

Untersuchungen über die Färbung der Rauchquarze oder sog. Rauchtopase

Autor(en): **Forster, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1871)**

Heft 745-791

PDF erstellt am: **22.07.2024**

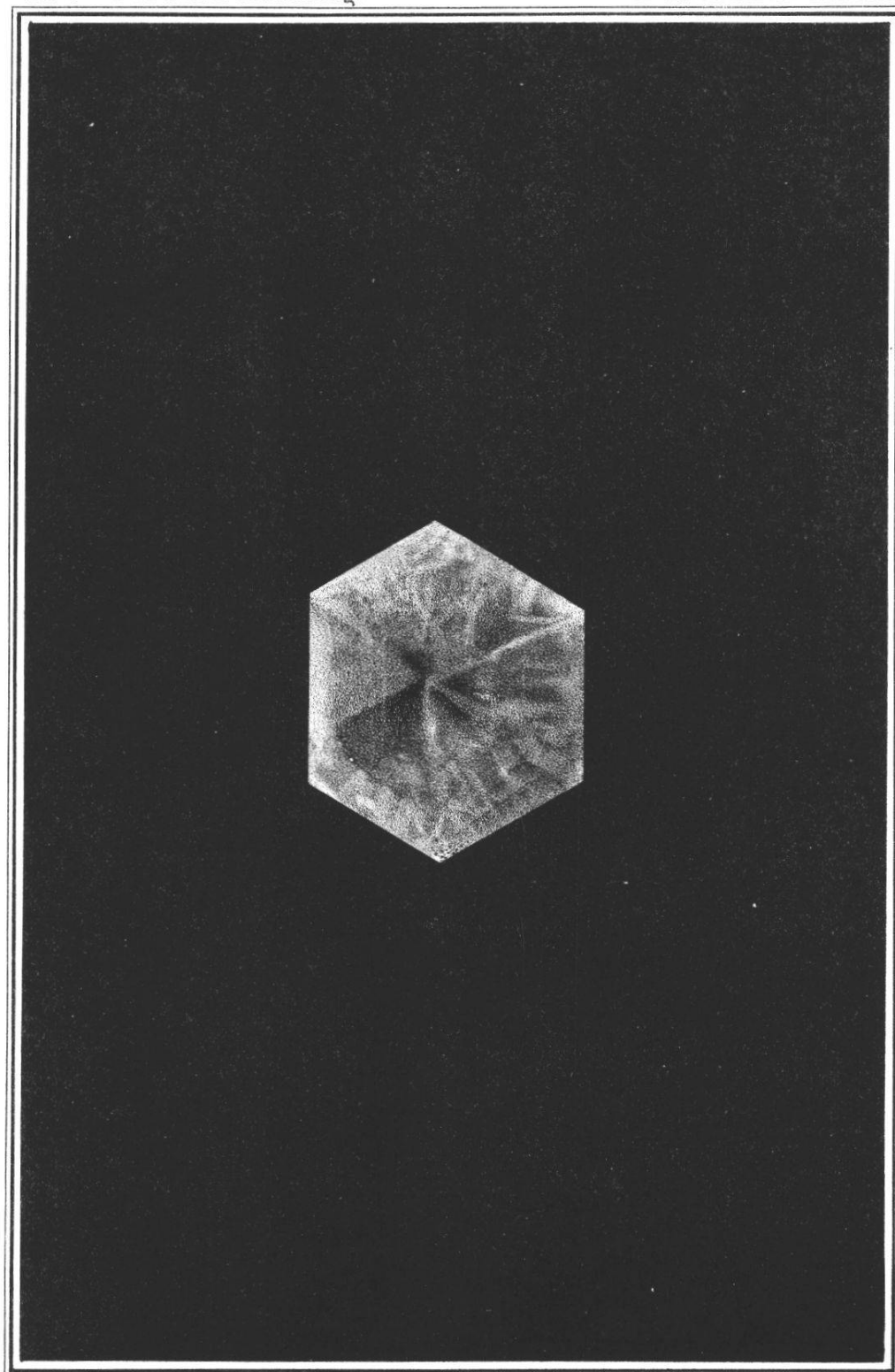
Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-318854>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.



Nach einer Photographie

F. Lips, Lith.

Prof. Dr. A. Forster.

Untersuchungen über die Färbung der Rauchquarze oder sog. Rauchtöpfe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 18. Februar 1871.)

Der im Jahre 1868 gemachte reiche Fund an ausgezeichneten schwarzen Bergkrystallen regte im Schooss der Berner naturforschenden Gesellschaft die Frage nach der Ursache der schwarzen Färbung dieser sogenannten Morione an.

Zunächst zeigte ein einfacher Versuch, dass die Farbe beim Erhitzen verschwand, wodurch die Krystalle ebenso wasserklar und farblos wurden, wie der schönste Bergkrystall.

Die Färbung konnte nun entweder in einer Beimengung organischer Substanz, welche durch Erhitzen zerstört wird, oder aber in einer durch das Erhitzen bedingten Umlagerung der Moleküle ihren Grund haben. Die letztere Möglichkeit würde demnach den sog. Rauchtöpfe als eine allotrope Modifikation des Bergkrystalles ansehen.

Die folgenden Untersuchungen wurden nun zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten vorgenommen.

Im Kleinen angestellte Versuche (d. h. mit 10—12 Grm.) ergaben beim Glühen eine Gewichtsabnahme von circa 1 Milligrm., also eine so kleine Grösse, dass man nicht einmal überzeugt sein konnte, ob überhaupt eine Gewichtsabnahme des Minerals eintrete oder ob die

gefundene Abnahme nicht Veränderungen des Tiegels, wie sie ja beim Glühen bis zu diesem Betrage fast immer eintreten, zuzuschreiben seien. Diese Versuche waren demnach nicht geeignet, die Frage aufzuklären.

Es stellte sich nun heraus, dass die Entfärbung des Minerals bereits bei einer unter 200 ° C. liegenden Temperatur eintrete, und dieser Umstand war nur geeignet, die Vorstellung sich zersetzender organischer Substanz zu erschweren.

Kochen mit Königswasser oder einer Mischung von Schwefelsäure mit chromsaurem Kali veränderte die Färbung nicht im Mindesten.

So stand die Sache, als Prof. Flückiger der Gesellschaft in der Sitzung vom 20. März 1869 das Ergebniss des folgenden Versuches mittheilte.

74 Grm. zerkleinerten Rauchquarzes wurden nach gehörigem Trocknen in ein Verbrennungsrohr gebracht. An dasselbe war ein gewogenes Chlorcalciumrohr und desgleichen Liebig'scher Kaliapparat befestigt. Nun wurde durch das Rohr getrockneter Sauerstoff geleitet, und nachdem man annehmen durfte, dass der ganze Apparat mit reinem Sauerstoff gefüllt sei, das Rohr in einem Gas-Verbrennungsofen, unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff, erhitzt. Die Entfärbung begann schon bei einer Hitze, welche bei Weitem nicht so hoch ging, wie diess etwa bei einer Elementaranalyse zu geschehen pflegt.

Nach vollkommener Entfärbung wurden Chlorcalciumrohr und Kaliapparat wieder gewogen und eine geringe Gewichtszunahme in zwei Versuchen gefunden.

Versuch.	Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres.	Gewichtszunahme des Kaliapparates.
I. (74 Grm.)	25 milligrm.	6 milligrm.
II. (73,8 Grm.)	45 »	3 »

Herr Prof. Flückiger glaubte aus diesem Resultate schliessen zu dürfen, dass die Färbung in einem kohlenstoffhaltigen Körper ihren Grund habe. Schon in jener Sitzung protestirte der Verfasser gegen diesen Schluss, indem die gefundene Gewichtszunahme, welche Herr Flückiger für Kohlensäure hielt, viel zu gering ist, um einen Schluss zu erlauben.

