

Über färbende Bestandtheile des Amethysten, Citrins und gebrannten Amethysten

von

Arnold Nabl.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1899.)

Da man häufig findet, dass Amethyst und Citrin in einem und demselben Stücke nebeneinander vorkommen und in einer grossen Anzahl von Farbenabstufungen in einander übergehen, schien es mir untersuchenswerth, festzustellen, ob der in der Natur vorkommende Citrin mit durch Erhitzen gelb gewordenem¹ Amethyst nicht nur was Farbe, sondern auch was Constitution dieser färbenden Substanz anbelangt, identisch ist. Da man sich der vorerwähnten Umfärbung des Amethysten bedient, um aus diesem wohlfeilen Halbedelstein den verhältnissmässig werthvolleren Citrin herzustellen oder, besser gesagt, nachzuahmen² und dieses Verfahren bekannt ist, so wurde früher schon von der Identität des Citrines und gebrannten Amethysten gesprochen,³ doch wurde diese Annahme, ohne irgendwelche Aufführung von Beweisgründen, von Herrn Bauer nicht berücksichtigt.

Der einfachste Weg wäre nun, den gebrannten Amethysten, sowie den Citrin zu analysiren und hierauf die gefundenen Resultate zu vergleichen. Da jedoch hier die chemische Analyse wegen der allzu geringen Menge an färbender Substanz, wie

¹ Pogendorff's Annalen, Bd. 60, S. 519.

² Edelsteinkunde, M. Bauer, S. 103.

³ Edelsteinkunde, M. Bauer, S. 547.

sich bei den Untersuchungen von Heintz¹ und Poggen-
dorff¹ zeigt, nicht rationell durchgeführt werden kann und
deshalb ungenügende Resultate liefert, habe ich, wie dies auch
schon bei durchsichtigen Mineralien gemacht wurde, die Unter-
suchung auf spectral-analytischem Wege durchzuführen ge-
sucht, um hier Anhaltspunkte für die qualitative Analyse zu
finden.

Die Beobachtung der Absorptionsspectren führte ich mit
Hilfe des Vierordt'schen Doppelspaltes aus. Bei meinen Unter-
suchungen war das Arbeitszimmer dunkel. Als Lichtquelle
diente mir ein Argandbrenner, den ein eiserner Cylinder umgab,
aus welchem das Licht nur durch einen rechteckigen Ausschnitt
austreten konnte. Um paralleles Licht zu erzeugen, stellte ich
die Lichtquelle in den Brennpunkt einer Sammellinse. Überdies
habe ich noch den Apparat vor dem Eindringen fremden Lichtes
sorgfältigst geschützt. Das Spectrum wurde in eine grössere
Zahl von Beobachtungsbezirken von möglichst homogener
Färbung abgetheilt. Ich folgte hiebei der Eintheilung, welche
Herr Lampa in seiner Abhandlung »Über Absorption des
Lichtes in trüben Medien«² angegeben hat.

Bei Beobachtung der Absorption des Citrins benützte ich
als Vergleichsspectrum das Spectrum meiner Lichtquelle. Mein
Citrin (Fundort: Cetrine, Minas Geraes, Brasilien) war von
intensiver, goldgelber Farbe; aus demselben wurde eine plan-
parallele Platte von 3·65 *mm* Dicke hergestellt und auf Absorp-
tion untersucht. Ich bestimmte in jedem der 13 in Fig. 1 ein-
gezeichneten Spectralbezirke die Absorption in Procenten des
einfallenden Lichtes. Im Ganzen wurden 30 Beobachtungs-
reihen gemacht. 16 dieser Beobachtungsreihen fand ich für die
graphische Darstellung brauchbar; Fig. I, 1 gibt das Mittel
dieser 16 Reihen, und zwar sind die absorbirten Lichtmengen
(die einfallenden in jedem Bezirke = 100 gesetzt) als Ordinaten
aufgetragen. Ebenso ist dieses Mittel zur tabellarischen Zu-
sammenstellung benützt worden (Tabelle I). Wie man sieht,
nimmt die Absorption mit abnehmender Wellenlänge zu; sie

¹ Poggenдорff's Annalen, Bd. 60., S. 519; Bd. 54, S. 377.

