

J. C. Borner
ZEITSCHRIFT

FÜR

KRYSTALLOGRAPHIE

UND

MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG

ZAHLEICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

VON

P. GROTH.

ACHTZEHNTER BAND.

MIT 5 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND 162 FIGUREN
IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN.

1891.

sr

XII. Die Mineralien der Granatgruppe.

Von

W. C. Brögger und H. Bäckström in Stockholm.

(Hierzu Tafel II und 8 Textfiguren.)

Die Anzahl der im regulären Systeme krystallisirenden Silicate ist, auch wenn die bei gewöhnlicher Temperatur nur pseudoregulären Species mitgerechnet werden, nicht bedeutend; im Ganzen sind bis jetzt nur folgende bekannt:

Eulytin	Granate	Leucit (Maskelynit)
Zunyt	Sodalith	Pollux
Helvin	Nosean und Hatyn	Analcim
Danalith	Lasurit	Faujasit.

Die vier letzteren sind Metasilicate, zum Theil, wie der Leucit, wasserfrei, zum Theil, wie die drei letzten, wasserhaltig. Von denselben sind ferner offenbar der Leucit und der Analcim, trotz des Gehaltes an Krystallwasser im letzteren, sehr nahe verwandt, indem sie sowohl chemisch (abgesehen vom Krystallwasser) analoge Zusammensetzung besitzen, als krystallographisch durch Vorherrschen des Ikositetraeders {211} und des Würfels identische Ausbildung zeigen. Auch der Pollux (mit anderem Wassergehalte als der Analcim) schliesst sich ihnen nahe an; auch bei diesem herrschen dieselben Formen: {400} und {211}. Diese drei Mineralien bilden demnach eine natürliche Gruppe mit der Zusammensetzung $R_2 \cdot R_2 \cdot [SiO_3]_4 + nH_2O$ und mit bestimmtem krystallographischem Typus, charakterisirt durch das Vorherrschen von {400} und {211} und mit einer gewöhnlich unvollkommenen Spaltbarkeit nach dem Würfel.

Der Faujasit ist eine isolirte Species mit oktaëdrischem Typus.

Alle übrigen regulären Silicate sind Orthosilicate und lassen sich, nach unserer Ansicht, in einer gemeinsamen grossen Gruppe, welche wir nach dem am meisten verbreiteten

Minerale derselben, dem Granat, die Granatgruppe nennen wollen, vereinigen und unter gemeinsamen Gesichtspunkten betrachten.

Diese Behauptung näher nachzuweisen, ist ein Hauptzweck der vorliegenden Abhandlung; dieselbe wurde ursprünglich veranlasst durch einen Versuch des Einen von uns (H. Bäckström), einige Sodalithanalysen auf eine Formel mit drei Molekülen SiO_2 zu berechnen. Die vorläufigen Resultate, auf welche dieser, wie es sich zeigte, erfolgreiche Gedanke durch unsere gemeinsame Prüfung führte, wurden andeutungsweise schon im 16. Bande dieser Zeitschrift (S. 184—187 im zweiten Theile) erwähnt; nach der Publication dieser vorläufigen Mittheilung hat aber der Umfang der Untersuchung, deren Ergebnisse unten mitgetheilt werden sollen, in ausserordentlichem Grade zugenommen; namentlich zeigten sich neue chemische Analysen sämtlicher Glieder der Sodalithreihe und eine durchgreifende Untersuchung des am wenigsten bekannten Gliedes derselben, des Lasurit, nothwendig; wir wurden dadurch auch auf die weitläufige Frage über die Zusammensetzung der künstlichen Ultramarinverbindungen und ihre Beziehungen zum Lasurit geführt etc.

So wie die Untersuchung jetzt vorgelegt wird, dürfen wir wohl sagen, dass wir in seltenem Grade die Mühe der Arbeit gemeinschaftlich getragen und treu getheilt haben; wir sind deshalb auch Beide für die Ergebnisse der Untersuchung gemeinsam verantwortlich und halten es für unnöthig, im Einzelnen anzugeben, in welchen Beziehungen der Eine, in welchen der Andere von uns zum Endresultate am meisten beigetragen hat.

Für Arbeitsmaterial und Erläuterungen verschiedener Art sind wir folgenden Herren zum besten Danke verpflichtet:

Herrn Director Dr. Reinh. Hoffmann (in Biebrich, früher in Marienberg bei Bensheim) für Material von künstlichen Ultramarinverbindungen und verschiedene Erläuterungen betreffs ihrer Darstellung.

Herrn Dr. Alex. Lösch, Custos an den Sammlungen der Bergakademie zu St. Petersburg, für eine reichliche Auswahl von Proben der asiatischen Vorkommen von Lasurstein und Glaukolith, sowie für Angaben über die Fundorte derselben.

Freiherrn Professor Dr. A. E. Nordenskiöld für Material zu Analysen von Sodalith, blauem Hattyn und Lasurstein aus den Sammlungen des schwedischen Reichsmuseums.

Herrn Bankier G. Seligmann in Coblenz für ausgesuchtes Material von vesuvischem Sodalith für Aetzversuche.

Nach der typologischen Persistenz der geometrischen Ausbildung lassen sich die Orthosilicate der Granatgruppe bequem in zwei Untergruppen theilen:

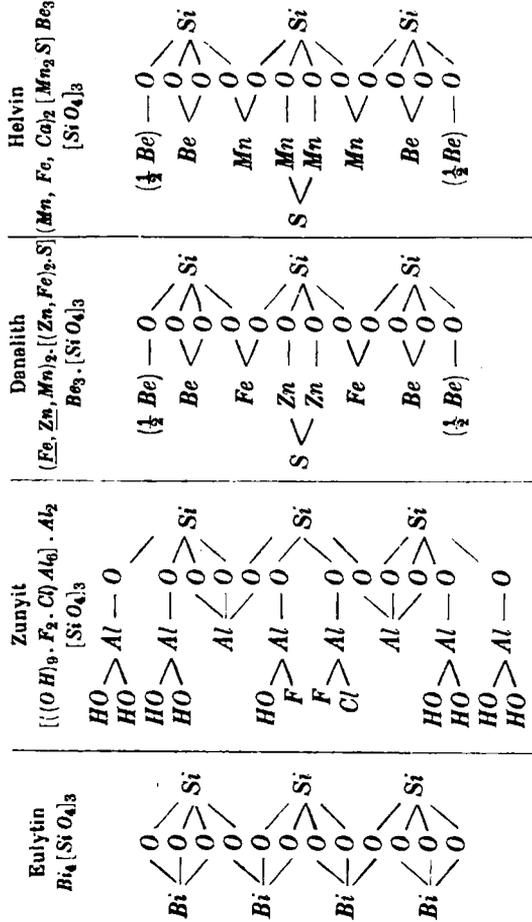
Erste Untergruppe: Orthosilicate mit vorherrschend tetraëdrischer Ausbildung, Spaltbarkeit nach {111}.

Zweite Untergruppe: Orthosilicate mit vorherrschend rhombendodekaëdrischer Ausbildung, Spaltbarkeit nach {440}; diese Untergruppe umfasst sowohl holoëdrische Glieder (die Reihe der eigentlichen Granate) als hemiëdrische Glieder (die Reihe der Alkali-granate).

Mineralien der Granatgruppe (im weiteren Sinne).

1. Erste Untergruppe mit vorherrschend tetraëdrischer Ausbildung. Helvingruppe.

Zu dieser Abtheilung gehören die vier Mineralgattungen*):



*) Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass wenn hier, wie auch im

Der Eulytin zeigt bekanntlich meist die Formen $\kappa\{211\}$ und $\kappa\{2\bar{1}1\}$, beide oft im Gleichgewichte; die Krystalle erinnern dann an die gewöhnlichen ikositetraëdrisch ausgebildeten Granatkrystalle. Andere Formen $\kappa\{111\}$, $\{100\}$ etc. sind immer nur untergeordnet.

Was den Zunyit betrifft, so hat wohl zuerst P. Groth (in seiner Tabellarischen Uebersicht etc., 3. Ausgabe, S. 104) nachgewiesen, dass die Analyse auf eine Formel, wie die oben angeführte, sich beziehen lässt; wie unten gezeigt wird, ist diese Formel im Wesentlichen analog mit den Formeln der Mineralien der Granatgruppe. Der Zunyit krystallisirt, wie bekannt, in Tetraëdern $\kappa\{111\}$ und $\kappa\{1\bar{1}1\}$, oft in Combination mit dem Würfel und dem Rhombendodekaëder oder einem $\kappa\{hhl\}$. Die Spaltbarkeit ist nach Hillebrand (s. Ref. in dieser Zeitschr. 11, 288) oktaëdrisch; dasselbe ist auch mit dem Helvin, welcher auch früher ganz gewöhnlich mit dem Granat zusammengestellt worden ist, der Fall.

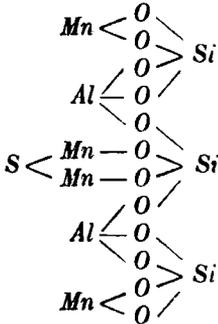
Der Danalith und der Helvin sind, wie bekannt, isomorph. In beiden scheint nach allen vorliegenden guten Analysen ein bestimmtes Verhältniss zwischen *Be* einerseits und (*Mn, Fe, Zn, Ca*) andererseits zu herrschen, nämlich, wie es scheint, immer $3Be$ (zweiwerthig aufgefasst) vorhanden zu sein. Die häufige Schreibweise der Helvinformel, nach welcher *Be, Mn* etc. als einander ersetzend aufgefasst sind (s. z. B. Groth's Tabellarische Uebersicht, 3. Ausg., S. 109), scheint deshalb kaum berechtigt. Dies ist eine recht auffallende Thatsache; es wird nämlich, wenn man die Helvinformel mit der Granatformel vergleicht, nicht unwahrscheinlich, dass hier wie so oft *Be* als *Al* ersetzend vorhanden ist. In manchen Mineralien findet man auffälliger Weise ganz dasselbe, dass *Be* und *Al*, dagegen nicht *Be* und andere zweiwerthige Elemente einander ersetzen; so erinnern wir z. B. an den Herderit mit bis 6,58 Al_2O_3 ; auch kann hier hingewiesen werden auf die neue Analyse des Melinophan von H. Bäckström*), in welcher beinahe 5% Al_2O_3 als *BeO* ersetzend gefunden wurde, während in diesem Minerale *BeO* offenbar nicht als *CaO* ersetzend auftritt. Auch finden sich im Helvin selbst bisweilen kleine Mengen von Al_2O_3 eingemischt. Obwohl man gegenwärtig keine Berechtigung dazu hat, das *Be* anders als zweiwerthig anzusehen, verdient doch daran erinnert zu werden, dass noch in der letzten Zeit mehrere Forscher das *Be* als dreiwerthig aufgefasst haben; es ist in dieser Beziehung gewiss bemerkenswerth, dass die Formeln des Granat und des Helvin, wenn wir in dem letzteren das zweiwerthige *Be*

Folgenden, Constitutionsformeln für die betreffenden Mineralien aufgestellt sind, dies nur zum besseren Vergleiche der verschiedenen behandelten Mineralien geschehen ist; als nur in einer Ebene dargestellt können dieselben natürlich nicht die wahre Constitution andeuten.

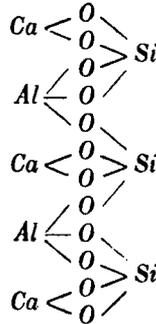
*) Diese Zeitschr. 16 (2), 289.

vollständig durch das dreiwertthige *Al* ersetzt denken, eine auffallende Analogie erweisen würden.

Helvin mit *Al* statt *Be*:



Granat:



Der Helvin krystallisirt gewöhnlich in Tetraëdern, $\alpha\{111\}$ und $\alpha\{1\bar{1}1\}$, theils auch $\alpha\{211\}$; erst vor Kurzem beschrieb W. C. Brögger auch Helvinkrystalle mit vorherrschend rhombendodekaëdrischer Ausbildung, ja zum Theil mit dem Rhombendodekaëder allein *); auch $\{100\}$ und $\alpha\{321\}$ wurde beobachtet. Der rhombendodekaëdrische Typus des Helvin ist von Interesse zum Vergleiche mit dem Granat. Die Spaltbarkeit ist beim Helvin wie beim Zunyt nach dem Oktaëder (Tetraëder), obwohl wenig deutlich.

An braun durchsichtigen, sehr vollkommen ausgebildeten Krystallen des Helvin von Sigtesö wurden mittels gewöhnlicher 25procentiger Salzsäure hübsche Aetzfiguren erhalten, welche bei 270 facher Vergrößerung studirt wurden; die Krystalle zeigten vorherrschend tetraëdrischen Typus und waren von $\alpha\{211\}$, $\alpha\{111\}$, $\{110\}$, sowie ganz untergeordnet von $\{100\}$, $\alpha\{1\bar{1}1\}$ und $\alpha\{2\bar{1}1\}$ begrenzt.

Die Aetzfiguren der Tetraëderflächen waren die am besten ausgebildeten; sie zeigten eine dreiseitige Umgrenzung mit schwach gerundeten Seiten. Die drei Aetzflächen derselben sind, soviel es sich durch die Reflexe derselben unter dem Mikroskope beurtheilen liess, aller Wahrscheinlichkeit nach parallel den angrenzenden Flächen von $\alpha\{211\}$, mit welchen sie gleichzeitig einspiegeln. Ihre Form und Lage ist aus Fig. 1, Taf. II ersichtlich. Auf den Rhombendodekaëderflächen erhielten wir keine deutlichen bestimm- baren Aetzfiguren, nur eine längliche Aetzstreifung, deren Richtung zu den angrenzenden Kanten mit den beiderseits anstossenden Flächen $\{111\}$ und $\{1\bar{1}1\}$ senkrecht ist, wie es Fig. 1 angiebt.