Betrachtet man das Ergebniss beider Versuche, welche mit gleichen Mengen desselben Quarzes ausgeführt wurden, so muss sofort die enorme Differenz beider Resultate auffallen. In der That ist die Differenz beider Resultate ebenso gross, als der ganze Werth des kleineren Resultates.

Hierdurch wird natürlich die Bedeutung des ganzen Versuches illusorisch.

Wie kommt es nun, dass ein so ausgezeichnete Beobachter, wie Flückiger, ein solches Resultat erhalten konnte?

Eine kleine Ueberlegung wird uns diess begreiflich machen.

Ein Liebig'scher Kaliapparat hat eine mittlere Capacität von 80 C. C. und ist etwa zur Hälfte mit Kalilauge, zur andern Hälfte vor dem Versuche Flückiger's mit Luft, nach dessen Versuch mit Sauerstoff gefüllt.

Bei den gewöhnlichen Verhältnissen in Bern, d. h. Zimmertemperatur von 18° C. und einem Drucke von 715^{mm} , beträgt das Gewicht

eines Cub.-Centimeters Sauerstoff = 0.001266 Grm.

» » » Luft = 0.001142 »

Demnach erhalten wir

$(0.001266 - 0.001142) \cdot 40 = 0.00496$ Grm.,

d. h. 5 Milligr. als Gewichtsvermehrung des

Kaliapparates, bedingt durch den Umstand, dass der Apparat vor dem Versuche mit Luft, nach demselben mit Sauerstoff gefüllt war.

Wir sehen, dass diese Grösse $\frac{5}{6}$ des Betrages im ersten, und $\frac{5}{3}$ des Betrages des zweiten Versuches ausmacht, d. h. das Gewicht der eventuellen Kohlensäure würde sich aus dem zweiten Versuche als — 2 Mgrm. (!) ergeben.

Dieses unmögliche Resultat des Versuches von Prof. Flückiger muss nothwendig seinen Grund in Beobachtungsfehlern von einer im Vergleich zum Resultat so bedeutenden Grösse haben, dass durch sie der Werth des ganzen Resultates und in Folge dessen auch des gezogenen Schlusses auf Null reduziert wird.

Suchen wir nun diese Beobachtungsfehler zu erklären. Es sind die gleichen Fehler, welche die Chemiker im Allgemeinen bei ihren Wägungen zu machen pflegen.

1) Wägen die Chemiker im Allgemeinen mit ungeprüften Gewichtssätzen, von deren gewöhnlichen Fehlern sie sich wohl kaum Rechenschaft geben, da sie sonst in der Publikation ihrer Resultate gewiss die Angaben von Decimilligrammes vermeiden würden.

Im Folgenden will ich die Correctionstabellen zweier Gewichtssätze der eidgenössischen Eichstätte mittheilen, da dieselben geeignet sind, Licht über die Grösse dieser Fehler zu verbreiten.

I. Vergoldete Messinggewichte, untersucht von Wild¹⁾ und Hermann.

	Grm.	Mgrm.
50 Grm.-Stück =	50	+ 2,65
20 » » =	20	+ 5,14

¹⁾ Wild, Bericht über die Arbeiten zur Reform der schweizerischen Urmaasse, pag. 123.

	Grm.	Mgrm.
10 Grm.-Stück	= 10	+ 1,32
10* » »	= 10	+ 1,77
5 » »	= 5	— 1,45
2 » »	= 2	+ 0,13
2* » »	= 2	+ 1,74
1 » »	= 1	— 0,64

Hieraus erhält man den mittleren Fehler eines Gewichtsstückes, abgesehen von seiner Grösse = 1,85 Mgrm.

II. Vergoldete Argenta-Gewichte, untersucht von Hermann und Wild.

	Grm.	Mgrm.
50 Grm.-Stück	= 50	— 2,82
20 » »	= 20	— 1,49
10 » »	= 10	— 0,72
10* » »	= 10	— 0,43
5 » »	= 5	+ 1,59
2 » »	= 2	+ 0,85
1 » »	= 1	+ 0,29
1* » »	= 1	+ 0,50
1** » »	= 1	+ 0,39

Dieser Satz ergibt also für ein Gewichtsstück einen mittleren Fehler von 1,01 Mgrm.

Sollte aber auch ein Chemiker ausnahmsweise seinen Gewichtssatz erst prüfen und eine Correctionstabelle anfertigen lassen, so hätte diese nur für kurze Zeit wirklichen Werth. Die viel gebrauchten Gewichte werden ihr Gewicht stets ändern, und ganz besonders gilt diess von den kleinen Blechgewichten, welche die Unterabtheilungen des Grammes bilden. Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich die Vermuthung ausspreche, dass bei gebrauchten Sätzen z. B. die Centigrammes-Stücke meist um einen beträchtlichen Bruchtheil ihres Werthes zu leicht sein dürften.

Selbst wenn ein Gewichtssatz wenig gebraucht und mit Sorgfalt aufbewahrt wird, ändert sich, wie Wild nachgewiesen hat, der Werth der vergoldeten Stücke noch Jahre lang bemerklich.

Wild erklärt diess aus kleinen Hohlräumen, welche durch kaum erkennbare Poren mit der Oberfläche in Verbindung stehen, sich beim galvanischen Vergolden und nachherigen Auskochen in destillirtem Wasser mit Flüssigkeit füllen, welche Flüssigkeit später durch die feinen Poren langsam verdunstet.

2) Pflegen die Chemiker bei ihren Wägungen keine Rücksicht auf herrschenden Druck, Feuchtigkeit und Temperatur zu nehmen, mit andern Worten, ihre Wägungen nicht auf den leeren Raum und 0° C. zu reduzieren. Das Unterlassen dieser Reduktion kann aber bei so voluminösen Apparaten, wie z. B. ein Kaliapparat, sehr bemerkliche Fehler veranlassen.

Um diess nachzuweisen, wollen wir annehmen:

$$V = \text{Volumen des Kaliapparates} = 80 \text{ C. C.}$$

$$L = \text{Lufttemperatur} = 18^\circ \text{ C.}$$

$$B = \text{Barometerstand} = 715^{\text{mm}}$$

so wiegt das durch den Apparat verdängte Luftvolumen¹⁾

$$L = \frac{0,001294 \cdot 715}{760(1 + 0,003665 \cdot 18)} \cdot 40 = 0,0457 \text{ Grm.}$$

Verändert sich nun zwischen beiden Wägungen des Apparates, zwischen welchen etwa ein Zeitraum von 2 bis 3 Stunden liegen wird, die Temperatur von 18° zu 22°, der Barometerstand von 715 zu 710^{mm}, so beträgt das durch den Apparat verdrängte Luftgewicht nur

$$L = \frac{0,001294 \cdot 710}{760(1 + 0,003665 \cdot 22)} \cdot 40 = 0,0447 \text{ Grm.}$$

¹⁾ Unter der Annahme, der Apparat sei vor und nach dem Versuch zur Hälfte mit Kalilauge, zur andern Hälfte mit Luft gefüllt.

Um die Differenz $0,0457 - 0,0447 = 0,001$ Grm., d. h. um ein Milligramm. wird man demnach den Apparat schwerer finden.

Wollte man dieses 1 Mgram. Gewichtszunahme einfach für Kohlensäure erklären, so würde man natürlich einen groben Irrthum begehen.

Dass nun innerhalb 2 Stunden, ja in kürzerer Zeit, Schwankungen von Thermometer und Barometer vorkommen, welche die angenommenen übersteigen, ist genügend bekannt.

Auf Schwankungen des Wassergehaltes der Luft welche den Fehler noch vergrössern können, ist hier nicht einmal Rücksicht genommen.

Selbstverständlich machen sich diese Einflüsse nicht immer geltend; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass in vielen Fällen Temperatur und Druck mehrere Stunden lang so constant sind, dass die Vernachlässigung derselben ohne merklichen Fehler geschehen kann; immerhin bildet das Vernachlässigen der Reduktionen auf 0° C. und den leeren Raum eine Fehlerquelle, welche mehr Beachtung Seitens des Chemikers verdient.

