von Staßfurt wird beim Erhitzen farblos wie das blaue.

6. Erhitzt man ein durch Alkalimetalldampf braun gefärbtes Salz bis die nächste Farbenänderung eintritt und wirft es rasch in kaltes Wasser, so findet sich die ursprüngliche Farbe wieder ein, was bei langsamem Erkalten nicht der Fall ist. Die natürlichen polychromen Salze zeigen dieses Verhalten nicht.

7. Das Strichpulver des tiefblauen Steinsalzes ist deutlich violett.

8. Das natürliche blaue und purpurrote Steinsalz, das durch Alkalidämpfe gefärbte Steinsalz und die übrigen durch Alkalimetalle gefärbten Alkalihalogenide und das subtraktiv durch Kathodenstrahlen gefärbte Steinsalz werden, nachdem auf sie ein orientierter Druck ausgeübt wurde, pleochroitisch. Die Substanz wird um so stärker pleochroitisch, je weniger plastisch sie ist.

Senkrecht zur Druckrichtung ist die stärkere Absorption in der Druckrichtung die schwächere. Der ersteren entspricht ein blauer, der letzteren ein purpurroter oder violetter Farbenton. Ein und dasselbe Halogenid, durch verschiedene Metaldämpfe gefärbt, gibt den gleichen Pleochroismus.

Mit Berlinerblau gefärbtes Salz wird nach dem Druck nicht pleochroitisch.

9. Mischkristalle von Chlorsilber und Steinsalz (Huantajayit) nehmen beim Erhitzen im Metalldampf eine braune oder zitronengelbe Farbe an und werden nach dem Druck nicht pleochroitisch.

10. Künstliche Steinsalzpräparate, die die Erscheinung der Pseudofluoreszenz erkennen lassen, lassen gepreßt eine Verminderung, erhitzt eine Verstärkung dieser Eigenschaft erkennen. Bei starker Erhitzung bis zum Schmelzen zeigen diese Präparate in der Aufeinanderfolge der Erhitzungsfarben ein ganz anderes Verhalten als die anderen Metalldampfpräparate.

10. Das künstlich gefärbte braune Steinsalz wird nach dem Pressen nicht pleochroitisch, nimmt jedoch nach einiger Zeit eine blaugrüne Farbe an. Dasselbe tritt ein, wenn man das gepreßte Salz mit chemisch wirksamen Strahlen belichtet.

11. Das natürliche blaue Salz zeigt — in tiefblauen Stücken — beim Auflösen eine Gasentwicklung, wie die durch Metalldampf gefärbten Salze. Eine analytische Untersuchung dieses Gases wäre erwünscht.

12. An dem eine Mikrostruktur nach dem Rhombendodekaeder zeigenden natürlichen blauen Salz von Staßfurt wurde Doppelbrechung bemerkt, die darauf hinweist, daß sich der Farbstoff // den Gleitlamellen nach (110) — also später — eingelagert hat.

13. Das natürliche blaue Salz gibt in manchen Fällen eine alkalische Reaktion wie die künstlich erhaltenen Präparate.

(Nachtrag während der Korrektur.) Die vorliegende Arbeit war bereits zu Beginn Oktober 1907 bei der Redaktion eingelaufen. Mittlerweile hat Herr H. SIEDENTOPF, ausgehend von meinem Druckversuch, weitere Unter-

suchungen über das blaue Steinsalz veröffentlicht¹, obschon ich in meiner ersten Publikation (Centralbl. f. Min. etc. 1907. p. 166—168) Druckversuche an den künstlich gefärbten Salzen in Aussicht gestellt hatte. Ich überlasse es allen billig denkenden Fachgenossen, sich über das Verhalten des Herrn SIEDENTOPF in dieser Sache das entsprechende Urteil zu bilden.

¹ H. SIEDENTOPF, Über künstlichen Dichroismus von blauem Steinsalz. Verh. d. deutsch. phys. Ges. 9. Jahrg. 1907. p. 621—623. (Vorläufige Mitteilung.)

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: 1908

Band/Volume: [1908](#)

Autor(en)/Author(s): Cornu Felix

Artikel/Article: [Mineralogische und minerogenetische Beobachtungen.
22-57](#)