Auf den Flächen von $\alpha\{211\}$ wurden gar keine Aetzfiguren erhalten, sondern die Flächen waren auch nach der Aetzung unverändert scharf und glänzend. Es scheinen demnach die Flächen $\alpha\{211\}$ bei diesen Helvinen dem angewandten Aetzmittel gegenüber die widerstandsfähigsten zu sein.

*) Diese Zeitschr. 16 (2), 273—276.

Die beschriebenen Aetzerscheinungen stimmen vollkommen mit den Forderungen der tetraëdrischen Hemiëdrie überein.

2. Untergruppe mit vorherrschend rhombendodekaëdrischer Ausbildung. Granatgruppe.

I. Die Reihe der eigentlichen Granate.

Die Zusammensetzung der Granate ist allbekannt, entsprechend der Formel $\overset{\text{II}}{R}_3 \cdot \overset{\text{III}}{R}_2 \cdot [\text{SiO}_4]_3$, wo $\overset{\text{II}}{R} = \text{Ca, Mg, Fe, Mn}$, $\overset{\text{III}}{R} = \text{Al, Fe, Cr, Ti, Y}$ etc. Im Melanit, Yttergranat und Schorlomit ist ausserdem SiO_2 theilweise durch TiO_2 ersetzt.

Die Krystallform der Granate zeichnet sich, wie bekannt, durch das Vorherrschen des Rhombendodekaëders oder des Ikositetraëders {211} aus; die Rhombendodekaëderflächen sind dabei häufig parallel der langen Diagonale gestreift, was auch bei dem Danalith der Fall ist. Andere Flächen als die genannten sind, ausser bisweilen das Hexakisoktaëder {321}, immer nur untergeordnet; namentlich ist das Oktaëder und der Würfel nur an ganz wenigen Vorkommnissen bekannt.

Die Spaltbarkeit ist unvollkommen; wenn deutlich, nach dem Rhombendodekaëder; auch zum Theil nach dem Oktaëder (Elba, nach Tschermak).

Wegen der nahen Verwandtschaft mit dem sicher tetraëdrischen Helvin könnte man an die Möglichkeit denken, dass die Granate vielleicht auch hemiëdrisch wären. Es schien uns deshalb von Interesse, die Aetzfiguren der Granate zu untersuchen, was, soviel wir finden konnten, bis jetzt nicht geschehen ist.

Wir stellten unsere Versuche mit einem ausgezeichnet krystallisirten Kalkeisengranat von Achmatowsk, mit vorherrschend rhombendodekaëdrischer Ausbildung, an; Flächen von {211} und {100}, welche ebenfalls vorhanden, waren nur untergeordnet. Die Rhombendodekaëderflächen waren ganz glatt und eben. Kalte Flusssäure war selbst durch 24 Stunden ohne Einwirkung; geschmolzenes Natronhydrat gab schon durch Eintauchen eines Krystalles in nur 10 Secunden so dicht gedrängte Aetzvertiefungen, dass distinct umgrenzte Aetzfiguren nicht auseinandergehalten werden konnten. Besser gelang die Aetzung mittelst kochender concentrirter Flusssäure mit Zusatz von concentrirter Schwefelsäure; es wurden dadurch schöne Aetzfiguren durch Eintauchen in ungefähr 1 Minute erhalten.

Diese Aetzfiguren zeigten sich vollständig mit den Forderungen einer holoëdrischen Symmetrie übereinstimmend. Auf den Rhombendodekaëderflächen bildeten dieselben rhombisch umgrenzte Vertiefungen mit vier Flächen; die Winkel des Umrisses wurden

unter dem Mikroskope bei 270facher Vergrößerung zu ca. 109° und ca. 71° gemessen; die Seiten der Umgrenzung der Aetzfiguren sind somit zu den Tracen der angrenzenden Rhombendodekaëderflächen parallel, und die Aetzflächen selbst liegen in den Zonen $(101):(011)$ etc. Nach unvollkommenen Messungen unter dem Mikroskope zu schliessen, dürften sie den Rhombendodekaëderflächen selbst parallel sein. Fig. 2, Taf. II stellt nach einer Photographie die Ausbildung dieser Aetzfiguren auf einer Fläche von $\{110\}$ dar. Auf dem Ikositetraëder $\{211\}$ haben die Aetzfiguren fünfeckige Umgrenzung; sie sind von fünf Aetzflächen begrenzt, welche sämtlich Rhombendodekaëderflächen parallel sind; ihr Aussehen geht aus Fig. 3, welche eine derartige Aetzfigur auf einer Fläche (112) darstellt, hervor; die Aetzflächen, welche die Aetzfiguren dieser Fläche begrenzen, sind demnach (110) , (101) , $(0\bar{1}1)$, sowie (011) und $(\bar{1}01)$.

Die Rhombendodekaëderflächen sind also bei der ausgeführten Aetzung offenbar die am meisten widerstandsfähigen gewesen.

II. Die Reihe der Alkaligranate.

a. Sodalith.

Der Sodalith stimmt in kristallographischer Beziehung mit den eigentlichen Granaten vollkommen überein. Die herrschende Form ist auch hier das Rhombendodekaëder, welches bei Weitem in den meisten Fällen sogar allein auftritt; doch ist auch $\{100\}$ und $\{211\}$ bekannt. $\{111\}$ ist jedenfalls äusserst selten, und von anderen Formen sind nur sehr wenige bekannt; $\{411\}$ wurde von C. Klein mit $\{110\}$ und $\{111\}$ zusammen beobachtet. Die Krystalle sind häufig Zwillinge nach (111) und sehr häufig nach einer trigonalen Zwischenaxe prismatisch ausgezogen; Aehnliches kommt auch beim Granat vor, z. B. in ausgezeichneter Weise an Krystallen von Arendal in Norwegen. Die Vertheilung der Flächen des Sodalith scheint keine hemiedrische Ausbildung anzudeuten.

Die Spaltbarkeit des Sodalith ist, wie beim Granat, nach dem Rhombendodekaëder, oft ziemlich vollkommen an den norwegischen und anderen Vorkommnissen.

Die Aetzerscheinungen des Sodalith waren, soviel uns bekannt, früher nicht untersucht; durch die Freundlichkeit des Herrn G. Seligmann in Coblenz erhielten wir aus seiner reichen, jedem Mineralogen bekannten Sammlung eine Anzahl wasserhelle, schöne Krystalle des Sodalith vom Vesuv, mit welchen folgende Resultate erhalten wurden.

Die zu den Versuchen angewandten Krystalle waren von dem Rhombendodekaëder allein begrenzt. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es, mittelst Eintauchen der Krystalle in zwölfprocentige Salzsäure, in 5 bis 45 Minuten schöne Aetzfiguren zu erhalten. Nach den vergeblichen

Versuchen restirten uns nur vier gute Krystalle; an allen vier, und an allen Flächen derselben wurden übereinstimmende Resultate erhalten. Die erhaltenen Aetzfiguren zeigten durchgehends dreiseitige Umgrenzung (s. Fig. 4a und Fig. 4b, Taf. II). Die kleinen Dreiecke, welche bei 100- bis 270facher Vergrößerung in durchfallendem Lichte studirt wurden, zeigten sich symmetrisch zu den auf die geätzte Fläche senkrechten Rhombendodekaëderflächen, dagegen nicht symmetrisch zu den auf die geätzte Fläche senkrechten Würfel- flächen. Die kleinen dreieckigen Aetzfiguren bestehen aus drei Flächen, wovon diejenigen beiden, welche zu der auf die geätzte Fläche senkrechten Rhombendodekaëderfläche symmetrisch liegen, mit der geätzten Fläche selbst spitzere Winkel, die dritte Fläche dagegen einen ganz stumpfen Winkel bilden; diese dritte Fläche erscheint deutlich gekrümmt und häufig geknickt und aus zwei Flächen zusammengesetzt. Der Winkel der Tracen der beiden steileren Flächen auf (110) ist verschieden, innerhalb der auf Fig. 4a und Fig. 4b angegebenen Grenzen, von ca. 80° bis ca. 65° schwankend. Auf ungleichen Theilen der Flächen wendet sich der Gipfelwinkel des gleichseitigen Dreiecks der Aetzfiguren nach entgegengesetzter Seite. Die Form und gegenseitige Lage dieser Aetzfiguren des Sodaliths auf {110} geht aus den Figg. 5 und 6, Taf. II hervor. Fig. 6 ist nach einer Photographie dargestellt.

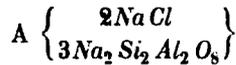
Diese Resultate der Aetzung, welche an allen geätzten Krystallen mit aller Schärfe vollkommen übereinstimmend erhalten wurden, sind sehr bemerkenswerth; insofern man nämlich aus den Aetzfiguren allein schliessen darf, beweisen dieselben, dass der Sodalith nicht holoëdrisch sein kann. Dagegen stimmen die Aetzfiguren mit der Annahme der tetraëdrischen Hemiëdrie überein. Die scheinbar holoëdrischen Krystalle müssen, nach den Aetzfiguren zu urtheilen, Zwillinge nach den Würfel- flächen sein; dies geht z. B. aus Fig. 6, Taf. II, wo die rechte Kante eine Kante [(110):(110)] darstellt, evident hervor. Es würde dies Resultat damit gut im Einklange stehen, dass die meisten Mineralien der Granatgruppe, nach dem Umfange, welche wir diesem Begriffe geben wollen, tetraëdrisch-hemiëdrisch sind. Vielleicht werden künftige Untersuchungen an reichlicherem Materiale zeigen, dass die Resultate unserer Aetzung der Sodalithkrystalle nicht allgemeine Gültigkeit haben, da man auch von anderen Substanzen Aetzfiguren kennt, welche zufälliger Einflüsse wegen mit der höheren Symmetrie, die man für dieselben annehmen muss, nicht genügend übereinstimmen*). Bis dies geschieht, muss man es

*) Vergl. z. B. W. Peterson: »Om naturliga etsfigurer och andra lösningsfenomen beryll från Mursinsk«. Med. fr. Stockholms Högskola No. 85 in Bihang till Sv. Vet.- ad. Handl. 15, Afd. II, No. 4.

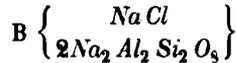
aber als höchst wahrscheinlich annehmen, dass der Sodalith der tetraëdrisch-hemiëdrischen Abtheilung des regulären Systemes angehört; die vollkommene Ausbildung der geätzten Krystalle und die immer genau übereinstimmenden Resultate unserer an vier Krystallen wiederholten Aetzversuche scheinen auch nach unserer Ansicht jede andere Annahme auszuschliessen.

Was die chemische Zusammensetzung des Sodaliths betrifft, so haben sich darüber verschiedene Ansichten geltend gemacht.

Die meisten älteren Autoren machten die Annahme, dass das *Cl* als *NaCl* vorhanden sei, und dass der Sodalith also eine Molekularverbindung von *NaCl* und einem Silicate in verschiedenen Mischungen wäre; nach dieser von Rammelsberg auch noch in neuerer Zeit*) angenommenen Deutung sollten die verschiedenen Vorkommnisse auf die Formel $NaCl + n Na_2 Al_2 Si_2 O_8$, zwischen



und

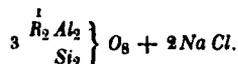


führen. Diese Auffassung ist schon a priori nicht sehr wahrscheinlich; sie stimmt auch mit der Erfahrung nicht genügend überein, indem nach derselben ja das Natrium mit dem Chlorgehalt auf bestimmte Weise zunehmen müsste, was aber nach den vorliegenden Analysen nicht der Fall ist. — Die zweite der hauptsächlichsten Ansichten, dass das *Cl* an *Al* gebunden sei, ist schon ziemlich alt.

So fasste K. Haushofer**) den Sodalith als: $Si_6 Al_6 Na_8 O_{24} Cl_2$ auf und hat in der diese empirische Formel begleitenden Constitutionsformel das *Cl* an *Al* gebunden geschrieben; allerdings ist die Constitutionsformel sonst ohne Werth, da z. B. das *Na* theilweise an *Al* gebunden angenommen ist, etc.