Da die Schwankungen sowohl im Sinne des Steigens der Temperatur und Sinkens des Druckes, als auch im Sinne des Sinkens der Temperatur und Steigens des Druckes stattfinden können, so ergibt sich hieraus, dass in dem angeführten Beispiel das Gewicht des Kaliapparates sowohl zu gross, als zu klein gefunden werden kann.

3) Bekanntlich condensirt die Oberfläche fester Körper Wasserdampf und andere Gase. Die Quantität dieser condensirten Dämpfe wird von den äussern Umständen: relative Temperatur von Kaliapparat und umgebender Luft, Feuchtigkeitszustand der Luft etc., abhängig sein.

Denken wir uns z. B., ein Chemiker bewahrt, wie diess gewöhnlich geschieht, seine Verbrennungslauge im Keller auf, so kann dieselbe eine Temperatur besitzen, welche um 5° , ja 40° C. von derjenigen der Luft im Waaggehäuse verschieden ist. Füllt nun der Chemiker seinen Apparat mit dieser Lauge, so wird derselbe sich ebenfalls bedeutend unter die Lufttemperatur abkühlen und daher auf seiner Oberfläche um so mehr Wasserdampf condensiren, je näher der Feuchtigkeitsgehalt der Luft dem Sättigungspunkte steht. Dieser condensirte Wasserdampf wird nun mitgewogen. Die Verbrennung beginnt, heisse Gase strömen durch den Apparat und erwärmen denselben nach und nach so, dass im Allgemeinen seine Temperatur höher steigt, als die der umgebenden Luft. Das condensirte mitgewogene Wasser verdampft und der Apparat kann nach der Verbrennung lediglich in Folge dieses Umstandes um mehrere Milligrammes, ja um einen noch grösseren Betrag zu leicht gefunden werden.

Auch das Entgegengesetzte kann geschehen. Wir denken uns, der Chemiker halte es nicht für nöthig, den im warmen Arbeitszimmer befindlichen Kaliapparat neu zu füllen; er wiegt denselben und bringt ihn dann in den Raum, in welchem die Verbrennung gemacht werden soll. Dieser Raum ist in den chemischen Laboratorien, die dem Verfasser bekannt, gewöhnlich ein ungeheiztes, mit Steinboden versehenes Zimmer, dessen Temperatur im Winter weit unter derjenigen des Waagenzimmers sein wird. Es ist nun wohl denkbar, dass unter diesen Umständen der Kaliapparat mehr Wärme ausstrahlt, als empfängt, dass er daher seine Temperatur erniedrigt. In das wärmere Waagenzimmer zurückgebracht, wird sein Gewicht in Folge stattfindender Condensation auf seiner Oberfläche zu gross gefunden werden.

Immerhin wird diese letztere Möglichkeit seltener eintreten, als der entgegengesetzte Fall.

Wer sich überhaupt jemals mit dem genauen Wägen von grösseren Glasgefässen befasst hat, wird nur zu gut wissen, welche Rolle die Condensationen an der Oberfläche spielen.

4) Im Allgemeinen wiegt der Chemiker nach der Differenz-Methode, weil die Borda'sche Methode die doppelte Zeit in Anspruch nimmt. Hierin liegt ebenfalls eine Fehlerquelle, indem die Differenz-Methode zwar den Fehler der Ungleichgewichtigkeit, nicht aber denjenigen der Ungleicharmigkeit und der Inconstanz der Waage compensirt.

Endlich ist nicht immer mit der nöthigen Sorgfalt die Möglichkeit einer ungleichmässigen Erwärmung der Waagebalken ausgeschlossen. Diese Besorgniss ist wohl begründet, da nach Wild's Berechnung für eine Belastung von 4 Kilogrm. für einen Messingbalken eine relative Veränderung der Temperatur beider Waagebalken um $\frac{1}{100}^{\circ}$ C. eine Störung des Gleichgewichtes bewirkt welche 0,56 Milligrm. entspricht. Eine Veränderung um diese geringe Grösse kann aber nur durch grosse Sorgfalt vermieden werden.

Im Vorhergehenden habe ich eine Anzahl von Fehlerquellen besprochen, welche bei Flückiger's Versuchen nicht ausgeschlossen waren und von denen jede einzelne das Resultat um mehrere Milligrammes zu fälschen im Stande ist.

Der Umstand, dass Flückiger eine so enorme Differenz beider Resultate erhalten hat, zwingt uns geradezu anzunehmen, dass bei seinen Versuchen eine oder mehrere dieser Fehlerquellen mitgewirkt haben, denn einen einfachen Wägungsfehler trauen wir einem solchen Beob-

achter nicht zu. Aus dem Gesagten geht aber ferner hervor, dass Flückiger durchaus unberechtigt ist, die gefundene Gewichtszunahme einfach für Kohlensäure zu erklären, dass er somit nicht berechtigt ist, aus seinen Versuchen, die mit solchen Fehlern behaftet sind, dass ihre Differenz ebenso gross ist, wie der ganze Werth der Gewichtszunahme im zweiten Versuche, irgend einen Schluss zu ziehen.

Flückiger scheint diess gefühlt zu haben, da er in dem Referat über diese Versuche selbst sagt: er erblicke in dem ungleichen Ergebniss beider Versuche eine Aufforderung, dieselben zu wiederholen und die Vorsichtsmassregeln zur Beseitigung möglicher Fehlerquellen noch zu verschärfen.¹⁾

Da dieser Weg zur Nachweisung eines organischen Stoffes ohne Resultat geblieben war, schlug Flückiger einen andern ein, welcher aber ebenso resultatlos geblieben ist und nur zeigte, dass man überhaupt nicht hoffen durfte, mit geringen Mengen des Quarzes zum Ziele zu gelangnn.

In der Sitzung vom 3. April theilte derselbe folgende Versuche mit:

70 Grm. möglichst dunkler Splitter des Minerals wurden in eine Verbrennungsröhre gebracht und während einiger Zeit Kohlensäure darüber geführt, welche durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet war. Der Quarz wurde dabei auf 150—180° erhitzt (auf welche Weise wurde diese Temperatur bestimmt?), so dass jede Spur anhängender Feuchtigkeit beseitigt, aber keine Entfärbung eingeleitet wurde.

¹⁾ Vid. Mittheilungen der naturforsch. Gesellschaft in Bern 1869. XXIV.

Nachdem die Röhre zugeschmolzen worden war, wurde sie zum Glühen erhitzt und das eine Ende abgekühlt. Hier verdichteten sich nach einiger Zeit Tröpfchen einer Flüssigkeit, welche man auf wenige Milligrammes schätzen durfte. Die Tröpfchen rötheten Lakmuspapier nicht, reagirten nicht auf Eisenchlorid und verdampften an der Luft nach einigen Stunden ohne Rückstand. Flückiger hielt dieselben diesem Verhalten gemäss für Wasser.¹⁾ Ausserdem zeigte die Röhre, nachdem sie erkaltet und geöffnet wurde, einen ganz unzweifelhaften Theergeruch, wie er bei der trockenen Destillation stickstoffreier organischer Stoffe aufzutreten pflegt.

In ähnlicher Weise verfuhr Flückiger mit einem schönen farblosen Bergkrystall. Der Versuch lieferte kein Wasser, allein nach dem Oeffnen der Röhre einen äusserst geringen, aber unverkennbar empyreumatischen Geruch.

Worin besteht nun der ganze Unterschied im Ergebniss des Versuches mit Rauchquarz und dem Versuche mit Bergkrystall?

Darin, dass der Rauchquarz einige Milligrammes Wasser lieferte, was bei der Destillation des farblosen Bergkrystalls nicht erhalten wurde.