² Diese Berichte, Bd. C. IIa., 1891, S. 3.

beginnt im Gelben merklich zu werden und steigt bis zum äussersten Violett an.

Qualitativ dieselbe Curve fand aber H. W. Vogel¹ für Eisenoxyd. Der Citrin gibt also das Absorptionsspectrum der Eisenoxydverbindungen.

Um nun die bekannte Unvollkommenheit der Bestimmung der Absorption mittelst des Vierordt'schen Doppelspaltes möglichst zu paralysiren,² gebrauchte ich bei Bestimmung der Absorption des natürlichen und gebrannten Amethysten nicht das Spectrum der Lichtquelle als Vergleichsspectrum, sondern das des Citrins. Von allen vier Spectren ist dieses das inten-

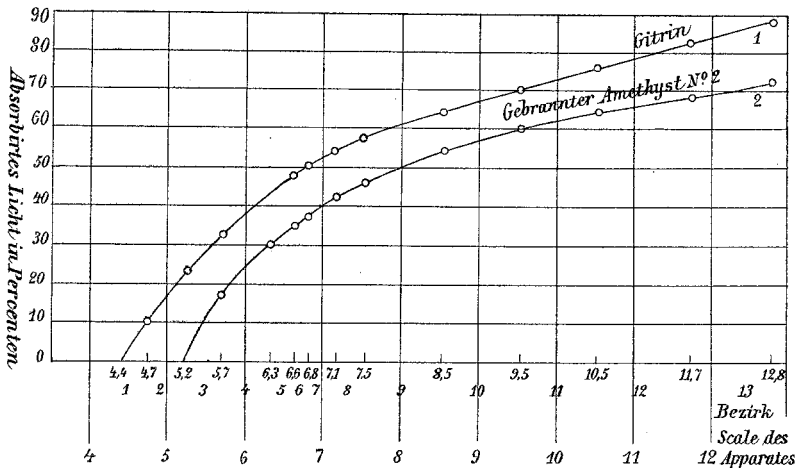


Fig. I.

sivste, aber doch lichtschwächer als jenes der Lichtquelle, so dass die Fehlerquelle, welche aus zu grossen Helligkeitsunterschieden der verglichenen Spectra herrührt, vermindert erscheint. Wenn nun auch die gefundene Helligkeitsvertheilung im Spectrum des Citrines mit einer grösseren Unsicherheit behaftet ist, welche somit auch auf die mit demselben verglichenen Spectra des natürlichen und geglühten Amethysten übergeht, so sind sie doch bei Anwendung des Citrinspectrums als Standardspectrum mit diesem in vollkommenerer Weise

¹ Vogel, Praktische Spectralanalyse, S. 251. Fig. 130, 3.

² D. W. Murphy, Spectrophotom. Studien. Astrophys. Journ., 6, S. 1 bis 21, 1897.

vergleichbar; auf die Relativwerthe kam es ja aber bei dieser Untersuchung wesentlich nur an.

Der Amethyst war ebenfalls brasilianischer Herkunft und von dunkelvioletter Farbe. Er war planparallel geschliffen und besass gleiche Dicke mit dem früher untersuchten Citrin. Seine Absorption, an der Grenze zwischen Gelb und Grün beginnend, erreicht ihr Maximum noch im Grünen, verringert sich dann gegen Indigo, um im Violetten wieder etwas zu steigen. In Fig. II, 1 sehen wir das Spectrum des Amethysten graphisch dargestellt; es ist mit dem des Citrins verglichen, dessen Absorption in jedem Bezirke zuerst = 0 angenommen wurde, hier aber schon auf die früher gefundenen Werthe der Absorption des Citrins vergleichshalber umgerechnet ist.