A. Šafařík hat dieselbe Auffassung betreffs der Stellung des *Cl* im Sodalith schärfer präcisirt. Er bemerkt***): »Der Sodalith hat nach den besten Analysen in der weissen vesuvischen und der blauen norwegi-

*) Handb. d. Min.-Chem. Ergänz.-Heft 1886, 220. — Dieselbe Auffassung ist noch überall in den gewöhnlich gebrauchten Lehrbüchern ganz allgemein verbreitet. Verwandt ist auch V. Goldschmidt's Auffassung (diese Zeitschr. 17, 37—38 etc.); er fasst das *NaCl* des Sodalith als ein »Nebenmolekül« analog mit dem Krystallwasser in wasserhaltigen Salzen auf, und schreibt demnach die Sodalithformel:

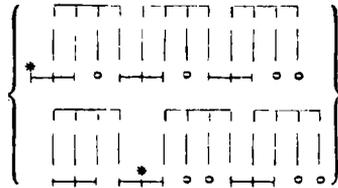


**) »Die Constitution der natürlichen Silicate«, 1874, S. 43.

***) »Ueber die chemische Constitution der natürlichen chlor- und fluorhaltigen Silicate«, Abhand. d. k. böhm. Gesellsch. d. Wiss. vom Jahre 1874, S. 8.

schen Varietät die (Aequivalent-) Zusammensetzung $Na Cl + 3(Na O . Si O_2) + Al_2 O_3 . Si O_2$; der grüne vesuvische hat auf ein Aequivalent Chlornatrium neun Aequivalente Silicat. Diese Formel geht molekular in $Si_3 O_{12} Na_4 Al_3 Cl$ über, d. h. drei Molekel $Si O_4 H_4$, worin $4H$ vertreten sind durch $4Na$ und $8H$ durch $3Al$, deren neunte überschüssige Verwandtschaftseinheit gesättigt ist durch ein Atom Chlor. — Der grüne vesuvische Sodalith ist $Na Cl + 9Si O_4 Al Na = Si_9 O_{36} Al_3 Na_{10} Cl$; die Kette ist dreimal länger, die Structur ist dieselbe.*

Šafařik giebt folgende »graphische Veranschaulichung« seiner Sodalithformel:

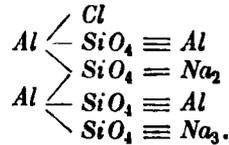


Die Deutung der Formel versteht sich ohne nähere Erklärung.

Šafařik's Auffassung war uns bis vor Kurzem ganz unbekannt; es zeigt sich, dass die eine der Šafařik'schen empirischen Formeln mit der Auffassung, zu welcher wir unabhängig von ihm gelangt waren, übereinstimmt. Die nähere Deutung der empirischen Zusammensetzung ist jedoch bei Šafařik verschieden, und ein Vergleich mit dem Granat war ihm unbekannt; auch nahm ja Šafařik mehrere Formeln an, was nach unserer Ansicht unberechtigt ist.

Šafařik's verdienstvoller Vorgang scheint jedoch späteren Autoren, welche sich mit der Sodalithformel beschäftigten, unbekannt geblieben zu sein.

1886 untersuchte F. W. Clarke*) Sodalith von Litchfield und stellte dabei folgende Formel des Minerals auf: $Na_5 Al_4 (Si O_4)_4 Cl$, gedeutet auf folgende Weise:



Diese Formel, welche sich auf Bamberger's Analyse bezieht, betrachtet Clarke als die typischere; ausserdem giebt er als weniger typisch noch eine zweite Formel $Na_9 Al_7 (Si O_4)_7 Cl_2$, mit analoger Deutung an.

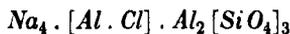
*) Amer. Journ. of science 1886, 81, 270—272. Diese Zeitschr. 12, 504.

P. Groth hat 1889*) die »typische« Formel Clarke's aufgenommen und schreibt dieselbe $[SiO_4]_4 Al_3 [Al. Cl] Na_5$.

Gegen die typische Clarke'sche Formel können mehrere wichtige Einwendungen gemacht werden. Dieselbe fordert einen *Cl*-Gehalt von nur 5,65 %; dass einige Sodalithe weniger *Cl* führen, lässt sich zwar durch die wahrscheinliche Annahme erklären, dass *OH* primär oder secundär statt *Cl* eingetreten ist, eine Auffassung, welche z. B. von P. Groth geltend gemacht wurde. Manche Sodalithe führen nun aber bei weitem mehr *Cl*, als die typische Clarke'sche Formel fordert. Von den in der Literatur angeführten 47 Analysen, in welchen das *Cl* bestimmt wurde, ist dies mit 13 der Fall**), wovon in 9 der *Cl*-Gehalt sehr nahe 7 %, zum Theil mehr als 7 % (bis 7,32) ausmacht. Bamberger versuchte dies Verhältniss dadurch zu erklären, dass beim Ausfällen des Chlorsilbers SiO_2 mitgerissen werden sollte; da der Fehler indessen in mehreren Analysen mehr als $\frac{1}{4}$ (29 %) des geforderten *Cl*-Gehalts ausmachen würde, scheint diese Deutung kaum berechtigt; auch überzeugten wir uns selbst durch Versuche, dass diese Fehlerquelle nur von untergeordneter Bedeutung sein kann.

Clarke fand auch selbst bei seiner Analyse, wie ausdrücklich angegeben trotz aller Vorsicht, über 1 % mehr *Cl*, als seine Formel erfordert; er folgt deshalb auch dem Vorgange früherer Forscher, z. B. Rammeisberg, und stellt mehrere verschiedene Sodalithformeln auf, so z. B. für den Sodalith von Litchfield die Formel $Na_9 Al_7 (SiO_4)_7 Cl_2$. Es ist jedoch einleuchtend, dass dies Verfahren nur in geringem Grade berechtigt ist, und dass eine gemeinsame Formel, welche sowohl die Sodalithe mit höherem, als die mit geringerem *Cl*-Gehalt in übereinstimmender, einfacher Weise erklären kann, entschieden vorgezogen werden muss.

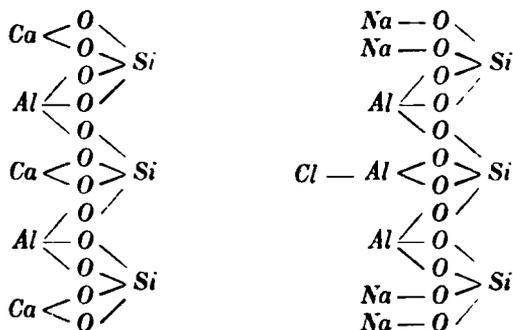
Nach unserer Auffassung gehört der Sodalith der Granatgruppe an und seine Formel muss in Uebereinstimmung damit geschrieben werden können; wir schreiben dieselbe deshalb:



und deuten zum Vergleiche mit den Granaten, z. B. Kalkthongranat, seine Constitution auf folgende Weise:

*) Tabell. Uebersicht etc., 3. Ausg., S. 125.

**) Unter den vier Analysen, in welchen das Chlor in geringerer Menge, als nach Clarke's Formel erforderlich, vorhanden ist, sind in zwei nur 3,00 resp. 2,55 % *Cl* vorhanden, was auf bedeutende Zersetzung deutet, die dritte dieser Analysen ist Arfvedson's Analyse des Sodalith vom Vesuv 1822, die vierte endlich die Analyse Bamberger's.



Da bei dem Sodalith, sowie noch mehr bei dem nahe verwandten Natron theilweise durch Ca ersetzt sein kann, ist die Analogie beider Formeln vollständig; der Unterschied ist nur, dass ein Atom Ca des Granat beim Sodalith durch die zweiwerthige Gruppe ($Al\ Cl$) ersetzt ist.

Für diese Formel spricht in hohem Grade die krystallographische Uebereinstimmung mit den Mineralien der Granatgruppe; es ist dabei von grossem Interesse, dass die rhombendodekaëdrische Spaltbarkeit mit derjenigen des Granat übereinstimmt, während die Aetzfiguren eine Zugehörigkeit des Sodalith zu der tetraëdrisch-hemiëdrischen Abtheilung des regulären Systems, also am nächsten eine Uebereinstimmung mit den Mineralien der Helvinabtheilung andeuten; der Sodalith nimmt deshalb so zu sagen eine vermittelnde Stellung zwischen dem Helvin und dem Granat ein.

Die meisten Sodalithanalysen sind wenig vertrauenswerth, wenn es gilt, die genaue Zusammensetzung des Minerals zu ermitteln; theils sind dieselben meistens ältere, können also wegen der weniger vollkommenen Beschaffenheit der früher angewendeten Methoden nicht hinreichend exact sein, theils sind sie ohne Zweifel an schon etwas zersetzter oder nicht vollkommen reiner Substanz (vor der Kenntniss der neueren mechanischen Trennungsmethoden) ausgeführt; das schönste aller Sodalithvorkommnisse, die wasserhellen Krystalle vom Vesuv, sind in neuerer Zeit gar nicht analysirt worden.

Von neueren Analysen, welche zum Vergleiche mit der aus obenstehender Formel berechneten Zusammensetzung benutzt werden können, finden sich deshalb nur wenige.

(S. die Analysen auf S. 224.)

I. Blauer Sodalith von Tiabuanaco, Bolivia; E. Bamberger diese Zeitschr. 5, 584 (1884).

II. Grüner Sodalith von Kangerdluarsuk, Grönland; Joh. Lorenzen (1882) Min. Magaz. 5, November 1882 und Medd. fr. Grönland II. 57. Diese Zeitschr. 7, 608.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet aus Clarke's Formel:	Berechnet aus unserer Formel:
SiO_2	37,96	36,50	37,33	37,52	37,50	38,30	37,14
Al_2O_3	30,96	31,53	31,87	31,38	31,82	32,58	31,60
Fe_2O_3	0,85	0,19	—	—	0,01	—	—
CaO	0,46	0,25	—	0,35	—	—	—
Na_2O	22,93	26,30	24,56	25,15	25,55	24,75	25,60
K_2O	0,74	0,18	0,10	0,78	0,27	—	—
H_2O	1,10	—	1,07	—	—	—	—
Cl	5,34	7,30	6,83	6,91	7,12	5,65	7,31
	<u>100,34</u>	<u>102,25</u>	<u>101,76</u>	<u>102,09</u>	<u>102,27</u>	<u>101,28</u>	<u>101,65</u>
	— 1,20	1,65	1,54	1,55	1,60	1,28	1,65
	<u>99,14</u>	<u>100,60</u>	<u>100,22</u>	<u>100,54</u>	<u>100,67</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

III. Blauer Sodalith von Litchfield; F. W. Clarke, Amer. Journ. of science, **31**, 264 (1886). Diese Zeitschr. **12**, 504.

IV. Blauer Sodalith von Montreal. B. J. Harrington, Transact. of the Roy. Soc. of Canada, 1886, 81. Diese Zeitschr. **13**, 651.

V. Blauer Sodalith von Ice River, Canada; Derselbe, ibidem (1886).

In der obenstehenden Tabelle sind alle seit 1880 ausgeführten Sodalithanalysen angeführt. Man sieht hieraus, dass alle neueren Analysen, ausgenommen die Analyse Bamberger's, mit unserer Formel, dagegen nicht mit der Clarke'schen typischen Formel gut stimmen. Es ist wahrscheinlich auf Groth's Autorität hin geschehen, dass Clarke die aus Bamberger's Analyse abgeleitete Formel als mehr typisch (»more nearly typical«) betrachtet hat, und Groth hat dann wieder nach Clarke die von Diesem aufgestellte Deutung der Formel aufgenommen. Es ist aber offenbar gar kein Grund dazu vorhanden, der Analyse Bamberger's ein derartiges Gewicht zuzuschreiben; schon der Gehalt an nicht weniger als 1,10 Procent H_2O ist verdächtig, noch viel mehr aber der nicht weniger als 0,85 betragende Gehalt an Fe_2O_3 , welcher ganz sicher nicht dem Mineral selbst angehört, und, wenn als Verunreinigung vorhanden, offenbar beweist, dass das Analysenmaterial im Ganzen wenig rein gewesen ist. Dass diese Auffassung berechtigt ist, geht schon aus der Bemerkung Bamberger's hervor: »So erscheint es bei den oben erwähnten Einlagerungen von Eisenspath und Ueberzügen von Brauneisenstein nicht ungerechtfertigt, Eisenoxyd, Kalk und Wasser ... in Abzug zu bringen und die übrigen Bestandtheile als wesentlich zu betrachten.« Aus einem derartig verunreinigten und des Wassergehaltes wegen vielleicht selbst etwas zersetzten Analysenmaterial scheint es aber ganz unberechtigt, allgemeine Schlüsse über die Sodalithformel zu ziehen, wenn diese im Widerspruche mit den von allen anderen

neueren Analysen geschöpften Erfahrungen stehen. Vielleicht beruht der niedrige *Cl*-Gehalt in Bamberger's Analysen ganz einfach auf einer secundären (oder primären?) Ersetzung des *Cl* durch *HO* oder selbst auf reiner Zersetzung der Substanz. Jedenfalls ist die von Bamberger angedeutete Fehlerquelle bei grösserem *Cl*-Gehalt, welcher aus mitgerissener SiO_2 herühren sollte, für Lorenzen's und Clarke's Analysen ohne Bedeutung, da diese beiden die *Cl*-Fällung auf SiO_2 prüften.

Obwohl somit schon aus den vorliegenden Analysen die mit der Granatformel übereinstimmende Deutung der Zusammensetzung des Sodaliths vollständig bestätigt scheint, wollten wir doch nicht die Mühe der Ausführung einer Präcisionsanalyse an ideal reiner Substanz ersparen, um die Frage über die Zusammensetzung der Sodalithe wenn möglich endgültig zu entscheiden. Durch einen reinen Zufall gelang es, dafür ein ausgezeichnetes Material zu erhalten. Gelegentlich der Untersuchung des Lasursteins (siehe unten) hatten wir von Freiherrn A. E. Nordenskiöld aus den Sammlungen des Reichsmuseums einen ziemlich tiefblauen, sogenannten Glaukolith vom Baikal-See zum Vergleich erhalten; ein Dünnschliff desselben, sowie qualitative chemische Prüfung zeigte, dass dieser sogenannte Glaukolith hauptsächlich aus einem ausserordentlich reinen und frischen Sodalith, gemischt mit kleinen Körnern von Plagioklas, Zirkon, Biotit etc. bestand. Durch Separation mittels der Thoulet'schen Lösung liess sich der Sodalith, welcher im Dünnschliffe hell blau und ganz isotrop erscheint, fast absolut rein darstellen. Das durch wiederholte Separationen in einem Brögger'schen Apparate schliesslich erhaltene Analysenmaterial zeigte im Pulver eine ziemlich tief blauviolette Farbe mit einem Stich in's Graue (zwischen 20. *g-h* und 21. *g-h* der Radde'schen internationalen Farbenscala, doch näher der letzteren Nuance) und ein specifisches Gewicht von 2,301 *).