Dass der Bergkrystall kein Wasser lieferte, ist einfacher Zufall; denn es ist ja zur Genüge bekannt, dass viele farblose Bergkrystalle Wasser und Kohlensäure enthalten. Geruch zeigten beide Minerale — also wiederum kein Unterschied zwischen Rauchquarz und Bergkrystall.

Es hatten also die Bemühungen Flückiger's, die Ursache der Färbung zu finden, kein Resultat, und der Verfasser nahm die Frage mit der Ueberzeugung auf, keine leichte Aufgabe vor sich zu haben.

¹⁾ Ebendasselbst XXVI, Zeile 4 v. u.

Ehe ich nun zur Beschreibung meiner Untersuchungen übergehe, habe ich noch die angenehme Pflicht, zweien Herren für die Freundlichkeit, mit welcher sie mir das Material zur Verfügung stellten, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die erste Quantität schwarzen Quarzes und einen ausserordentlich schönen, tiefschwarzen, wohlausgebildeten Krystall erhielt ich von Hrn. Bergingenieur v. Fellenberg, und als diese Menge erschöpft war, einen dunkelschwarzen, beinahe 30 Pfund schweren Krystall durch Hrn. Fr. Bürki, welchem bekanntlich auch unser Museum die schönsten Krystalle des ganzen Fundes verdankt.

Da die chemische Untersuchung ohne Resultat geblieben war, so hoffte ich, vielleicht physikalische Unterschiede zwischen Rauchquarz und Bergkrystall nachweisen zu können, welche dann gestattet hätten, die Annahme einer allotropen Modifikation zu machen.

Hier musste vor Allem die Dichte in Betracht kommen, da dieselbe bekanntlich ein wesentliches Unterscheidungs-mittel allotroper Modifikationen ist. Ausserdem sollte sich die Untersuchung noch auf Bestimmung der Brechungsindices, Circularpolarisation und das sonstige optische Verhalten erstrecken.

Aus dem schon vorhin erwähnten, sehr homogenen und tiefschwarzen Krystall, den ich der Güte des Hrn. v. Fellenberg verdanke, liess ich ein Prisma (brechende Kante parallel zur Hauptaxe) und eine planparallele Platte senkrecht zur Hauptaxe schleifen.

1. Untersuchung der Platte.

Dicke derselben: 4,35^{mm}.

So vollkommen homogen der ungeschliffene Krystall

erschienen war, so wenig traf diess bei der geschliffenen Platte zu. Beobachtete man die Platte im durchfallenden Lichte des wolkenlosen Himmels, so war die ungleiche Vertheilung der Farbe sehr auffallend.

Die Platte zeigte dunklere Figuren, welche, in eigenthümlicher Weise mit einer Spitze gegen den Mittelpunkt der Platte gerichtet, die Fläche derselben in Dreiecke theilen, deren Schenkel vom Mittelpunkte nach den natürlichen Kanten der Pyramide laufen. Innerhalb dieser Felder ist die Färbung von zahlreichen, beinahe farblosen, unregelmässigen Adern durchzogen, welche meist radial vom Mittelpunkte zu verlaufen scheinen. Mit einer Loupe beobachtet, traten noch mehr Details von untergeordneter Bedeutung auf. In einer Ecke der Platte bemerkte man mit Hülfe einer stärkeren Loupe kleine Höhlungen; Flüssigkeit konnte in denselben nicht bemerkt werden.

Ich liess nun die Platte im durchfallenden Lichte photographiren, und es gelang, auf diese Weise ein treues Bild der ungleichen Vertheilung der Färbung zu erhalten.

Fig. 4 wird das Gesagte zur Anschauung bringen.

Die Erklärung dieser merkwürdigen Vertheilung der Farbe folgt später.

Im polarisirten Lichte erwies sich die Platte als rechts drehend.

2. Bestimmung der Brechungsexponenten.

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten benutzte ich ein neu angefertigtes Repetitions-Refractometer aus der physikalischen Werkstätte von Hermann und Pfister in Bern. Das Instrument darf mit Recht ein ausgezeichnetes genannt werden. Die Ablesung des 10zölligen Theilkreises geschah durch vier Nonien und zwei Ablese-

mikroskope. Die Fehler der Theilung erwiesen sich als so gering, dass das Aufstellen einer Correctionstabelle, besonders in Anbetracht der vierfachen Ablesung und der Repetition, überflüssig erschien. In der That zeigte es sich, dass die mit Hülfe dieses Instrumentes abgeleiteten Brechungsquotienten eine ungewöhnliche Uebereinstimmung darboten.

Das Wesentliche der Konstruktion des sehr zweckmässig eingerichteten Instrumentes ist von H. Wild mit Hrn. Hermann vereinbart worden, und will ich daher einer Beschreibung desselben durch Hrn. Wild, der diess beabsichtigen soll¹⁾, nicht vorgreifen.

Die Bestimmung des Brechungsindices erfolgte durch die Methode der Minimal-Ablenkung; als Lichtquelle diente eine durch schwefelsaures Natron gelb gefärbte Gasflamme. Ueber die Einzelheiten der Versuche will ich keine näheren Angaben machen, sondern nur bemerken, dass der verwendete Apparat in sehr sicherer Weise die nöthigen Cautelen, wie Vertikalstellen der brechenden Kante etc., einzuhalten erlaubte, und dass die Bestimmungen für eine mittlere Temperatur von 49° C. gelten. Die Temperaturschwankungen betrug nicht mehr als 4,5° C.

Ich hätte freilich gewünscht, ausser den Brechungsexponenten für D noch andere zu bestimmen; indessen scheiterten diese Versuche an der Undurchsichtigkeit des Prisma's. Die sehr intensiven Strahlen der Natriumflamme vermochten zwar durchzudringen, nicht aber die blaue Strontiumlinie oder die blaue Wasserstofflinie; ebenso erwies sich die rothe Wasserstofflinie als zu lichtschwach.

¹⁾ Zufolge mündlicher Mittheilung des Hrn. Hermann.

a. Bestimmung des brechenden Winkels.

Zur Bestimmung des brechenden Winkels verwendete ich das Spiegelbild der beleuchteten Spalte. Ich erhielt in drei Versuchen die folgenden Resultate:

$$a = 60^{\circ} 41' 5''$$

Nun wurde die Stellung der Fernrohre zu einander verändert und der mit den Nonien verbundene Tisch so gedreht, dass andere Stellen der Theilung zur Ablesung kamen. Ich erhielt nun:

$$a_1 = 60^{\circ} 41' 2''$$

Wiederum veränderte man den Winkel beider Fernrohre und verwendete andere Stellen der Theilung zur Ablesung, wobei erhalten wurde:

$$a_2 = 60^{\circ} 41' 10''$$

b. Bestimmung der Minimalablenkung für $N_{\alpha} = D$.

1. Ordentlich gebrochener Strahl.

Erhalten wurde: $\varphi = 41^{\circ} 17' 23''$
 $\varphi_1 = 41^{\circ} 17' 10''$
 $\varphi_2 = 41^{\circ} 17' 13''$

2. Ausserordentlich gebrochener Strahl.

Erhalten wurde: $\varphi' = 42^{\circ} 7' 23''$
 $\varphi'_1 = 42^{\circ} 7' 17''$
 $\varphi'_2 = 42^{\circ} 7' 28''$

Ich hätte nun aus je dreien dieser gut übereinstimmenden Werthe das Mittel nehmen und hieraus die Brechungsexponenten ableiten können; um aber den grösst möglichen Fehler kennen zu lernen, welcher aus diesen Resultaten abgeleitet werden kann, combinirte

ich alle Werthe des brechenden Winkels mit allen Werthen der Minimalablenkung. Nach dieser Methode erhielt ich für den ordentlichen und ausserordentlichen Strahl je 9 Werthe des Brechungsexponenten. Der mittlere Fehler des Endresultates wurde entsprechend der Methode der kleinsten Quadratsummen durch die Formel

$$\pm \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$$

berechnet, der wahrscheinliche Fehler des Resultates aus

der Formel $\pm 0,6745 \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$

Schliesslich mag noch angeführt werden, dass durch die Art der Beobachtung wohl constante Fehler, veranlasst durch das Instrument, möglichst vermieden sein dürften.