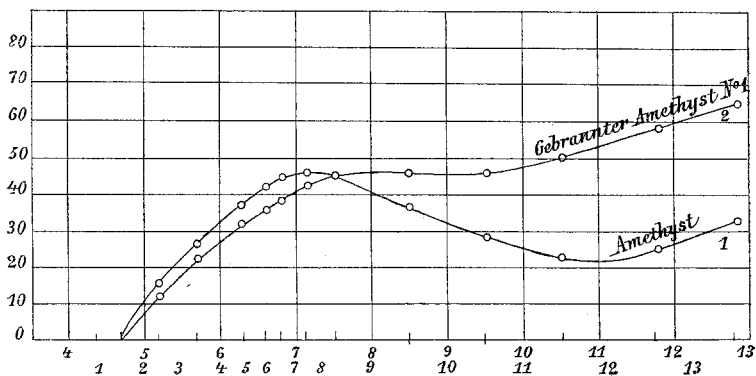


Fig.II.

Eine ähnliche Absorptionscurve zeigt Eisensesquirhodanid in ätherischer Lösung.¹ Da aber, wie bekannt, die Absorption einer Verbindung von deren Lösungsmittel abhängen kann, so wäre es nun das Einfachste gewesen, Glasmasse mit Rhodaneisen zu färben, wobei die Kieselsäure als Lösungsmittel fungirt, und dann die so gefundene Absorption mit der des Amethysten zu vergleichen. Ich stellte diesen Versuch an, erhielt aber, wie schon früher leicht anzunehmen war, beim Schmelzen des Glases mit dem Eisenrhodanid einen gelben Glasfluss, der nichts anderes enthielt als Eisenoxyd, das durch Oxydation des Rhodaneisens entstanden war. Nachdem dies undurch-

¹ Vogel, Praktische Spectralanalyse, S. 64, Fig. 59, 2; S. 250, Fig. 130, 4.

führbar ist, imprägnirte ich nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Eintauchen eines erhitzten Steines in eine färbende Lösung, einen Bergkrystall mit Rhodaneisen. Leider traten hier wieder so viele Sprünge auf, dass von einem genauen Schleifen und Untersuchen auch da nicht die Rede sein konnte. Ich musste mich also vorläufig mit der Ähnlichkeit der Absorptionen von Rhodaneisen in ätherischer Lösung und von Amethyst begnügen.

Die angewandte Amethystplatte wurde hierauf geglüht und zur Beobachtung der Absorption im geglühten Amethyst benützt. Ich nahm feingepulverte Holzkohle, füllte dieselbe in einen Stahliegel und bettete den Amethyst darin so ein, dass er von Kohlenstaub ganz umgeben war. Dies hat vor dem Erhitzen in freier Flamme den Vortheil, dass keine Sprünge eintreten, was ja für die spectralanalytische Untersuchung von grösster Wichtigkeit ist. Erhitzt man in freier Flamme, so treten eine Unzahl kleiner Sprünge im Gefüge des Krystalles auf, welcher Umstand es dann mit sich bringt, dass das Aussehen des geglühten Amethysten nicht gelb, sondern weiss ist. Im Mikroskope lassen sich diese Sprünge leicht erkennen. Nimmt man als Emballage für den zu glühenden Amethyst auch unsere stärksten Oxydationsmittel oder etwas ganz Indifferentes, wie Seesand, so tritt die gewünschte Farbenänderung dennoch ein. Von einer reducirenden Wirkung der Kohle auf den Amethyst kann also a priori hier nicht die Rede sein.