Obwohl bei mikroskopischer Untersuchung nur winzige Spuren von Verunreinigungen sich nachweisen liessen, wurde doch, um keine Vorsicht zu versäumen, das Analysenmaterial in so schwacher Säure gelöst, dass die unbedeutende Verunreinigung als unlöslicher Rest bestimmt werden konnte; es wurden dabei in zwei Versuchen erhalten 0,28 resp. 0,26% Verunreinigungen, welche also mit dem Mittel 0,27 von der eingewogenen Substanz abgezogen wurden.

(S. die Analyse auf S. 223.)

Die *AgCl*-Fällung wurde speciell auf ihren möglichen Gehalt von SiO_2 untersucht, wobei nur 0,11% SiO_2 gefunden wurde.

Die Uebereinstimmung ist, wie man sieht, ganz befriedigend. Der Gesamtgehalt von SiO_2 und $Al_2O_3 = 68,70$ stimmt fast genau mit dem-

*) Harrington fand für den blauen Sodalith von Ice River, Canada, welcher als »sehr schön« angegeben wurde, 2,293.

Die Analyse gab:

		Berechnet aus der Formel $Na_4[Al \cdot Cl] \cdot Al_2 \cdot [SiO_4]_3$
SiO_2	36,74	37,44
Al_2O_3	34,96	34,60
CaO	0,44	—
Na_2O	25,95	25,60
K_2O	Spur	—
SO_3	0,44	—
Cl	7,44	7,34
Glühverl.	0,47	—
	<hr/> 402,45	<hr/> 404,65
	4,64	4,65
	<hr/> 400,54	<hr/> 400,00

jenigen der Formel = 68,74; da $Si:Al$ sich in allen Analysen offenbar wie 4:4 verhält, ist natürlich ein ganz geringer Theil der SiO_2 in der Al_2O_3 enthalten, was in derartigen thonerdereichen Silicaten kaum zu vermeiden ist.

Ob der Schwefel, welcher hier zum ersten Male in einem Sodalith quantitativ bestimmt worden ist, als SO_3 oder als S (in diesem Falle 0,05%) auftritt, konnte der geringen Menge desselben wegen nicht bestimmt entschieden werden.

Die ziemlich intensive Farbe dieses Sodaliths verschwindet schon bei ganz schwacher Erhitzung (weit unter Rothgluth) in einigen Minuten, wobei das Mineral sich schwach gelblichweiss färbt. Dementsprechend beobachteten wir auch, dass der oft schön tiefblaue Sodalith von Ditro, und ebenso der blaue Sodalith von den Gängen der Inseln des Langesundfjords sich auch bei ganz schwacher Erhitzung sofort entfärbt. Die blau gefärbten Sodalithe verhalten sich also in dieser Beziehung ganz verschieden von den blauen Hatynen (und Lasuriten), wie unten näher erörtert werden soll.

b. Nosean und Hatyn.

Es war wohl zuerst G. Rose, welcher auf die Homöomorphie dieser Mineralien und des Lasurits mit dem Sodalith aufmerksam machte*). Der Nosean ist, wie bekannt, sehr arm, der Hatyn reicher an CaO ; beide Mineralien bilden aber eine Reihe und können zusammen behandelt werden.

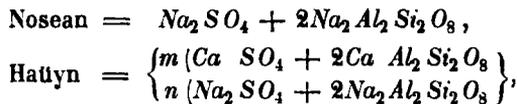
Die gewöhnlich herrschende Form des Noseans und des Hatyns ist wie beim Sodalith das Rhombendodekaëder. Ausserdem kommen auch noch eine Reihe anderer Formen vor, namentlich {111}, {400}, {211}, {210} (Strüver); Dana giebt auch {331} und {311} an. Zwillinge nach {111},

*) Krystallogr.-chem. Min.-Syst. 4854, S. 86.

{211} sind häufig. Die krystallographischen Verhältnisse des Noseans und Hatyns sind namentlich von G. vom Rath*), Hessenberg**), G. Strüver***) etc. behandelt worden. vom Rath beschrieb Oktaëder »mit deutlich eingeschnittenen Kanten«, was »auf eine tetraëdrische Hemiedrie hindeutet« (l. c. S. 546), am weissen Hatyn von Albano (sogenannter Berzelin); über Krystalle von meergrünem Hatyn aus dem Peperin von Marino, vorherrschend {111} mit {110}, bemerkt er ferner: »An einzelnen Krystallen zeigen die Oktaëderflächen insofern eine tetraëdrische Hemiedrie, als die abwechselnden Flächen eine sehr verschiedene Ausdehnung besitzen« (l. c. S. 564). Bei späteren Untersuchern finden sich aber keine derartigen Angaben, weshalb die Krystalle gewiss jedenfalls in der Regel keine ausgesprochene hemiedrische Ausbildung zeigen, was jedoch keineswegs das Vorhandensein einer tetraëdrischen Hemiedrie auszuschliessen braucht.

Unsere Versuche, durch Aetzfiguren eine Entscheidung zu erhalten, scheiterten am Mangel geeigneten Materials; die nahe Verwandtschaft mit dem Sodalith macht es jedoch wahrscheinlich, dass, wenn dieser sich durch nähere Prüfung hemiedrisch zeigen sollte, dasselbe auch mit dem Nosean und dem Hatyn der Fall sein dürfte.

Die chemische Zusammensetzung des Noseans und des Hatyns ist, seitdem Rose auf die Homöomorphie derselben mit dem Sodalith aufmerksam machte, in der Regel analog mit derjenigen dieses nahe verwandten Minerals aufgefasst worden; Diejenigen, welche den Sodalith als eine Verbindung von einem Silicat mit Chlornatrium auffassten, haben in Analogie damit den Nosean und den Hatyn als Verbindung eines Silicates mit dem Sulfat Na_2SO_4 angesehen. So schrieb z. B. Rammelsberg die Formel des



eine Auffassung, welche bis auf die letzte Zeit in den meisten Lehrbüchern die allgemein angenommene ist.

Der anderen Hauptauffassung nach ist das Sulfat als ein mit *Al* verbundenes Radical, welches die Stelle des *Cl* im Sodalith einnimmt, anzusehen; auf eine ausführlichere Geschichte dieser Auffassung einzugehen, dürfte hier wohl überflüssig sein.

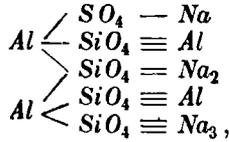
Wir werden daher sofort in die Discussion der in letzter Zeit von Clarke aufgestellten, von Groth angenommenen Noseanformel übergehen;

*) »Min.-geogn. Fragmente aus Italien«, Zeitschr. d. d. geol. Ges. 18, 546, 561 etc.

**) »Mineralogische Notizen«, 7. Forts. (Abh. d. Senkenbergischen Ges. etc.), S. 43.

***) »Die Mineralien Latiums«, diese Zeitschr. 1, 235 ff.

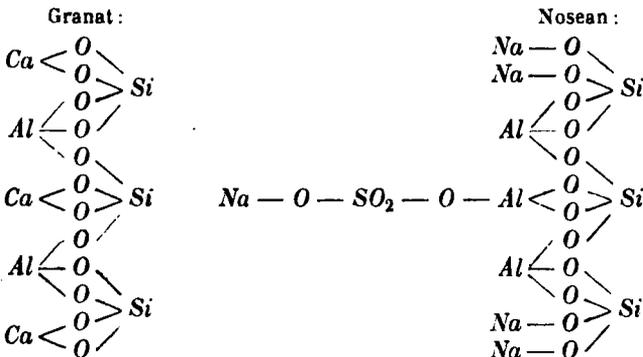
analog mit seiner »typischen« Sodalithformel fasste Clarke den Nosean auf als:



was Groth (l. c. S. 125) als $[\text{SiO}_4]_4 \text{Al}_3 [\text{Al} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}] \text{Na}_5$ schreibt; analog damit schreibt er für den Hatyn $[\text{SiO}_4]_4 \text{Al}_3 [\text{Al} \cdot \text{SO}_4 \text{Na}] (\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Na}_3$.

Groth bemerkt über diese Formeln: »Danach leiten sich dieselben ab von der Orthokieselsäure, deren Wasserstoff zum Theil durch Aluminium und Natrium (im Hatyn ist ein Theil des letzteren durch die äquivalente Menge Ca vertreten), zum Theil durch eine zweiwerthige Gruppe ersetzt ist, bestehend entweder aus Aluminium in Verbindung mit der einwerthigen Atomgruppe $\text{SO}_4 \text{Na}$, welche einen sauren Charakter besitzt« etc.

Ohne auf Clarke's Auffassung aufmerksam geworden zu sein, waren wir, was die Erklärung des schwefelsäurehaltigen Radicals und seine Verbindung mit einem Al-Atom betrifft, unabhängig von ihm auf eine vollkommen übereinstimmende Deutung gelangt*). Dagegen lassen sich nach unserer Ansicht die vorliegenden brauchbaren Analysen nicht, was das Verhältniss zwischen dem schwefelsäurehaltigen Radical und der SiO_2 betrifft, mit der Auffassung Clarke's vereinigen. Wir fassen auch hier, analog mit dem Sodalith, den Nosean (und den Hatyn) als ein mit dem Granat analog constituirtes Mineral auf.



oder $\text{Na}_4 [\text{Al} \cdot (\text{Na} \text{SO}_4)] \text{Al}_4 [\text{SiO}_4]_3$, und werden versuchen, durch nähere Prüfung der Analysen diese Auffassung zu beweisen.

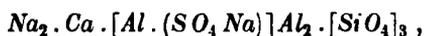
In reinem Zustande würden die beiden Formeln für den Nosean erfordern:

*) Siehe unsere vorläufige Mittheilung, diese Zeitschr. 16 (2), 188.

	$Na_5 [Al. (SO_4 Na)] Al_3 [Si O_4]_4$	$Na_4 [Al. (SO_4 Na)] Al_2 [Si O_4]_3$
$Si O_2$	33,76	34,65
$Al_2 O_3$	28,83	27,03
$Na_2 O$	26,16	27,26
SO_3	11,25	14,06
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 400,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 400,00

Ein absolut reiner Natronnosean ist bis jetzt nicht bekannt; in allen Analysen tritt mehr oder weniger Kalk, in vielen auch etwas Kali als das Natron substituierend ein; fast immer ist auch in geringer Menge die entsprechende Sodalithverbindung beigemischt, wie sich aus dem kleinen Cl -Gehalte ergibt; dass bisweilen Fe_2O_3 vorhanden ist, dürfte wohl immer auf Einschlüsse und Verunreinigungen zu beziehen sein. Endlich dürfte sich der häufig auf mehrere Procent steigende H_2O -Gehalt wohl mit Sicherheit, jedenfalls bei Weitem zum grössten Theile, auf Zersetzung des leicht zersetzbaren Minerals, oder zum Theil auf mechanisch eingeschlossenes Wasser beziehen lassen; doch dürfte auch die Möglichkeit eines geringen primären (HO)-Gehaltes nicht ausgeschlossen sein (s. weiter unten).

Der CaO -Gehalt schwankt innerhalb weiter Grenzen; doch scheint derselbe in bei weitem den meisten Fällen entweder ganz niedrig, 1—2%, in den sogenannten Noseanen, oder ziemlich hoch, ca. 10%, in den sogenannten Hatynen; von 24 uns bekannten Analysen zeigen sechs Noseananalysen einen CaO -Gehalt von 0,99 bis 2,37%, neun Hatynanalysen einen CaO -Gehalt von 8,14 bis 11,92%. Ein Gehalt von ca. 10% entspricht nach unserer Formel der sehr einfachen Zusammensetzung



welche erfordert:

	Berechnet:	Whitney. Hatyn (grünblau) von Albano, Pogg. Ann. 70:
$Si O_2$	34,99	32,44
$Al_2 O_3$	27,32	27,75
$Ca O$	9,94	9,96
$Na_2 O$	16,53	14,24
		$K_2 O$ 2,40
SO_3	14,22	12,98
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 400,00	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99,77

Als Hauptunterschiede der Clarke-Groth'schen und unserer Formel sind zu bemerken: Der Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 ist nach der ersteren grösser, der Gehalt an Alkalien und Kalk, namentlich aber an SO_3 , ist dagegen bedeutend niedriger; beim SO_3 ist der Unterschied beinahe 3%, weshalb namentlich dieses als Kriterium der Richtigkeit der einen oder der anderen Formel benutzt werden kann.