*Brechungsquotienten des ordentlich gebrochenen Strahls
für $N_{\alpha} = D$.*

Brechender Winkel.	Minimalablenkung.	Brechungsquotient.	d.
60° 11' 5''	41° 17' 23''	1,544187	+ 0,000019
60° 11' 5''	41° 17' 10''	1,544151	— 0,000017
60° 11' 5''	41° 17' 13''	1,544156	— 0,000012
60° 11' 2''	41° 17' 23''	1,544207	+ 0,000039
60° 11' 2''	41° 17' 10''	1,544164	— 0,000004
60° 11' 2''	41° 17' 13''	1,544177	+ 0,000009
60° 11' 10''	41° 17' 23''	1,544179	+ 0,000011
60° 11' 10''	41° 17' 10''	1,544137	— 0,000031
60° 11' 10''	41° 17' 13''	1,544152	— 0,000016

Mittel = 1,544168

Wahrscheinlicher Fehler = $\pm 0,0000055$

*Brechungsquotienten des ausserordentlich gebrochenen
für $Na_\alpha = D$.*

Brechender Winkel.	Minimalablenkung.	Brechungsquotient.	d.
60° 11' 5''	42° 7' 23''	1,553325	— 0,000003
60° 11' 5''	42° 7' 17''	1,553307	— 0,000021
60° 11' 5''	42° 7' 28''	1,553344	+ 0,000016
60° 11' 2''	42° 7' 23''	1,553345	+ 0,000017
60° 11' 2''	42° 7' 17''	1,553327	— 0,000001
60° 11' 2''	42° 7' 28''	1,553358	+ 0,000030
60° 11' 10''	42° 7' 23''	1,553318	— 0,000010
60° 11' 10''	42° 7' 17''	1,553299	— 0,000029
60° 11' 10''	42° 7' 28''	1,553330	+ 0,000002

$$\text{Mittel} = 1,553328$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler} = \pm 0,0000042$$

Aus diesen Versuchen erhalten wir also die Brechungsquotienten :

$$o = 1,544168 \pm 0,0000055$$

$$e = 1,553328 \pm 0,0000042$$

Rudberg¹⁾ fand für Bergkrystall und die Linie D:

$$o = 1,54418$$

$$e = 1,55328$$

Man sieht, dass die von mir gefundenen Brechungsquotienten des Rauchquarzes bis auf einige Einheiten der fünften Decimale mit den von Rudberg für Bergkrystall gefundenen Werthen übereinstimmen.

Zugleich widerlegen diese Resultate die Angaben von Pfaff²⁾ bezüglich der Brechungsquotienten des Rauchquarzes. Pfaff beobachtete nach der wenig zuverlässigen

1) Pogg. An. XIV. Beer, höhere Optik 286.

2) Pogg. An. 127. Fortschritte der Phys. 1866, p. 216.

Bern. Mittheil. 1871.

Nr. 763.

Methode der Bestimmung des Polarisationswinkels und erhielt folgende Zahlen :

$$o = 1,478$$

$$e = 1,485,$$

welche, wie man sieht, erheblich von meinen Werthen differiren.

Aus meinen Bestimmungen hat sich also ergeben, dass die Brechungsindices des Rauchquarzes und Bergkrytalls identisch sind; dieses Resultat lässt nun mit Sicherheit erwarten, dass auch die Dichte von Rauchquarz und Bergkrytall die gleiche sei.

Um aber direkt nachzuweisen, dass die Färbung des Rauchquarzes in keinem Zusammenhang mit seinem Brechungsvermögen stehe, brachte ich das Prisma in ein Luftbad, dessen Temperatur ich langsam und vorsichtig auf 260 °, später auf 300 ° C. erhöhte. Schon nach einigen Stunden war eine Entfärbung merklich; dieselbe schritt aber nur langsam fort, um erst nach 80stündigem Erhitzen vollendet zu sein. Das entfärbte Prisma erschien beinahe wasserklar und zeigte nur noch einen sehr geringen Stich in's Bräunliche; Risse waren nicht entstanden. Nun wurden wieder brechender Winkel und Minimalablenkung in ganz gleicher Weise wie vorhin bestimmt und erhalten:

Minimalablenkung für Na α.

Brechender Winkel.	Ordentlicher Strahl.	Ausserordentlicher Strahl.
60° 11' 7''	41° 17' 20''	42° 7' 17''
60° 11' 5''	41° 17' 17''	42° 7' 23''
60° 11' 10''	41° 17' 20''	42° 7' 26''

Combinirt man diese Werthe wie vorhin, so erhält man :

*Brechungsquotienten des ordentlich gebrochenen Strahls
für $Na_\alpha = D$.*

Brechender Winkel.	Minimalablenkung.	Brechungsquotient.	d.
60° 11' 7''	41° 17' 20''	1,544174	+ 0,000003
60° 11' 7''	41° 17' 17''	1,544162	— 0,000009
60° 11' 7''	41° 17' 20''	1,544174	+ 0,000003
60° 11' 5''	41° 17' 20''	1,544181	+ 0,000010
60° 11' 5''	41° 17' 17''	1,544168	— 0,000003
60° 11' 5''	41° 17' 20''	1,544181	+ 0,000010
60° 11' 10''	41° 17' 20''	1,544167	— 0,000004
60° 11' 10''	41° 17' 17''	1,544164	— 0,000010
60° 11' 10''	41° 17' 20''	1,544167	— 0,000004

Mittel = 1,544171

Wahrscheinlicher Fehler = $\pm 0,0000017$

*Brechungsquotienten des ausserordentlich gebrochenen
Strahls für $Na_\alpha = D$.*

Brechender Winkel.	Minimalablenkung.	Brechungsquotient.	d.
60° 11' 7''	42° 7' 17''	1,553300	— 0,000018
60° 11' 7''	42° 7' 23''	1,553319	+ 0,000001
60° 11' 7''	42° 7' 26''	1,553331	+ 0,000013
60° 11' 5''	42° 7' 17''	1,553307	— 0,000011
60° 11' 5''	42° 7' 23''	1,553325	+ 0,000007
60° 11' 5''	42° 7' 26''	1,553338	+ 0,000020
60° 11' 10''	42° 7' 17''	1,553299	— 0,000019
60° 11' 10''	42° 7' 21''	1,553318	0,000000
60° 11' 10''	42° 7' 26''	1,553324	+ 0,000006

Mittel = 1,553318

Wahrscheinlicher Fehler = $\pm 0,0000029$

Für das entfärbte Prisma erhalten wir also die Brechungsquotienten:

$$o = 1,544171 \pm 0,0000017$$

$$e = 1,553318 \pm 0,0000029$$

Eine Vergleichung dieser Quotienten mit denjenigen für das natürliche Prisma ergibt, dass durch das Entfärben die Brechungsverhältnisse des Rauchquarzes nicht verändert werden.

Dieser Umstand liess erwarten, dass auch die Dichte von der Färbung unabhängig sei, da bekanntlich eine Veränderung der Dichte von einer Veränderung des Brechungsquotienten, und umgekehrt, begleitet ist. Immerhin schien es mir von Interesse, eine genaue Dichtebestimmung des natürlichen und des entfärbten Rauchquarzes vorzunehmen. Die Methode soll im Folgenden beschrieben werden.

Dichtebestimmung.

Zu den folgenden Bestimmungen wurden ausschliesslich klare geschliffene Stücke verwendet und zwar:

1) Ein Petschaft von Goldarbeiter Gast in Bern. Dasselbe erschien, bis auf einen kleinen Fehler im Innern des Krystalls, der das Aussehen einer kleinen Druse hatte, vollkommen klar und homogen gefärbt. Das Gewicht betrug 104 Grm.