Der so beschickte Stahliegel wurde nun 15 Minuten lang durch einen Teklu-Brenner erhitzt. Der erkaltete Amethyst hatte bereits seine violette Färbung eingebüsst und erschien schwach gelb gefärbt. Seine Absorption hat sich mit seiner Farbe geändert. Wie Fig. II, 2 und Tabelle III zeigen, ist die Absorption im Violetten gesteigert, nur im Blau zeigt die Curve noch eine Depression, welche an die frühere Absorption des Amethysten noch etwas erinnert.

Unter denselben Bedingungen wie früher erhitzte ich nun den schon einmal geglühten Amethysten noch 15 Minuten; er wurde nun schön gelb, jedoch war diese Färbung, wie man deutlich sah, nicht überall von gleicher Intensität. Die Absorption,

an verschiedenen Stellen der Platte gemessen, zeigt als Mittel von 14 Beobachtungsreihen Fig. I, 2 und Tabelle IV. Die Absorption ist qualitativ dieselbe wie beim Citrin, nur erscheint die Curve des gebrannten Amethysten der geringeren Concentration wegen fast parallel zu der des Citrins verschoben. Den Resultaten der spectralanalytischen Untersuchung zu Folge wäre also der Citrin mit dem gebrannten Amethyst identisch, beide Färbungen würden durch Eisenoxyd bedingt, und der Amethyst erhalte seine Farbe durch Beimengungen von Rhodaneisen.

Tabelle.

Bezirk	I.	II.	III.	IV.
1	10·32	—	—	—
2	22·51	15·13	10·05	—
3	34·06	24·64	21·32	16·83
4	42·85	35·08	32·28	31·07
5	47·48	41·92	37·02	35·23
6	51·03	44·17	39·66	39·10
7	54·12	45·83	40·94	42·33
8	58·23	43·70	43·43	46·15
9	64·17	36·48	46·17	54·09
10	70·30	29·00	44·10	60·73
11	75·87	21·53	50·37	63·69
12	83·43	24·77	58·03	67·58
13	88·63	32·26	63·81	72·43

Da ich mich auf die blosse Ähnlichkeit der Absorptionscurve des Amethysten mit der des Rhodaneisens nicht verlassen wollte, machte ich nun, nachdem mir durch die Spectralanalyse Rhodaneisen angezeigt worden war, eine qualitative Analyse dieser Verbindung. Kohlenstoff und Eisen hatte Heintz¹ bereits nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Er legte jedoch dem Kohlenstoffgehalte, da derselbe nur 0·00273% betrug,

¹ Poggendorff's Annalen, Bd. 60, S. 519.

kein Gewicht bei und will bestätigt haben, dass die Annahme Poggendorff's, der färbende Bestandtheil im Amethyst sei eine eisensaure Verbindung,¹ doch richtig sein könnte.

Nun ist aber eisensaures Natrium so unbeständig, dass es mir nicht einmal gelang, trotz schneller Operation einen Bergkrystall mit demselben zu imprägniren, und dann ist ja bekanntlich eisensaures Natrium nur in concentrirt, alkalischer Lösung existenzfähig; verdünnt man mit Wasser, so fällt gleich wieder das Hydroxyd aus. Wenn man sich nun die Entstehung eines Amethysten in der Natur vorstellt, so könnte sich nach dieser Annahme überhaupt kein Amethyst in der Natur vorfinden.