Nun ist allerdings der Schwefelsäuregehalt in vielen Analysen geringer, als selbst nach der Clarke-Groth'schen Formel nöthig; so ist er in

	SO_3	Cl	H_2O
Nosean, Laacher See, Bergemann	8,46	—	2,82
- - - Varrentrapp	9,47	0,65	2,18
- - - Whitney	7,40	0,64	4,37
- - - vom Rath	7,52	0,74	0,83
- - - do.	7,30	4,05	2,45
Hätyn - - - do.	7,34	0,70	2,02
- - - do.	2,27	0,74	3,59
- Canar. Inseln, Sauer	7,64	0,76	4,87
- S. Antao, Dölter	8,44	0,86	4,83
- Vultur, Ricciardi	8,09	—	5,38

Diese sämtlichen Analysen sind aber offenbar, wie der hohe Wassergehalt der meisten zeigt, an so wenig frischem, unverändertem Materiale ausgeführt, dass dieselben zur Beurtheilung der wahren Zusammensetzung des Nosean, resp. Hätyn ganz unbrauchbar sind; es ist nämlich klar, dass bei der Zersetzung zuerst die an Al gebundene Verbindung ($Na SO_4$) angegriffen worden ist, was nicht nur in der Abnahme des SO_3 -Gehaltes, sondern auch im Gehalte von Alkalien seinen Ausdruck findet, während gleichzeitig die relativen Mengen von SiO_2 und Al_2O_3 natürlich zunehmen mussten, was auch in den Analysen der Fall ist.

Wenden wir uns dagegen zu den Analysen der mit Sicherheit weniger zersetzten Vorkommnisse, so zeigen die vorliegenden Daten, dass der SO_3 -Gehalt bei weitem grösser ist, als aus der Clarke-Groth'schen Formel erklärlich.

	SO_3	Cl	Dem Cl-Gehalt entsprech. Menge von SO_3	Berechn. Gesamt- gehalt von SO_3	H_2O
Hätyn, Laacher See, vom Rath	40,00	4,08	2,45	42,45	0,37
- Albano, Whitney	42,98	—	—	42,98	—
- - vom Rath	42,45	0,66	4,49	43,64	0,48
- Laacher See -	42,54	0,33	0,75	43,29	0,20
- Niedermendig, Varrentrapp	42,60	0,58	4,27	43,87	0,86
- - Whitney	42,07	—	—	42,07	—
- Isleta, Sauer	43,25	0,47	0,39	43,64	—
- Pico do Cruz, Dölter	42,04	—	—	42,04	4,59
- Vultur, Ricciardi	42,34	—	—	42,34	—
Nosean, Siderao, Dölter	40,58	0,57	4,28	44,86	4,63

	SO_3	Cl	Dem Cl-Gehalt entsprech. Menge von SO_3	Berechn. Gesamt- gehalt von SO_3	H_2O
Hatlyn, Baikal, Bäckström (neu)	42,62	0,34	0,70	43,69*)	—
Hatlyn, Vesuv, Rammelsberg	41,25	—	—	41,25	—
- Laacher See, Bergemann	41,56	—	—	41,56	4,44
- Melfi, Rammelsberg	41,08	—	—	41,08	—

In den drei letzten für sich angeführten Analysen stimmt der SO_3 -Gehalt mit der Clarke-Groth'schen Formel. Diesem Umstande kann jedoch kein Gewicht zugeschrieben werden; denn Bergemann's Analyse zeigt einen Fe_2O_3 -Gehalt von 4,78 %, einen H_2O -Gehalt von 4,44 %, was schon auf starke Zersetzung deutet; und in Rammelsberg's Analyse des Hatlyns von Melfi ist der Thonerdegehalt nicht weniger als 29,34 %, der SiO_2 -Gehalt 34,88 %, der gesammte Na_2O -Gehalt (K_2O und CaO als Na_2O gerechnet) nur 23,86 %, was auch mit grösster Wahrscheinlichkeit auf eine stärkere Zersetzung deutet; der Wassergehalt scheint in dieser Analyse nicht bestimmt. Nur die Analyse Rammelsberg's des Hatlyns vom Vesuv (Pogg. Ann. 109, 577) stimmt auffallend gut mit der Clarke-Groth'schen Formel, ohne dass aus den analytischen Daten eine Erklärung dieses Verhaltens zu ersehen ist.

Gegen diese eine, ältere (1860), Analyse zeugen aber eine bedeutende Anzahl grösstentheils neuerer Analysen, in welchen, wie oben dargestellt, der Gesamtgehalt von SO_3 bei weitem höher ist, als durch die Clarke-Groth'sche Formel erklärlich; in fünf Analysen ist er um 0,64—1,20 %**), in sechs Analysen sogar um 1,73—2,44 % grösser gefunden. Dieser Umstand lässt sich nicht durch Analysenfehler erklären; dazu ist der Unterschied zu allgemein und gross, und die Möglichkeit bei der Schwefelsäurebestimmung zu viel zu finden allzu gering; es lässt sich dafür keine andere Erklärung aufstellen, als dass die Clarke-Groth'sche Formel unrichtig sein muss.

Es restirt nun zu prüfen, ob die besten Analysen mit unserer Formel genügend stimmen. Bei dieser Prüfung muss natürlich wieder in erster Linie betont werden, dass ein ein wenig zu niedriger Gehalt an SO_3 (resp. $Cl + SO_3$) sich sehr leicht durch die Neigung des Al zur Bildung

*) Hierin auch berechnet 0,37 SO_3 entsprechend 0,44 S als Na_2S_3 , worüber weiter unten.

**) Man bemerkt, dass in den beiden Analysen Döltter's des Noseans von Siderao und des Hatlyns von Pico do Cruz, wo der SO_3 -Gehalt nur 41,86 resp. 42,04 beträgt, gleichzeitig auch der H_2O -Gehalt sehr gross ist, nämlich 4,63 resp. 4,59, weshalb diese Analysen eigentlich hier nicht mitgerechnet werden sollten.

basischer Salze erklären lässt; ein ganz geringer H_2O -Gehalt dürfte wohl auch bei denjenigen Vorkommnissen, wo er nicht angegeben ist, zugegen gewesen sein, ist aber immer sehr schwierig exact zu bestimmen. Bei der in der Regel weniger befriedigenden Beschaffenheit der Nöseane, und zum Theil auch der Hatyne lässt sich eine absolute Uebereinstimmung wohl kaum erreichen; der SO_3 -Gehalt wird gewöhnlich ein wenig zu niedrig (wegen Ersetzung des $(Na SO_4)$ durch (HO)), der SiO_2 -Gehalt und der Al_2O_3 -Gehalt gewöhnlich entsprechend höher sein. Doch stimmen manche Analysen, welche an den günstigeren Vorkommnissen ausgeführt wurden, ganz genügend. Die Analyse Whitney's des grünblauen Hatyns von Albano wurde schon oben erwähnt; zum Vergleiche kann auch die Analyse G. vom Rath's des sogenannten Berzelin angeführt werden (Zeitschr. d. d. geol. Ges. 18, 547); nebenbei ist die nach unserer Formel berechnete Zusammensetzung angeführt, wobei das Mineral als wasserfrei gedacht und $\frac{1}{2}Na SO_4$ als durch Cl ersetzt angenommen ist; die Basen sind berechnet in den Proportionen, in welchen sie gefunden sind.

	Gefunden vom Rath:	Berechnet:
SiO_2	32,70	32,23
Al_2O_3	28,17	27,40
CaO	10,85	10,92
Na_2O	11,71	11,79
K_2O	4,64	4,67
SO_3	12,15	12,28
Cl	0,66	0,91
H_2O	0,48	—
	<hr/>	<hr/>
	101,36	100,20
		— 0,20
		<hr/>
		100,00

Immerhin schien es sehr wünschenswerth, eine neue Analyse an ideal frischer Substanz zu erhalten; durch einen glücklichen Zufall zeigte sich ein Vorkommen von sogenanntem »Lasurstein« vom Baikalsee, welches unten näher beschrieben werden soll, als ganz vorherrschend eine Hatynzusammensetzung besitzend. Das Mineral, welches in grobkrySTALLINISCHEM Kalkspathe in stark corrodirtEN Krystallen vorkam, liess sich mittelst der Thoulet'schen Lösung durch Separation in ganz reinem, ideal frischem Material darstellen; die Analyse gab:

	Gefunden:	Berechnet I:	Berechnet II:
SiO_2	32,30	32,27	32,20
Al_2O_3	27,38	27,43	27,37
CaO	8,21	8,20	8,18
MgO	0,11	0,11	0,11
Na_2O	18,03	18,02	17,98
K_2O	0,35	0,35	0,35
SO_3	12,62	13,02	13,17
S	0,44	0,46	0,46
Cl	0,34	0,33	0,33
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,75	100,19	100,15
	— 0,29	0,19	0,15
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,46	100,00	100,00

Die Berechnung II entspricht einer Zusammensetzung von

92 Molekülen*) Hattyn $(Na_2, Ca)_2 [Al(SO_4 \cdot Na)] Al_2 [SiO_4]_3$,

3,2 - Sodalith $Na_4 \cdot [Al \cdot Cl] \cdot Al_2 [SiO_4]_3$,

2,7 - Ultramarin = $(U \cdot (S_3)) = Na_4 [Al \cdot (S_3 \cdot Na)] Al_2 [SiO_4]_3$.

In den unter I berechneten Werthen ist als Schwefelverbindung die Ultramarinverbindung: $Na_4 [Al \cdot [S_2 \cdot Na] Al_2 [SiO_4]_3 = U \cdot (S_2)$ angenommen; wie im Folgenden nachgewiesen werden soll, ist aber die erstere, die Verbindung II = $U \cdot (S_3)$ die allein wahrscheinliche, obwohl die Berechnung auch bei I befriedigend übereinstimmt; wahrscheinlich ist der bei beiden Berechnungen unbedeutende Unterschied im Schwefelsäuregehalt durch das Vorhandensein einer ganz geringen Menge H_2O , welche sich nicht sicher näher bestimmen liess, zu erklären; dies H_2O braucht nicht als durch Zersetzung eingetretenes Wasser angenommen zu werden; vielleicht ersetzt vielmehr (HO) schon primär in geringer Quantität $(NaSO_4)$ respective Cl im Nosean, Hattyn und Sodalith.

Bei beiden Berechnungen ist jedoch, wie man sieht, die Uebereinstimmung mit der Analyse vollkommen befriedigend; da diese Analyse, welche an reichlich genügendem, sorgfältig gereinigtem und ideal frischem Materiale ausgeführt wurde, als eine Präcisionsanalyse gelten darf, wagen wir dadurch, sowie durch die oben dargestellten Betrachtungen über die früheren Analysen unsere Annahme über die Zusammensetzung des Noseans und des Hattyns als bewiesen zu betrachten. Dieselbe ist der oben aus den vorliegenden Analysen abgeleiteten Sodalithzusammensetzung analog und beweist nach unserer Ansicht, wie diese, die Zugehörigkeit des Hattyns wie seiner Verwandten zur Granatgruppe.

*) Die Molekularproportionen unterscheiden sich nicht bedeutend von den Angaben der Gewichtsprocente.

c. Lasurit (Lasurstein, Lapis lazuli).

Der Lasurstein*) war, wie bekannt, schon bei den alten Griechen und Römern, durch das ganze Mittelalter und noch bis in die neuere Zeit hinein ein geschätzter »Edelstein«; so lange das künstliche Ultramarin noch unbekannt war, wurde sein Vorläufer, »das natürliche Ultramarin«, daraus dargestellt, was dem hübschen Mineral ein ungewöhnliches Interesse verlieh, ein Interesse, welches selbstverständlich nach der Entdeckung der Darstellung des künstlichen Ultramarins sehr abnehmen musste. Da die Beschaffenheit des Lasurits im natürlichen Vorkommen derartig ist, dass eine nähere Kenntniss desselben ohne neuere verbesserte Untersuchungsmethoden nicht möglich war, erklärt dieser Umstand wohl, dass man bis jetzt eigentlich noch nichts Bestimmtes über seine Zusammensetzung gewusst hat. Frühere Untersucher konnten natürlich diese Frage nicht lösen, neuere Forscher haben sich nicht damit abgegeben.

Krystalle von Lasurit müssen ziemlich selten vorgekommen sein; doch werden solche schon in der älteren Literatur bisweilen erwähnt. In ihrer Abhandlung über das Ultramarin**) bemerken Désormes und Clement über den lapis lazuli, dass er »ne s'est jamais offerte à l'état de cristal, si ce n'est dans un seul échantillon, dont M. Guyton est possesseur«; über die nähere Beschaffenheit dieser Krystalle wird aber nichts angegeben. A. Lévy***) erwähnt von dem »Lasurstein« als seine »forme primitive: le cube«; ob diese Angabe sich auf wirklich beobachtete Krystallstücken oder nur auf die gleichzeitig angegebene Spaltbarkeit nach dem Rhombendodekaëder bezieht, ist aus der kurzen Erwähnung dieser krystallographischen Daten unmöglich zu entscheiden.

Dufrénoy giebt (Traité d. min. 3, 675) an, dass Lhermina 1805 aus Transbaikalien Rhombendodekaëder von Lapis lazuli mitgebracht hatte.

Der Erste, welcher, so viel uns bekannt, Krystalle von »Lasurstein« beschrieben hat, ist N. Nordenskiöld †), dessen Angaben später überall in der Literatur citirt sind; er erwähnt kurz Krystalle von hochblauem Lasurstein, welche von Perowsky aus der »kleinen Bucharei« mitgebracht worden waren, und bemerkt, »dass Würfel- und Rhomboidal-Dodekaëder sowohl für sich als mit einander gemischt vorkommen« etc. Inwiefern die von Nordenskiöld beschriebenen Krystalle wirklich einem echten Lasurstein, oder nicht vielmehr einem tiefblau gefärbten Häutyn angehört haben,

*) Ueber weitere Nomenclatur s. J. Dana, *Man. of Min.* 5. ed. S. 334.