2) Ein von demselben Hrn. Gast erhaltenes geschliffenes Stück aus einer Broche. Dieses Stück war sehr dunkel gefärbt und vollkommen fehlerlos. Gewicht 48 Grm. Die Dichte desselben wurde nach dem Entfärben (durch Erhitzen im Luftbad) bestimmt.

Die Bestimmungen wurden auf der eidgen. Normal-Eichstätte mit Hülfe einer sehr feinen Waage von Hermann und Pfister und eines Gewichtssatzes, dessen Fehler bestimmt wurden, und zwar nach der Methode, welche

H. Wild in seinem „Bericht über die Arbeiten zur Reform der schweizerischen Urmaasse“ beschrieben hat, ausgeführt.

Die damals herrschende Witterung, trübes Nebelwetter, begünstigte die Genauigkeit der Resultate, indem von den Einwirkungen der Sonne, deren Strahlen die Eichstätte zu gewissen Tageszeiten exponirt ist, kein Nachtheil zu befürchten war. Um nicht künstlich Temperaturschwankungen zu veranlassen, wurde während mehreren Tagen nicht geheizt, wie auch während der Versuche vom Heizen abgesehen wurde.

Nachdem die Waagen mehrere Tage im ungeheizten Zimmer gestanden hatten, durfte man annehmen, dass ihre ganze Masse die Lufttemperatur angenommen habe, und war nun sehr besorgt, diese Temperatur möglichst wenig zu verändern. Der Beobachter näherte sich bei Ausführung der Wägung so wenig als möglich, die Gewichte wurden mit einer so langen Zange auf die Waagschalen gebracht, dass die Hand nicht in das Gehäuse eingeführt werden musste.

Alle Wägungen wurden nach der Borda'schen Methode ausgeführt. Gleichzeitig wurde beobachtet:

- a. die Lufttemperatur;
- b. der Barometerstand;
- c. ein im Waagegehäuse befindliches Hygrometer
- d. die Temperatur des destillirten Wassers, in welches der Körper eingetaucht wurde.

Zur Bestimmung der Lufttemperatur verwendete ich ein von Geissler in Bonn verfertigtes, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ getheiltes, calibrirtes Instrument. Unmittelbar nach Beendigung der Versuche bestimmte ich den Nullpunkt des Instrumentes und fand denselben bei $+ 0,35^{\circ}$. Um die wahre Temperatur zu erhalten, waren also an der abgelesenen Zahl

zwei Correcturen anzubringen, nämlich die Correction für das Caliber und die Correction der Nullpunktsverschiebung.

Die Wassertemperatur wurde mit einem feinen Thermometer von Fastré, welches ich mit dem genannten Geissler'schen Thermometer sorgfältig verglichen hatte, gemessen.

Die Bestimmung des Barometerstandes erfolgte mit Hülfe eines von Hermann angefertigten Barometers mit Messingscala. Die Ablesung wurde durch Nonius und Loupe auf $\frac{1}{10}$ mm ausgeführt und die erhaltene Zahl nach der Formel

$$B_0 = B_t - B_t (\alpha - \beta) t$$

worin

α der cubische Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers
= 0,00018153,

β der lineare Ausdehnungscoefficient des Messings
= 0,000018782,

t die nach Graden Celsius abgelesene Temperatur des Thermometers attaché (unter der Annahme, die Temperatur des Quecksilbers und der Scala sei identisch) bedeutet, auf 0° reducirt.

Das Haarhygrometer aus der Werkstätte für physikalische Apparate in Genf, unter Leitung von Schverd verfertigt, ist ebenfalls von Wild¹⁾ geprüft und mit einem Psychrometer verglichen worden. Dasselbe besitzt zwei Theilungen. Die eine ist zwischen dem Punkte absoluter Trockenheit und demjenigen vollkommener Sättigung mit Wasserdampf in 100 gleiche Theile getheilt, die andere gibt, zufolge besonderer Voruntersuchung, die relative Feuchtigkeit direkt in Procenten der Sättigung. Wild hat durch eine längere Vergleichung mit dem Psychrometer

¹⁾ Schweizerische Urmaasse p. 143.

die Zuverlässigkeit des Instrumentes geprüft und die anzubringende Correction bestimmt. Wenn sich auch innerhalb der seit jener Justirung verflossenen Zeit diese Correction etwas verändert haben sollte, so kann diess doch nicht in solcher Weise geschehen sein, dass die verlangte Genauigkeit der Dichtebestimmung darunter merklich leiden kann. Diese Erwägung bestimmte mich, die von Wild angegebene Correction anzubringen.

Alle Dichtebestimmungen wurden durch Abwägen der Krystalle in Luft und Wasser nach folgender Methode vorgenommen :

Der Krystall wurde auf die linke Waagschale gebracht und durch auf die rechte Schale gelegte Gewichte äquilibrirt. Hierauf nahm man den Körper von der Waage und ersetzte ihn durch Gewichte aus einem vergoldeten Argentan-Gewichtssatze, dessen Fehler genau bestimmt waren, und beobachtete Temperatur, Barometerstand und Luftfeuchtigkeit. Man erhielt so das Gewicht in Luft (I). Jetzt hing man denselben an einem feinen Platindraht so an der Waagschale auf, dass er in ein Gefäss mit destillirtem Wasser vollkommen eintauchte, und markirte den Stand des Wassers im Gefässe durch eine aufgeklebte Papiermarke. Man brachte die Waage durch Taragegewichte wieder in's Gleichgewicht, bestimmte ausser Lufttemperatur, Druck und Feuchtigkeit noch die Wassertemperatur und ersetzte schliesslich Krystall und Draht durch aufgelegte Gewichte. Man erhielt so das Gewicht von Krystall + Draht in Wasser (II). Durch die gleiche Operation wurde nun das Gewicht des Drahtes allein im Wasser bestimmt (III); indem man in das Gefäss Wasser bis zur Marke eingoss, erreichte man, dass der Draht ebenso tief eintauchte, wie bei Wägung II.

Zieht man das Resultat dieser Wägung von Wägung (II) ab, so erhält man das Gewicht des Krystalls in Wasser (IV).

Bezeichnen wir mit

Q = absolutes Gewicht des Krystalls,

D_t = dessen Dichte bei t° C.,

G = absolutes Gewicht der dem Krystall das Gleichgewicht haltenden Gewichtsstücke (I),

d_t = Dichte der Gewichtsstücke bei t° C.

t° = Temperatur,

B = Barometerstand,

h = absolute Feuchtigkeit,

λ_t = Dichte der Luft für φ = geographische Breite =
= $46^{\circ} 57' 9''$,

H = absolute Höhe über d.
Meer = 540^m ,

so ist:

$$Q - \frac{Q \lambda_t}{D_t} = G - \frac{G \lambda_t}{d_t}$$

$$Q \left(1 - \frac{\lambda_t}{D_t} \right) = G \left(1 - \frac{\lambda_t}{d_t} \right) \quad (1)$$

Ist ferner:

G' = absolutes Gewicht der Gewichtsstücke, welche dem in Wasser getauchten Krystall das Gleichgewicht halten (IV),

$D_{t'}$ = Dichte des Krystalls bei der Temperatur t' ,

$W_{t'}$ = Dichte des Wassers bei t'° , bezogen auf Wasser von $+ 4^{\circ} = 1$,

dann haben wir:

$$Q - \frac{Q W_{t'}}{D_{t'}} = G' - \frac{G' \lambda_t}{d_t}$$

$$Q \left(1 - \frac{W_{t'}}{D_{t'}} \right) = G' \left(1 - \frac{\lambda_t}{d_t} \right) \quad (2)$$

Dividirt man Gleichung (1) durch Gleichung (2), so kommt:

$$\frac{G}{G'} = \frac{1 - \frac{\lambda_t}{D_t}}{1 - \frac{W_{t'}}{D_{t'}}}$$

Hieraus erhält man die Dichte des Krystalls bei t^0 :

$$D_t = \frac{W_{t'} \frac{D_t}{D_{t'}} \frac{G}{G'} - \lambda_t}{\frac{G}{G'} - 1}$$

Nun ist, wenn wir mit α den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Quarzes bezeichnen, $D_t = \frac{D_0}{1 + \alpha t}$; führt man diess in vorstehende Gleichung, so erhält man die Dichte des Krystalls bei 0^0 C., bezogen auf Wasser von $+ 4^0$ C. aus der Formel:

$$D_0 = \frac{\frac{G}{G'} \cdot W_{t'} (1 + \alpha t') - \lambda_t (1 + \alpha t)}{\frac{G}{G'} - 1} \quad \dots (3)$$

Für α nahm ich den von Steinheil für Bergkrystall bestimmten Werth = 0,00003255 an.