Wenn ich nun Rhodaneisen qualitativ nachweisen will, so kann ich nichts anderes thun, als noch auf Schwefel und Stickstoff zu prüfen. Da jedoch der Nachweis auf Stickstoff nur durch Aufschliessen in einem Platingefäss unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure geführt werden kann,² musste ich der analytischen Schwierigkeiten wegen von einem solchen absehen und beschränkte mich nur auf qualitative und quantitative Bestimmung des Schwefels. Zu diesem Zwecke schloss ich fein gepulverten Amethyst mit der sechsfachen Menge Soda und etwas ebenfalls auf Reinheit geprüften Salpeter in einem Platintiegel auf. Nachdem die Kieselsäure durch dreimaliges Eindampfen mit Salzsäure und darauffolgendes scharfes Trocknen im Trockenschranke wie gewöhnlich unlöslich gemacht worden war, gab das Filtrat, in der Hitze mit Chlorbarium gefällt, eine in Salpetersäure unlösliche, starke Trübung von Bariumsulfat. Da aber bekannt ist, dass durch Erhitzen eines Platintiegels in der Gasflamme öfters aus derselben Spuren von Schwefelsäure in den Tiegel gerathen und ich Bedenken hegte, dass mein Schwefelsäuregehalt derselben Provenienz sein könnte, führte ich einen blinden Versuch aus und fand, dass im Muffenofen, bei derselben Zeit der Erhitzung, bei Anwendung desselben Platintiegels und derselben Substanzmenge keine Schwefelsäure

¹ Poggendorff's Annalen, Bd. 54, S. 377.

² Obgleich der Nachweis des Stickstoffs wegen der anzuwendenden grossen Substanzmenge Schwierigkeiten begegnet, so soll eine Bestimmung desselben noch versucht werden.

in den Inhalt des Tiegels kommt; die Probe ist nach tagelangem Stehen klar geblieben. Anders verhielt es sich bei einem grösseren Tiegel, den ich, um mehr Substanz in Anwendung bringen zu können, im Gebläse erhitzen musste. In der darin geschmolzenen Soda liess sich deutlich Schwefelsäure nachweisen, wesshalb ich mich genöthigt sah, die quantitative Analyse mit verhältnissmässig kleineren Mengen durchzuführen. Die besten Dienste würde hier allerdings ein Gebläse mit Spiritusheizung leisten.

Da die Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat bei Gegenwart von Eisen, wie F. W. Küster und A. Thiel zeigen,¹ fehlerhaft ausfallen kann, schwankte ich, ob ich nicht die von ihnen angegebene Behandlung des Bariumsulfates anwenden sollte; da sich jedoch diese Fehler nur bei »irgend beträchtlichen Mengen von Eisen« einstellen, im Amethyst aber nur 0·013% Eisen vorhanden sind und ich überdies beim geringen Gewichte der angewandten Substanz auch nur sehr wenig Bariumsulfat erhielt, sah ich mich veranlasst, von dieser Correctur der althergebrachten Schwefelsäurebestimmung abzu-
sehen.

Die quantitative Analyse ergab:

- I. 1·5774 g Amethyst 0·0602 g Bariumsulfat.
 II. 0·8469 g Amethyst 0·0331 g Bariumsulfat.

	Gefunden	
	I.	II.
S	0·52	0·53%

Dieser zur quantitativen Bestimmung des Schwefels angewandte Amethyst war ein Gemenge von dunklen, mittleren und hellsten Krystallstücken; die Gangart war von denselben mechanisch sorgfältigst getrennt worden.

Der Schwefelgehalt ist also ein weit grösserer als ich bei der vorhandenen geringen Menge von Kohlenstoff für Rhodan-eisen gerechnet habe. Wenn aller Kohlenstoff als Bestandtheil des Rhodans an Eisen gebunden wäre, so würde dies nur einem Schwefelgehalte von 0·0072% und einem Stickstoffgehalt von

¹ Zeitschrift für Anorganische Chemie, Decemberheft 1898.

0·0031% entsprechen. Vom vorhandenen Eisen sind dann nur 32% an Rhodan gebunden und vom gefundenen Schwefel gar 1·3% in erklärlicher Weise nöthig.

Demnach würde aber der Gehalt von Rhodaneisen im Amethyst betragen:

C	0 0027%
S	0·0072%
N	0·0031%
Fe	0·0042%
Krystallwasser..	0·0040%
	0·0212% Rhodaneisen.

Dass aber Rhodaneisen mit grosser Wahrscheinlichkeit die Färbung des Amethysten bewirkt, möge noch aus folgender Beobachtung hervorgehen.