**) »Mémoire sur l'outremer«, *Ann. d. chimie* 1806, 57, 347.

***) »Description d'une collection de minéraux formée par M. Henri Heuland«, *Londres* 1837, 2, 448.

†) »Ueber Lasurstein und die mit demselben vorkommenden Mineralien«, *Bull. d. l. soc. imp. d. nat. de Moscou* 1857, 30 (4), 248.

lässt sich, da weder Analysen noch eine mikroskopische Untersuchung (damals selbstverständlich unmöglich) darüber belehren, nicht mit voller Sicherheit entscheiden (siehe darüber weiter unten), obwohl das letztere wahrscheinlicher sein dürfte.

Auch H. Fischer*) hat Krystalle von »Lasurstein« aus der Bucharei erwähnt und sogar mikroskopisch untersucht; es ist nach der Beschreibung seiner mikroskopischen Untersuchung zwar unzweifelhaft, dass sich dieselbe auf echten Lasurit bezieht, leider giebt Fischer aber gar nichts über die Form seiner Krystalle an. Dies dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach darauf beruhen, dass er ohnehin als selbstverständlich angenommen hat, dass Nordenskiöld's bekannte, überall wiederholte Angaben sich mit Sicherheit auf echten »Lasurstein« bezogen haben, was auch möglich ist, und dass seine Krystalle mit dieser Beschreibung übereinstimmten, weshalb er es als überflüssig angesehen hat, ausdrücklich zu bemerken, dass seine Krystalle als Rhombendodekaëder ausgebildet waren.

Dass Rhombendodekaëder von echtem «Lasurit» in mehreren Sammlungen vorhanden sind, ist uns mit Sicherheit bekannt; inwiefern an echtem Lasurit auch der Würfel auftritt, müssen wir, da uns jetzt Krystalle von echtem Lasurit nicht zugänglich waren, unentschieden lassen. Die Spaltbarkeit ist unvollkommen nach dem Rhombendodekaëder. In krystallographischer Beziehung ist demnach die Uebereinstimmung mit den nahe verwandten Mineralien Hatyn, Nosean und Sodalith evident.

Die chemische Zusammensetzung des »Lasursteins« ist öfters untersucht worden; die Resultate der Analysen zeigten aber nur geringe Uebereinstimmung und stimmten namentlich auch mit einer mit denjenigen der verwandten Mineralien, Nosean, Hatyn und Sodalith analogen Formel gar nicht. Die bis jetzt vorliegenden Analysen sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

I. M. H. Klapproth, Beitr. z. chem. Kennt. d. Mineralkörper **1**, 496 (1795).

II. Gmelin, Schweig. Journ. **14**, 329 (1815).

III. F. Varrentrapp, Pogg. Ann. **49**, 520 (1840). (Nach Abzug von 36,7% unlöslicher Substanz.)

IV. F. Field, Quart. Journ. of the Chem. Soc. **4**, 334 (1852).

V. Köhler, in Rammelsberg's Laboratorium ausgeführt. Ramm. Min.-Chem. 4. Ausg., 710 (1860). (Nach Abzug von 6,7 $CaCO_3$.)

VI. Schultz, ebendasselbst. (Nach Abzug von 28,2 $CaCO_3$ und 4,5 $MgCO_3$.)

VII. Schultz, ebendasselbst.

*) »Mikroskopisch-mineralogische Miscellen«, diese Zeitschr. **4**, 369.

VIII. Désormes und Clément, Ann. d. Chimie 57, 317 (1806).

IX. C. G. Gmelin, Naturw. Abh. herausg. v. ein. Ges. in Württemberg, 2, 194 (1828).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
SiO_2	46,00	49,00	45,50	66,90	45,33	43,26	45,70	35,80	47,34
Al_2O_3	14,50	11,00	31,76	20,00	12,33	20,22	25,34	34,80	22,00
Fe_2O_3	3,00	4,00	1,23	0,10	2,12	4,20	1,30	—	—
CaO	18,50	16,00	3,52	—	23,56	14,73	7,48	1,70	1,55
MgO	—	2,00	—	—	—	—	—	—	—
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na_2O	—	8,00	9,09	10,10	11,45	8,76	10,55	23,20	12,06
K_2O	—	—	—	—	—	—	1,35	—	—
H_2O	2,00	—	0,12	—	0,35	—	—	—	12,22*)
SO_3	4,00	2,00	5,89	—	3,22	5,67	4,32	—	4,68
S	—	—	0,95	2,90	—	3,16	3,96	3,10	0,19
Cl	—	—	0,42	—	0,42	—	—	—	—
CO_2	12,00	—	—	—	—	—	—	1,40	—
	100,00	92,00	98,48	100,00	98,16	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Analysen I, II, III, V und VI beziehen sich auf »Lasurstein« vom »Orient«, IV und VII auf »Lasurstein« von den südamerikanischen Cordilleren (Cordillera von Ovalle, Chili).

VIII und IX sind an »Ultramarin«, dargestellt aus natürlichem Lasurstein, ausgeführt.

Die bis jetzt ausgeführten Analysen des Lasurit sind, wie man sieht, alle ziemlich alt, indem nach 1860 keine einzige chemische Untersuchung des Minerals versucht wurde; man sieht auch sofort, dass sie weder unter sich, noch mit einer dem Hatyn analogen Zusammensetzung stimmen. Dies beruht darauf, dass der Lasurit an den natürlichen Vorkommnissen in hohem Grade mit anderen Mineralien innig gemengt ist, so dass es früher unmöglich war, reines Analysenmaterial zu bereiten.

Dass der natürliche »Lasurstein« sich wie ein Gemenge verschiedener Mineralien verhält, war schon längst bekannt; man hatte deshalb auch schon in mehreren Jahrhunderten versucht, durch verschiedene Methoden das färbende Mineral des Lasursteins aus dem übrigen werthlosen Gemenge auszuscheiden, um daraus die sehr hoch bezahlte Farbe »Ultramarin« darzustellen. Die für diesen Zweck angewandten Methoden waren zu verschiedenen Zeiten etwas verschieden; unter anderen wurde die folgende, welche nach Désormes' und Clément's oben citirter Abhandlung angeführt

*) Sogen. »Wasser, harzige Substanz, Schwefel und Verlust«.

wird, benutzt*): »On emploie, pour extraire l'outremer de sa mine, un procédé qui ne semble pas avoir d'analogie, et dont on ignore entièrement la théorie; il consiste à bien mélanger le lazuli porphyrisé avec un mastic fondu, et composé de poix résine, de cire et d'huile de lin. Quand ce mélange est bien fait, on le laisse refroidir, et on le broie ensuite fortement sous un pilon ou sous un rouleau dans l'eau tiède. Cette eau se salit, on la jette, on en met une nouvelle à laquelle bientôt on voit prendre une belle couleur bleue; quand elle est suffisamment chargée, on la laisse reposer, et on en prend d'autre, qui acquiert aussi une couleur bleue, mais moins intense que la première; ainsi de suite, jusqu' à ce que l'eau ne prenne plus qu'une couleur gris-terne. Ces eaux laissent déposer une poudre d'autant plus belle, que le lazuli étoit plus riche, et qu'elles ont reçu le premiers produits. La gangue de l'outremer reste engagée dans le mastic.«

Dass es wirklich durch diesen eigenthümlichen Vorgang gelungen ist, eine Art mechanische Trennung, obwohl in unvollkommener Weise, durchzuführen, lässt sich nicht bezweifeln; die Analyse von Désormes und Clément zeigt durch den relativ niedrigen SiO_2 -Gehalt, sowie durch den hohen Na_2O -Gehalt dies ganz evident. Dieselbe war an einem Ultramarin ausgeführt, welches nur die reinsten 2 bis 3 % des zur Darstellung desselben benutzten Lasursteins enthielt; dennoch bemerken die Verfasser selbst, dass es keineswegs rein war: »cependant il n'étoit pas encore absolument pur, mais il l'étoit au moins quinze ou vingt fois plus, que le lazuli, d'où on l'avoit retiré.« — Dass aber selbst die besseren Ultramarinsorten noch ausserordentlich unrein waren, zeigt die oben citirte Analyse C. G. Gmelin's**) mit 12,22 »Wasser, harzige Substanz, Schwefel und Verlust«, und dennoch 47,31 SiO_2 .

Die mikroskopischen Untersuchungen von Fischer, Zirkel und Vogelsang hatten schon gezeigt, dass der natürliche Lasurstein aus einem äusserst innigen Gemenge des eigentlichen färbenden Minerals, für welches wir die Benennung »Lasurit« fixiren wollen, mit Verunreinigungen verschiedener Mineralien besteht. Fischer erklärte es sogar »ein für allemal unmöglich — auch nach der Entfernung der kohlen-sauren Salze — die noch engstens mit einander verwachsenen Silicate des Lasurit-Gemenges je für die Analyse mechanisch zu scheiden***)«. Es schien bei unseren Versuchen,

*) In seiner Inauguraldissertation »Ueber das Ultramarin« (Göttingen 1860) führt H. Ritter nach Haudiquerde Blancourt und Dumas eine ähnliche Methode an.

**) Dieselbe war an einer Drachme (= 3,75 g) »zweiter Qualität«, welche zusammen mit zwei Drachmen »erster Qualität« von Paris bezogen 50 Francs kosteten, ausgeführt; Gmelin giebt übrigens selbst an, dass das in Rom dargestellte Ultramarin, welches damals »14 grosse Thaler die Unze« kostete, viel reiner wäre.

***) H. Fischer: »Kritische, mikroskopisch-mineralogische Studien« I, in Berichte üb. d. Verhandl. d. naturforsch. Ges. z. Freiburg 1869, 5 (2), 53.

durch die Thoulet'sche Methode reines Material des blauen isotropen Lasurits selbst zu isoliren, wirklich zuerst, als ob Fischer mit dieser Behauptung Recht behalten sollte. Aus einem Vorkommen von »Centralasien«, welches wir aus den Sammlungen des schwedischen Reichsmuseums erhielten, und welches makroskopisch wunderschön aussah, versuchten wir zuerst ganz vergeblich, reines Material darzustellen; aus mehr als 120 g, welche in fünf Portionen in einem Brögger'schen Apparate behandelt wurden, erhielten wir schliesslich nur etwas mehr als ein halbes Gramm (0,56) und diese Substanz enthielt noch wenigstens 15 % Verunreinigungen. Und dennoch war dies Vorkommen das schönste von tiefblauem Lasurstein, was uns bei unserer Untersuchung zugänglich war; erstens konnten wir durch die Freundlichkeit des Freiherrn A. E. Nordenskiöld über die reichen Vorräthe des schwedischen Reichsmuseums (zum Theil Originalstufen von N. Nordenskiöld) verfügen, dann über die Vorkommnisse des mineralogischen Instituts der Hochschule Stockholm, welches neuerdings mit einer Anzahl prächtiger, durch Herrn G. Flink aus Asien mitgebrachter Lasursteinstufen bereichert war, und endlich hatte uns Herr A. Lösch in St. Petersburg mit grösster Liberalität Proben sämmtlicher an der russischen Bergakademie vorhandener Stufen zur Untersuchung gesendet. Das uns zugängliche Material war demnach nicht gering, und das beste Vorkommen zeigte sich doch anfänglich so wenig hoffnungsvoll.

Dann fanden wir durch die mikroskopische Untersuchung, dass namentlich die Randtheile der Stufen des schon einmal versuchsweise benutzten Vorkommens reicher an reinen, aus isotropem Lasurit bestehenden Körnchen schienen; es wurden deshalb diese Randtheile vorzugsweise verwendet. Da sie aber allein nicht genügten, wurde im Ganzen ein halbes Kilogramm des genannten Vorkommens für die Bereitung des Materiales in Angriff genommen. Dieses wurde zuerst fein gestossen (nicht gerieben), durch feinstes Mühlensieb Tuch gesiebt, dann in vielen Portionen sehr sorgfältig geschlämmt, um das feinste Pulver zu entfernen, und nun in Portionen von je 20 bis 30 g in einem Brögger'schen Trennungsapparate separirt. Nach ungefähr 14-tägiger Arbeit gelang es schliesslich, aus dem halben Kilogramm ausgesuchter Substanz 2,1 g genügend reines, tiefblaues Analysenmaterial zu erhalten. Auch dies war zwar nicht vollkommen rein; es enthielt sogar 6,46 % Verunreinigungen. Es zeigte sich aber, dass ihre Menge sich leicht bestimmen und abscheiden liess, indem das Analysenmaterial mit äusserst verdünnter Salzsäure (resp. Salpetersäure) behandelt wurde, wobei sich das reine Lasuritpulver nach und nach vollständig löste, während die Verunreinigungen, in welchen keine Spur von Kalkspath vorhanden war, unlöslich blieben. Dass es schliesslich gelang, genügend reines Analysenmaterial zu erhalten, beruhte auf dem glücklichen Umstande, dass das dazu verwendete Handstück nur in äusserst geringer Menge Kalkspath enthielt und namentlich,

dass dieser Kalkspath nicht innig mit dem Lasurit verwachsen war und sich deshalb mit den schwereren Bestandtheilen vollständig abtrennen liess.