Die Dichte der trockenen Luft bei 0^0 C., 760^{mm} Barometerstand für eine Breite φ^0 und eine Höhe von H Meter über dem Meer ergibt sich aus der Kohlrausch'schen Formel

$$0,001292753 (1 - 0,0025935 \cos. 2\varphi) (1 - 0,00000031447H)$$

Für die eidgenössische Eichstätte, deren

geographische Breite $\varphi = 46^0 57' 9''$

Meereshöhe H = 540 Meter,

erhält man die Dichte trockener Luft bei dem Barometerstand B und der Temperatur t aus der Formel

$$\Delta = \frac{0,001292762 \cdot B}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

Da die Luft bei den Wägungen immer Wasserdampf enthält, so muss derselbe in Rechnung gebracht werden. Bezeichnen wir daher mit h die absolute Feuchtigkeit (berechnet aus den Angaben des Hygrometers), ist ferner 0,62208 das spec. Gewicht des Wasserdampfes, bezogen auf Luft, so haben wir die Dichte der feuchten Luft:

$$\lambda_t = \frac{0,001292762 (B - h)}{760 (1 + 0,003665 t)} + \frac{0,001292762 \cdot 0,62208 h}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

$$\lambda_t = \frac{0,001292762 \cdot (B - 0,37792 h)}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

Nach dieser Methode und mit diesen Constanten arbeitend erhielt ich durch Einführen meiner Beobachtungsergebnisse in die Formel (3) die Dichte bei 0° C., bezogen auf Wasser von + 4° C.:

1) Für das Petschaft von Gast = 2,65027 ± 0,00009.

Wild hat als Dichte des fehlerfreien Bergkrystalls gefunden 2,65062. Diese Zahl differirt von der von mir für Rauchquarz gefundenen erst in der vierten Decimale. Erinnerung man sich noch daran, dass das untersuchte Petschaft einen kleinen Fehler im Innern zeigte, so wird man die kleine Differenz begreifen und zu dem Schlusse kommen, dass die Dichten von Bergkrystall und Rauchquarz sich nicht merklich unterscheiden.

2) Um den Einfluss kennen zu lernen, welchen das Entfärben des Rauchquarzes durch Hitze auf seine Dichte äussert, wurde nun die Dichte eines geschliffenen Stückes aus einer Broche, welches ich im Luftbad entfärbt hatte, bestimmt.

Ich fand $D_0 = 2,65022 \pm 0,00010$.

Vergleicht man diese Zahl mit der für das Petschaft gefundenen, so hat man

Dichte des Rauchquarzes = 2,65027
Dichte des entfärbten Rauchquarzes = 2,65022

Differenz = 0,00005

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dass die Färbung in keiner Beziehung zur Dichte steht. Ich verzichte daher auf die Angabe einer Anzahl weiterer Dichtebestimmungen, welche ich mit verschiedenen Proben Rauchquarz ausgeführt habe, und will nur bemerken, dass diese Dichte vom kleinsten Fehler in dem untersuchten Stücke schon um mehrere Einheiten der vierten Decimale verändert wird.

Zu genauen Dichtebestimmungen haben sich mir einfache Bruchstücke als ungeeignet erwiesen, indem die durch das Zerschlagen entstehenden Sprünge immer mehr oder weniger lufthaltig sind; es sollen daher stets nur geschliffene fehlerfreie Stücke angewendet werden.

Diese Versuche beweisen indirekt, dass die Färbung durch eine in sehr geringer Menge beigemischte Substanz bedingt ist, da sie den Beweis erbracht haben, dass dieselbe in keinem Zusammenhang mit den wichtigsten physikalischen Eigenschaften steht. Immerhin genügte mir dieser indirekte Beweis nicht und ich trachtete, die fremde Substanz wirklich nachzuweisen.

Der Rest des von Hrn. v. Fellenberg erhaltenen Rauchquarzes wurde zu circa linsengrossen Stückchen zerschlagen; dieselben wurden mit Salzsäure extrahirt, dann mit grossen Mengen Brunnenwasser, zuletzt mit destillirtem Wasser gewaschen. Die nassen Krystalle brachte man in eine Porzellanschale, welche man auf dem Wasserbad so lange erhitzte, bis die Stückchen sich vollkommen trocken anfühlten. Die noch heissen Krystallstückchen brachte man rasch unter den Recipienten der Luftpumpe über eine Schale voll concentrirter Schwefel-

säure, wo man dieselben unter häufig wiederholtem Evacuiren 5 Tage stehen liess. Während dieser Zeit war eine Glasretorte, um dieselbe widerstandsfähiger zu machen, mit einem Lehmbeschlag versehen worden. Die Retorte wurde nun, um jede Spur etwa vorhandener organischer Substanz zu entfernen, mit einer heissen Mischung von Schwefelsäure und einer Lösung von chromsaurem Kali angefüllt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung ausgegossen, die Retorte mit destillirtem Wasser ausgespült und dann unter Erhitzen durch einen eingeblasenen Strom heisser Luft scharf ausgetrocknet. In die so vorbereitete Retorte brachte man die getrockneten Krystalle und zog darauf den Hals der Retorte in eine Spitze aus.

Durch die Luftpumpe wurde jetzt die Retorte von Luft entleert und sofort mit chemisch reinem, durch concentrirte Schwefelsäure getrocknetem Wasserstoffgas gefüllt. Das Wasserstoffgas wurde wieder entleert, durch eine neue Menge ersetzt und diese Operation sechs Mal wiederholt. So durfte man sich für überzeugt halten, aus der Retorte allen Sauerstoff entfernt zu haben, und jetzt wurde die Spitze zugeschmolzen.

Die mit 760 Grm. Rauchquarz beschickte Retorte wurde so auf einen kleinen Kohlenofen gesetzt, dass die zugeschmolzene Spitze in ein Gefäss mit kaltem Wasser tauchte.

Nach 4stündigem starkem Feuern erschien der Quarz vollkommen entfärbt und in der Spitze hatte sich eine circa 0,1 Grm. betragende, trübliche Flüssigkeit angesammelt.

Als nach dem Erkalten der Hals abgeschnitten wurde, bemerkte man einen starken eigenthümlichen Geruch, den ich nicht anders als empyreumatisch zu bezeichnen weiss.

Die Flüssigkeit zeigte folgende Eigenschaften:

- 1) Dieselbe war beinahe farblos, nur schwach bräunlich gefärbt und zeigte den vorhin erwähnten eigenthümlichen Geruch.
- 2) Rothes Laccmuspapier wurde durch dieselbe stark gebläut, Curcumapapier gebräunt.

Dieselbe enthielt demnach einen basischen Körper.

- 3) Brachte man in das Röhrchen, welches die Flüssigkeit enthielt, mit Hülfe einer Pincette ein Stückchen rothes Laccmuspapier, ohne die Wände zu berühren, so bläute sich dasselbe in wenig Augenblicken sehr intensiv.