Erhitzt man Rhodaneisen, welches bekanntlich 6 Krystallwasser hat, an der Luft nicht allzu hoch, so wird es gelb. Lässt man es nun an der Luft wieder abkühlen, so nimmt es nach Kurzem seine rothe Farbe wieder an. Die Zersetzung scheint sich nur auf die Abspaltung des Wassers beschränkt zu haben, das nun wieder aus der Luft aufgenommen wird.

Als ich Amethyst auf die Temperatur seiner Entfärbung prüfen wollte, beobachtete ich dasselbe Phänomen. Ich erhitzte ein Amethyststück in einen Paraffinbade, dessen Temperatur durch ein Thermometer gemessen wurde; bei einer Temperatur von noch unter 150° C. entwichen unter Knacken Wasserblasen aus dem Krystalle an die Oberfläche des Paraffines, um hier zu verdampfen. Nun weiss ich wohl, dass dieses Wasser den zahlreichen Interpositionen in Quarzarten¹ zuzuschreiben ist. Jedoch wie dieses Wasser, so können auch jene 6 Krystallwasser aus den Rhodaneisenmolekülen auf dieselbe Weise, ganz oder zum Theile durch das poröse Gefüge des Amethysten entweichen. Bei 180° C. schien mir der Amethyst nicht mehr violett. Ich entnahm ihn dem Paraffin und liess ihn erkalten. Innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden hatte er aber seine

¹ Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, XI. B., B. I, S, 263.

frühere Farbe wieder angenommen. Wenn auch diese Beobachtung kein qualitativer Nachweis von Rhodaneisen ist, so spricht sie doch nicht gegen einen solchen.

Auch die Entstehungsweise des Amethysten ist mit der Annahme des Rhodaneisens als färbende Beimengung zu vereinbaren. Es sind aus Mutterlauge gewachsene Krystalle, bei deren Bildung keine hohen Temperaturen mit im Spiele gewesen sein mussten, waren sie es aber doch in manchen Fällen, dann finden wir eben den Amethyst als Citrin vor. Zeigt doch dieser gelbe Quarz alle Eigenschaften des Amethysten, dieselbe Ausbildung der Krystalle und dieselbe winkelige Streifung auf den Endflächen.¹ Doch gar so häufig dürfte man nicht Gelegenheit haben, schön ausgebildete Citrinkrystalle studiren zu können; wir finden in unseren grössten Sammlungen meist nur Bruchstücke, und in solchen scheint denn der Citrin auch meist gefunden zu werden. Dies aber spräche wieder dafür, dass dieser gelbe Quarz durch Druck und damit verbundene Erhitzung entstanden sein kann. Bei unvorsichtigem Erhitzen wurden mir schöne Amethystkrystalle wohl gelb, gingen aber gleichfalls in Brüche; auch zeigten sie, wie der natürliche Citrin, die Eigenschaft des Opalisirens.

Ich will keineswegs sagen, dass in allen Fällen der in der Natur vorkommende Citrin einst Amethyst war; es können auch in mit Eisenoxyd gesättigter Mutterlauge Citrine wachsen; aber ausgeschlossen ist die hier beleuchtete Umwandlung in der Natur doch keineswegs.

Zum Schlusse fühle ich mich endlich gedrängt, Herrn Hofrath v. Lang, der mir die Durchführung des optischen Theiles meiner Arbeit in seinem Institute gütigst gestattete, sowie Herrn Privatdocent Dr. Lampa, für seine freundliche Unterstützung, den geziemenden Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Ed. Lippmann, der mich auf den Gedanken brachte, die Analyse spektroskopisch einzuleiten, sei an dieser Stelle gedankt; jedoch nicht weniger fühle ich mich dem k. k. naturhistorischen Hofmuseum verpflichtet, das mir das nöthige Untersuchungsmaterial freundlichst zur Verfügung stellte.

¹ Edelsteinkunde, M. Bauer, S. 547.