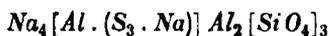
Was die Ausführung der Analyse betrifft, so ist Folgendes zu bemerken, was auch für die oben angeführten neuen Analysen von Sodalith und Hauyn gilt: Für die Bestimmung der SiO_2 und der Basen wurde eine Mineralportion mit viel Wasser angerührt und mit ein wenig Salzsäure versetzt, wodurch die Mineralien selbst sich vollständig lösten unter Hinterlassung der in so verdünnter Säure unlöslichen Verunreinigungen, nach deren Abfiltriren die Analyse in gewöhnlicher Weise ausgeführt wurde. Für die Cl -Bestimmung wurde das Mineralpulver durch ähnliches Verfahren in Salpetersäure gelöst und, nach Oxydation des H_2S durch Eisenalaun, das Cl ohne Erwärmung mittels $AgNO_3$ gefällt. In dem gewogenen $AgCl$ wurde nach Reduction mit Wasserstoff eine etwa vorhandene Spur von SiO_2 bestimmt. Die Schwefelsäure wurde nach Auflösen des Minerals in Salzsäure in üblicher Weise bestimmt; zur Ermittlung des Totalgehaltes an S wurde dagegen das Mineral in einem Kölbchen mit rauchender Salpetersäure oxydirt und alles S als $BaSO_4$ gewogen. Die Bestimmung des in metallischer Bindung vorhandenen, als H_2S entweichenden Schwefels wurde nach einer von Heumann*) empfohlenen Methode ausgeführt: das Mineral wurde in Gegenwart einer bekannten Menge von $AgNO_3$ in Salpetersäure aufgelöst; der aus Ag_2S , $AgCl$, S und Verunreinigungen bestehende Rückstand wurde abfiltrirt und in der Lösung das überschüssige Silber bestimmt. Wenn der Cl -Gehalt voraus bestimmt und somit bekannt ist, ergibt sich dann diejenige S -Menge, welche den Rest des Silbers als Ag_2S ausgefällt hat. Der in Polysulfidbindung vorhandene S ergibt sich aus der Differenz. — Die Analyse gab:

Gefunden:		Berechnet:		
		A.	B.	C.
SiO_2	32,52	32,65	32,48	32,48
Al_2O_3	27,61	27,75	27,61	27,62
CaO	6,47	6,69	6,65	6,60
Na_2O	19,45	20,11	20,00	19,84
K_2O	0,28	0,29	0,29	0,29
H_2O	—	—	—	0,07
SO_3	10,46	10,18	10,46	10,47
$S(a)$	0,88	1,32	1,16	0,90
$S(b)$	1,83	1,32	1,55	1,81
Cl	0,47	0,46	0,47	0,47
	99,97	100,77	100,67	100,55
	0,55	0,76	0,68	0,56
	99,42	100,01	99,99	99,99

*) Annalen der Chemie 1880, 208, 189.

mung 19,28 gefunden. Der Gesamtgehalt des S ist als Mittel zweier nahe übereinstimmender Versuche, welche 2,72 und 2,70 % gaben, angegeben.

Die gefundenen und die berechneten Zahlen stimmen, wie man sieht, ganz genügend; bei der Wahl zwischen den verschiedenen berechneten Formeln sind namentlich die möglichst genau ausgeführten Schwefelbestimmungen von Bedeutung; diese beweisen, dass entschieden die dritte Auffassung, in welcher die Verbindung $U(S_3)$ angenommen ist, den Vorzug verdienen muss, eine Auffassung, welche weiter unten bestätigt werden soll. Die als $S(a)$ angeführte S-Menge entspricht der als H_2S entweichenden S-Menge; $S(b)$ ist die S-Quantität, welche beim Lösen des Minerals als freier Schwefel ausfällt; dieser Theil des Schwefelgehaltes ist früher für den Lasurit niemals bestimmt worden und ist somit den früheren Analytikern des natürlichen Ultramarins entgangen. Da bei der Analyse das Verhältniss $S(a) : S(b)$ sehr nahe wie 1:2, nicht wie 1:1, gefunden wurde, so muss die in den Lasurstein eingehende Ultramarinverbindung der Hauptsache nach die Verbindung



sein. Wir meinen durch die obenstehende Untersuchung bewiesen zu haben, dass wenigstens für das von uns untersuchte Vorkommen der färbenden Ultramarinverbindung eine mit derjenigen des Haüy und des Sodalith analoge Formel, in welcher die Gruppe $(Na.SO_4)$ resp. Cl durch das einwerthige Polysulfidradical (NaS_3) ersetzt ist, zukommen muss. Diese Verbindung



welche wir als $U(S_3)$ bezeichnen wollen, dürfte überhaupt die charakteristische Verbindung des blauen Ultramarins repräsentiren.

Es dürfte in dieser Verbindung nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, in wie weit dieses durch das Studium einer aus der Werkstätte der Natur selbst herrührenden Ultramarinverbindung erhaltene Resultat mit den durch die Untersuchung der auf artificiellem Wege gebildeten Ultramarine erhaltenen Schlüssen übereinstimmt.

Die Hauptschwierigkeit bei allen Versuchen, die Constitution des reinen Ultramarins zu bestimmen, hat darin bestanden, dass man weder durch Krystallisation noch auf andere Weise ein ausschliesslich aus einer einzigen chemischen Verbindung bestehendes Ultramarin darstellen konnte; man hat bis jetzt fast nie das künstliche Ultramarin frei von Substanzen, welche durch störende Nebenreactionen die Verhältnisse der reinen eigentlichen Ultramarinverbindung unklar machen, erhalten können; namentlich liess sich die Bildung von Sauerstoffverbindungen des Schwefels bei der Darstellung nicht umgehen; es war deshalb bis jetzt unmöglich, eine ganz

sichere Vorstellung über die quantitative Zusammensetzung der eigentlichen Ultramarinverbindungen zu erlangen. Diese Umstände erklären, weshalb man auch in der neueren Ultramarinliteratur so oft auf widersprechende Angaben betreffs des Beobachtungsmateriales selbst stösst, so dass es für Diejenigen, welche selbst nicht auf diesem Gebiete gearbeitet haben, in manchen Fällen sich unmöglich entscheiden lässt, was als vollkommen sicher festgestellt werden darf*).

Ueber die theoretische Auffassung der Beobachtungen herrscht ein noch grösserer Mangel an Uebereinstimmung bei den verschiedenen Verfassern; es ist eine grosse Anzahl äusserst abweichender Ansichten über die Zusammensetzung des Ultramarins aufgestellt.

Die verschiedenen Auffassungen lassen sich hauptsächlich auf folgende Gruppen vertheilen:

- I. Der wesentliche färbende Bestandtheil des Ultramarins wäre ein in fein vertheiltem Zustande durch die ganze Masse mechanisch beige-mischtes Pigment. Dies Pigment wäre entweder:
 - a) Schwefelaluminium**) oder
 - b) Schwefel, in der von Magnus angenommenen schwarzen Modification***), welche jedoch nach Mitscherlich's Untersuchung wohl kaum als eine besondere Modification des Schwefels gelten darf.
- II. Das Ultramarin wäre ein mechanisches Gemenge von Natrium-aluminiumsilicat mit Schwefelnatrium†).
- III. Das Ultramarin wäre eine bestimmte einheitliche chemische Verbindung, entweder:
 - a) ein Sulfosilicat: $Na_2 S Si O_2 . Al_2 Si O_3$ ††),

*) Die folgenden Bemerkungen beziehen sich nur auf das gewöhnliche Natrium-Schwefel-Ultramarin; wie bekannt, kann im Ultramarin aber auch der Schwefel durch Selen oder Tellur, und auf indirectem Wege auch das Natrium durch Kalium, Lithium, Silber, Calcium, Baryum, Magnesium oder Zink ersetzt werden. Diese indirecte Darstellung wird theils durch die Einwirkung einer Metalllösung auf Natriumultramarin (wie bei Ag), theils durch Schmelzen des Silberultramarins mit einer Jodverbindung des einzuführenden Metalles (wie bei Kalium) erreicht. E. Guimet (Bull. d. l. soc. chim. d. Paris, Nouv. Sér. 1878, 29, 99) behauptet, dass von diesen verschiedenen Ultramarinsorten allein das Natriumultramarin blau ist, während andere Verf. (z. B. Heumann, Lieb. Ann. d. Chem. 1880, 201, 276) sowohl von dem Kaliumultramarin als von dem Lithiumultramarin angeben, dass sie blau sind.

**) W. Stein, Journ. f. pr. Chem. 1874, 111, 38.

***) F. Knapp, Dingl. pol. Journ. 1879, 288, 479; Journ. f. pr. Chem. Neue Folge, 1885, 82, 375; 1888, 88, 48.

†) Diese Auffassung wurde in älterer Zeit recht häufig angenommen, in neuerer Zeit namentlich von A. Rinne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1823.

††) R. Rickmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 2043; auch in Dingl. pol. Journ. 1879, 282, 168.

- b) eine Verbindung: $Si_6 Al_6 Na_4 \left\{ \begin{array}{l} Na S \\ Na S \end{array} O_{23}^* \right\}$,
- c) eine Verbindung $2 \left. \begin{array}{l} Na_2 O \\ Na_2 O \end{array} \right\} S + 3 Al_2 Si_2 O_7^{**}$,
- d) eine Molekularverbindung von dem Silicat des Nephelin, Natriumsulfid und einem Natriumsalze einer der Säuren des Schwefels, nach der gewöhnlichen Annahme einem Natriumhyposulfit^{***}),
- e) eine Molekularverbindung des Nephelinsilicates mit einem Natriumpolysulfid[†]), entweder
- 1) $Na_2 S_3$ ††) oder
 - 2) $Na_2 S_4$ †††) oder
 - 3) $Na_2 S_2$ *†).

Diese sämtlichen Formeln beziehen sich auf reinblaues Ultramarin (kieselarmes Ultramarin, *outramer clair*). Ausführlichere historische Darstellungen finden sich z. B. in den citirten Abhandlungen von Ritter, Heumann, Guckelberger etc.

Wie aus dieser kurzen, sehr zusammengedrängten Uebersicht der Ansichten über die Zusammensetzung des künstlichen Ultramarins hervorgeht, ist Niemand auf eine Ultramarinformel, welche mit der von uns hier für die natürliche im Lasurstein enthaltene Ultramarinverbindung aufgestellten Formel übereinstimmt, gelangt; weder was die Art der Bindung des Schwefels

II

$\overbrace{[(Na. S_3) Al]}$, noch was die Proportionen der Bestandtheile der Formel betrifft, stimmt unsere Ansicht mit den früheren Auffassungen überein.

Die Ursache der letzteren Abweichung ist in dem auffälligen Unterschiede zwischen dem natürlichen und dem künstlichen Ultramarin begründet, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

*) »Einfachster Ausdruck für das Ultramarinblau«, G. Guckelberger, Lieb. Ann. d. Chem. 1882, 218, 482.

***) A. Lehmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1964.

****) H. Ritter, Ueber das Ultramarin, Inaug.-Diss. Göttingen 1860; auch andere ältere Autoren.

†) Die immer in geringer Menge vorhandenen Säureverbindungen wären nach dieser Ansicht als Verunreinigungen zu betrachten, da man bei nöthiger Vorsicht ein Ultramarinblau ohne dieselben darstellen kann. Beiläufig verdient hier erwähnt zu werden, dass die nachgewiesenen Verbindungen: Natriumhyposulfit, Natriumsulfit und Natriumsulfat sich nicht durch Wasser auslaugen lassen, weshalb dieselben wohl unzweifelhaft auf dieselbe Weise wie das $(Na SO_4)$ im Häün mit dem Silicat verbunden sein müssen.

††) Breunlin, Ann. Chem. Pharm. 97, 295, sowie mehrere ältere Autoren.

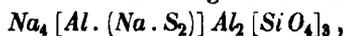
†††) R. Hoffmann, Lieb. Ann. d. Chem. 1878, 194, 4.

*†) K. Heumann, Lieb. Ann. d. Chem. 1880, 208, 474.

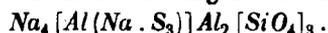
	I.	II.	III.	IV.	V.	a.	b.
SiO ₂	39,3	39,0	37,9	38,3	40,7	33,58	31,69
Al ₂ O ₃	30,7	30,4	30,5	31,1	24,0	28,55	26,94
Na ₂ O	23,1	23,3	23,0	22,4	23,5	28,92	27,29
S	8,4	8,4	8,0	7,7	13,6	11,94	16,90

- I. Kieselarmes Ultramarin von Marienberg. Reinstes Fabricationsproduct, R. Hoffmann, Lieb. Ann. d. Chem. 1880, 203.
- II. Kieselarmes Ultramarin von Marienberg. Reinstes Fabricationsproduct, Derselbe, *ibid*.
- III. Kieselarmes Ultramarin von Marienberg. Reinstes Fabricationsproduct, K. Heumann (1879).
- IV. Aus Nürnberger Ultramaringrün dargestelltes blaues Ultramarin; Derselbe.
- V. Kieselreiches*) Ultramarin; R. Hoffmann, Lieb. Ann. d. Chem. 194, 14.

a. Berechnete Zusammensetzung der Ultramarinformel



b. Berechnete Zusammensetzung der Ultramarinformel



Wie aus diesen Analysen hervorgeht, scheint das kieselarme Fabrik-ultramarin eine ziemlich constante Zusammensetzung zu haben, die aber trotzdem von der berechneten Zusammensetzung, nach der aus der Untersuchung des natürlichen Ultramarins abgeleiteten Formel, wesentlich verschieden ist. Nun wäre es allerdings möglich, dass dieser Unterschied auf einer wirklichen wesentlichen Ungleichheit der Zusammensetzung der blaugefärbten künstlichen und natürlichen Ultramarinverbindung beruhe. Es kann aber dieser Unterschied auch ebenso gut nur scheinbar sein und möglicher Weise darauf beruhen, dass selbst das reinste künstliche Ultramarin, trotz seiner ziemlich constanten Zusammensetzung, doch nicht aus einer einzelnen chemischen Verbindung besteht.