Die alkalisch reagirende Substanz ist demnach eine flüchtige.

- 4) Ein Tröpfchen der Flüssigkeit wurde auf einen Objectträger gebracht und mit Platinchlorid versetzt. Sofort trat eine Trübung ein, nach kurzer Zeit entstand ein Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop als aus Octäedern bestehend, erkannt wurde.
- 5) Der Rest der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Höllesteinlösung versetzt, gab einen dicken weissen Niederschlag, welcher sich bei Zusatz eines Tropfens Salpetersäure klar löste.

Das Resultat dieses Versuches war so merkwürdig, dass ich lebhaft wünschen musste, denselben mit einer grössern Quantität zu wiederholen, aber es war inzwischen schon ziemlich schwierig geworden, Material zu erhalten, so dass ich in Bern nur noch 2—3 Pfund ankaufen konnte. Ich wandte mich in meiner Verlegenheit an Herrn Apotheker Lindt, welcher mit grösster Bereitwilligkeit versprach, mir zur Erlangung genügenden Materials

behülflich sein zu wollen. In der That stellte mir einige Tage später Herr Fr. Bürki, durch Herrn Lindt von meinen Wünschen in Kenntniss gesetzt, brieflich das Material im Interesse der Wissenschaft zur Verfügung. Ich erhielt von demselben einen tief schwarzen, circa 30 Pfund wiegenden, werthvollen Krystall und war somit zu weiteren Versuchen mit Substanz glänzend ausgestattet.

Es gereicht mir zum besonderen Vergnügen, Herrn Bürki, der in Bern als eifriger Förderer wissenschaftlicher Bestrebungen längst bekannt ist, für diese werthvolle Unterstützung meiner Arbeit den verbindlichsten Dank öffentlich auszusprechen.

Der Krystall wurde nun mit einem schweren Hammer zerschlagen und im sogenannten Diamantmörser zu etwa linsengrossen Stückchen zerklopft, welche genau wie im vorigen Versuch gewaschen und getrocknet wurden. Eine bedeutend grössere Retorte wurde ebenfalls in ganz gleicher Weise vorgerichtet; in dieselbe füllte man aber jetzt 4500 grammes der kleinen Quarzstückchen, füllte wie vorhin mit Wasserstoffgas, schmolz die Spitze zu und erhitzte im Kohlenfeuer, während die Spitze in Eis gehalten wurde.

Nach sechsständigem starkem Feuern waren die Krystalle bis auf die oberste Schichte vollkommen entfärbt. Der Versuch musste aber trotzdem schon jetzt unterbrochen werden, weil die Retorte in diesem Augenblick einen Sprung erhielt.

Das Resultat des Versuches war das folgende:

- 1) In der Spitze hatten sich 0,5—0,6 grammes einer schwach trüben Flüssigkeit von eigenthümlichem empyreumafischem Geruch condensirt.
- 2) Der ganze untere Theil des Retortenhalses zeigte einen schwarz-grauen russartigen Anflug,

welcher unter dem Mikroskop vollkommen amorph erschien und den ich für Kohlenstoff, von der Zersetzung einer organischen Materie herrührend, ansehe. Eine Täuschung ist nicht denkbar, da vor dem Versuch der ganze Retortenhals vollkommen rein und von keinem Stäubchen irgend einer Substanz getrübt war.

- 3) Ein Stückchen blaues Laccmuspapier wurde durch die bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Dämpfe der Flüssigkeit stark gebläut.
- 4) Ein Tropfen Salzsäure zu einigen Tropfen der Flüssigkeit gebracht, bewirkte ein Entweichen von Gasbläschen, welche ohne Zweifel als Kohlen-säure anzusehen sind.
- 5) Ein Tropfen Platinchlorid erzeugte in der Flüssigkeit einen aus mikroskopischen Octædern bestehenden Niederschlag.
- 6) Ueberliess man einige Tropfen der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung auf einem Objectträger, so erhielt man ein krystallinisches residuum, welches unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Salmiak s zeigte. Um vor jeder Täuschung sicher zu sein, brachte ich auf denselben Objectträger einen Tropfen Salmiaklösung. Nach der freiwilligen Verdunstung waren beide residua nicht von einander zu unterscheiden.
- 7) Höllensteinlösung erzeugte einen dicken weissen Niederschlag, welcher sich mit einem Tropfen Salpetersäure klar löste.

Die Resultate aus 3, 4, 5, 6, 7 ergeben mit vollkommener Sicherheit, dass der in der Flüssigkeit enthaltene alkalische Stoff kohlensaures Ammoniak ist.

Es ist hiernach als bewiesen anzusehen, dass das kohlen-saure Ammoniak, welches sich in dem Destillat fand, das Produkt der trockenen Destillation eines **Stickstoff** und **Kohlenstoff** haltigen organischen Stoffes sei, welcher Stoff **eben die Färbung der schwarzen Bergkrystalle bedingt**.

Diess erklärt auch die regelmässige Anordnung der Färbung. Wyruboff*) hat nachgewiesen, dass in gefärbten Flussspathen die Farbstofftheilchen eine regelmässige treppenförmig pyramidale Lage haben; ebenso liess sich in Kochsalzkrystallen, welche aus einer gefärbten Lösung erhalten worden waren, eine regelmässige Anordnung des Farbstoffes erkennen. Wyruboff schliesst hieraus, dass in vielen Fällen, in welchen sich Krystalle aus gefärbten Lösungen gebildet haben, der Farbstoff, in den Schliffen eine bestimmte geometrische Figur besitzen werde, so dass derselbe oft die innere Structur des Krystalls anzeige.

Ein Blick auf beiliegende Figur 4 lässt sofort die hexagonale Structur des Schliffes erkennen, so dass auch dieses Verhalten die Annahme rechtfertigt, es haben sich die schwarzen Bergkrystalle aus einer durch organische Substanz dunkel gefärbten Lösung durch langsames Auskrystallisiren gebildet. Von besonderen Interesse scheint mir der Umstand, dass die färbende Substanz Stickstoffhaltig ist; ob dieselbe ursprünglich thierischen oder pflanzlichen Ursprungs gewesen sein mag? — Diess zu entscheiden muss ich den Geologen überlassen, wenn mir auch, im Hinblick auf die allgemeine Verbreitung des Stickstoffs im Thierreiche, die erstere Möglichkeit als wahrscheinlicher vorkommt.

*) Bull. de Moscou 1867. III. Fortschritte der Physik 1867. 75.

Zusammenstellung.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergeben sich demnach folgende Resultate:

- I. Der Farbstoff der schwarzen Bergkrystalle ist in mehr oder minder regelmässigen Figuren angeordnet welche die hexagonale Structur der Krystalle deutlich erscheinen lassen. (Vid. fig. 1)
- II. Die Brechungsexponenten des Rauchquarzes sind:
$$o = 1.544168.$$
$$e = 1.553328. \text{ (Vid. pag. 17)}$$
- III. Die Brechungsexponenten des durch Hitze entfärbten Rauchquarzes sind:
$$o = 1.544171.$$
$$e = 1.553318. \text{ (Vid. pag. 20)}$$
- IV. Die Dichte des Rauchquarzes bei 0° C. bezogen auf Wasser von + 4° C. beträgt
$$D = 2.65027. \text{ (Vid. pag. 26)}$$
- V. Die Dichte eines durch Hitze entfärbten Stückes Rauchquarz unter gleichen Verhältnissen wie oben wurde gefunden:
$$D = 2.65022. \text{ (Vid. pag. 26)}$$
- VI. Die Färbung des Rauchquarzes ist durch einen organischen Kohlenstoff und Stickstoffhaltigen Körper bedingt.
- VII. Dieser organische Körper wird durch Erhitzen zersetzt und liefert unter den Producten der trockenen Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre kohlen-saures Ammoniak.

(Hierzu eine Tafel.)