Um diese Frage zu beurtheilen, wollen wir den gewöhnlichen Fabricationsprocess des Ultramarinblau näher betrachten**). Derselbe zerfällt

*) Sogenanntes kieselreiches Ultramarin, *outramer foncé* (eigentlich ist es ebensoviel der höhere S-Gehalt, der geringere Al₂O₃-Gehalt, als der SiO₂-Gehalt, welcher charakteristisch ist), wird durch Zusatz von SiO₂ zum Kaolin beim Aufschliessen desselben erhalten. Es hat eine mehr röthlich blaue Farbe und ist zum Unterschiede von dem kieselarmen Ultramarinblau gegen die Einwirkung einer Alaunlösung beständig. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften sind nur wenig untersucht, weshalb wir dasselbe nur beiläufig erwähnen, nicht ausführlicher besprechen wollen. Siehe übrigens weiter unten.

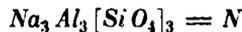
**) Das rein Technische der folgenden Darstellung ist wesentlich den Abhandlungen der Herren Heumann, Hoffmann u. A. entnommen.

eigentlich in drei verschiedene Processe, von welchen die beiden ersteren jedoch gewöhnlich in einer Operation ausgeführt werden.

Erstens bildet sich durch Aufschliessen von Kaolin mit Soda ein Silicat, angeblich von der Zusammensetzung des Nephelins. Dies Silicat kann, wenn man will, in reinem Zustande erhalten werden, wenn man den immer geringen Ueberschuss von Soda mit Wasser auslaugt, und ist auch mehrmals auf diese Weise rein dargestellt (nach Gmelin, R. Hoffmann, Silber*) u. A.), ja selbst analysirt worden. Nach den Untersuchungen von Gmelin und R. Hoffmann besteht dasselbe aus Na_2O , Al_2O_3 und SiO_2 im Verhältniss 4:4:2 und ist durch Säuren vollkommen zersetzbar.

Um uns davon zu überzeugen, ob diese angebliche »Nephelinsubstanz« wirklich Nephelin war, stellten wir dieselbe durch einen Versuch im Kleinen dar und zwar durch sechsständiges Erhitzen bei Rothgluth (NB. man muss sich vor zu hoher Temperatur hüten) eines Gemisches von Kaolin und Soda in der ihren Aequivalenten entsprechenden Proportion (doch mit einem ganz geringen Ueberschuss von Soda); nach Auslaugung mit Wasser bestand der Rückstand aus einem weissen Pulver, das u. d. M. betrachtet sich als aus weissen, wasserhell durchsichtigen Körnchen bestehend ergab; die Körnchen zeigten sich krystallinisch, aber nicht idiomorph begrenzt, vollkommen isotrop**).

Diese angebliche »Nephelinsubstanz« ist also nicht, wie bis jetzt allgemein angenommen, Nephelin, sondern eine regulär krystallisirende Verbindung von einer derjenigen des Nephelin nahe verwandten Zusammensetzung; wie aus dem Untenstehenden hervorgehen wird, dürfte dieselbe als eine Verbindung



aufgefasst werden können***).

Zweitens bildet sich durch gleichzeitige Einwirkung des Ueberschusses von Soda und der zugesetzten Menge von Schwefel und Kohle †)

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, 14, 944.

**) Wenn die Reaction nicht vollständig abgeschlossen ist, erhält man ausserdem Reste von unvollständig zersetzten, opaken Kaolinkörnchen.

***) Dass diese Verbindung, welche schon Hoffmann als »das Grundsilicat der Ultramarine der sogenannten kieselarmen Reihe« auffasste, ein durch 3 theilbares Molekulargewicht besitzen muss und nicht, wie früher allgemein gebräuchlich, $Na_2 Al_2 Si_2 O_8$ geschrieben werden muss, wurde schon von P. G. Silber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, 14, 944—946) wahrscheinlich gemacht; bei der Behandlung dieses Silicates mit HCl-Gas trat nämlich ein Drittel des Na aus, ebenso wurde bei Behandlung mit Silbernitratlösung ein Drittel des Na durch Ag ersetzt. Silber nahm deshalb die Formel: $3(Si_2 Al_2 Na_2 O_8)$ an, was auch $Na_6 Al_6 [SiO_4]_6$ geschrieben werden könnte, eine Formel, welche mit 2 dividirt die unserige giebt.

†) Man kann diesen ganzen Process auch auf verschiedene andere Weise ausführen.

Natriumsulfid, welches mit der eben erwähnten regulären, nephelinähnlich zusammengesetzten Verbindung folgende Muttersubstanzen des blauen Ultramarins bildet: a) sog. »weisses Ultramarin«, wenn vorzugsweise Natriummonosulfid auf dieselbe reagirt hat, b) sog. »grünes Ultramarin«, wenn mehr Schwefel aufgenommen wird.

Dem weissen Ultramarin dürfte nach unserer Ansicht aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



zukommen; dies wird durch mehrere Umstände bewiesen. Theils hat nämlich K. Heumann durch Reduction des Hatyns mittelst Wasserstoffgas ein mit dem weissen Ultramarin identisches Product dargestellt*); theils wird diese Annahme über die Zusammensetzung des weissen Ultramarins auch durch die vorliegenden Analysen desselben bewiesen.

	Hoffmann:	Ritter:	Rick- mann:	Knapp u. Ebell:	Berechnet aus unserer Formel:	Ber. aus Hoffm. Formel:	Ber. aus Heumann's Formel:
Si	47,0	48,2	46,6	48,78	46,67	45,44	47,30
Al	46,6	46,6	46,2	45,83	46,07	45,06	46,88
Na	24,5	19,0	20,9	48,03	22,82	25,37	24,32
S	6,4	6,4	5,7	6,89	6,35	8,83	4,94
O	38,4	40,4	40,6	40,47	38,09	35,30	39,55

Die Uebereinstimmung der berechneten Zusammensetzung mit den Analysen ist nach unserer Formel, wie man sieht, ziemlich befriedigend, während die aus den von Hoffmann resp. Heumann aufgestellten Formeln: $[Na_2Al_2Si_2O_8] + Na_2S$, resp. $2[Na_2Al_2Si_2O_8] + Na_2S$ berechneten Zusammensetzungen mit der gefundenen erheblich weniger übereinstimmen**). Wenn in einigen Analysen etwas mehr SiO_2 , als nach unserer Formel erforderlich, gefunden wurde, so dürfte dies darauf zu beziehen sein, dass in die Zusammensetzung des weissen Ultramarins zum geringen Theile auch noch andere kieselsäurereichere isomorphe Verbindungen, namentlich vielleicht die genannte Verbindung $Na_3Al_3[SiO_4]_3$, ohne aufgenommenes (Na_2S) , eingeht.

Dies wird dadurch bestätigt, dass im grünen Ultramarin, welches bedeutend mehr Polysulfidschwefel als das weisse***) enthält, nach den vor-

*) Siehe Heumann's Abhandlung l. c. S. 495.

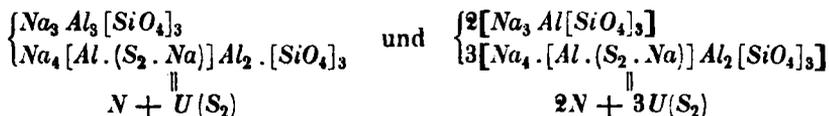
**) Es verdient hier auch daran erinnert zu werden, dass Lemberg's Darstellung von Sodalith und Nosean durch Schmelzen des Eläoliths mit $NaCl$ resp. Na_2SO_4 in nicht geringem Grade mit der Darstellung des weissen Ultramarins analog ist.

***) Das weisse Ultramarin besteht nämlich in der gewöhnlichen Darstellung niemals ausschliesslich aus der genannten Verbindung $U(S_1)$ in reinem Zustande, sondern enthält immer auch schwefelreichere Polysulfidverbindungen beigemischt.

handenen Analysen zu urtheilen, die Verbindung $Na_3 Al_3 [SiO_4]$, die wir der Kürze wegen mit N bezeichneten, in noch bei weitem grösserer Menge vorhanden zu sein scheint. Die folgenden Analysen des grünen Ultramarins*)

	Gr. Ultram. Nürnberg:	Gr. Ultr. Extra Nürnberg:	Gr. Ultram. Gebr. Strobenz:	Mittel:
SiO_2	37,75	36,84	37,35	37,30
Al_2O_3	30,59	31,11	31,11	31,07
Na_2O	25,15	25,04	25,84	25,34
S	7,17	7,05	7,49	7,24
	<u>100,66</u>	<u>100,04</u>	<u>101,79</u>	<u>100,95</u>

verschiedener Darstellungen zeigen eine auffällige Uebereinstimmung; die Fabricationsmethoden müssen deshalb offenbar sehr constante Producte liefern. Dass im grünen Ultramarin ein Polysulfid in nicht geringer Menge vorhanden ist, ist von mehreren Forschern festgestellt. Die Analysen zeigen nun auch eine ganz befriedigende Uebereinstimmung mit den aus den Mischungsformeln



berechneten Zusammensetzungen

	$N + U(S_2)$	$2N + 3U(S_2)$	$U(S_1)$
SiO_2	37,35	36,50	35,71
Al_2O_3	31,93	31,22	29,80
Na_2O	25,73	26,40	30,10
S	6,64	7,79	6,35
	<u>101,65</u>	<u>101,91</u>	<u>101,96</u>

Zum Vergleich ist die aus der Formel $Na_4 [Al(S.Na)] Al_2 [SiO_4]_3 = U(S_1)$ berechnete Zusammensetzung des reinen weissen Ultramarins nebenbei angeführt.

Man sieht hieraus, dass das grüne Ultramarin ziemlich nahe mit den oben angeführten Mischungsformeln $N + U(S_2)$ und $2N + 3U(S_2)$ übereinstimmt; dass die Uebereinstimmung nicht absolut ist, beruht wahrscheinlich darauf, dass auch andere isomorphe Verbindungen vorhanden sind, theils sicher noch die weniger schwefelreiche Verbindung $U.(S_1)$ des weissen Ultramarins, theils auch wohl in geringer Menge andere verwandte

*) J. Szilasi, Liebig's Ann. d. Chem. 251, 400—402; die Analysen sind von uns nach den von Szilasi angegebenen Werthen für Si , Al , Na und S umgerechnet; jede ist Mittel von mehreren Analysen.

Verbindungen; der höhere SiO_2 -Gehalt spricht aber bestimmt für die Annahme, dass die Verbindung *N* vorhanden sein muss.

Das grüne Ultramarin zeigte sich u. d. M. in ungepulverten (rohen) Proben von aussergewöhnlich grobem Korn, welche wir durch die freundliche Vermittelung des Herrn Director Hoffmann aus der Ultramarinfabrik Marienberg bei Bensheim erhielten, aus durchaus homogenen, isotropen Körnchen bestehend; in manchen Fällen wurden deutlich sechseckige Umrisse der Körner, entsprechend einer Begrenzung durch die gewöhnlichste Form der Sodalithgruppe, das Rhombendodekaëder, beobachtet. Auch wurden ja schon früher von Hoffmann und Grünzweig in einem blassgrünlich gefärbten Ultramarin homogene, deutlich erkennbare Krystalle, die, wie die von uns untersuchten, aus isotropen Rhombendodekaëdern bestanden, erkannt; die Beobachtung der genannten Herren wurde von Vogelsang und Knapp bestätigt*).

Es ist damit bewiesen, dass die verschiedenen Verbindungen *N*, $U(S_1)$ und $U(S_2)$ chemisch und krystallographisch homöomorphe Verbindungen sind, und, in verschiedenem Mengenverhältniss mit einander verbunden, krystallisiren können.

Während die erste und zweite Abtheilung des Ultramarinprocesses in der Industrie immer gleichzeitig ausgeführt werden, wird der dritte Theil der Darstellung des Ultramarins, wodurch schliesslich (aus dem weissen oder, wie bei der Fabrication immer üblich) aus dem grünen Ultramarin das blaue Ultramarin hergestellt wird, für sich als eine getrennte Operation vorgenommen. Es wird dabei das durch Auslaugung mit Wasser von überschüssigen Natriumsalzen befreite Mutterultramarin (gewöhnlich also grünes Ultramarin) erhitzt und mit Säureanhydriden behandelt; es wird dabei bald SO_2 oder SO_3 , bald aber *Cl*-Gas, auch *HCl*-Gas oder selbst der Sauerstoff der Luft angewandt**).

Es wird dadurch das Austreten eines geringen Theiles des Natrium aus der Verbindung erreicht: die wesentlichste Aenderung ist aber, dass der Schwefel, ohne dass seine Quantität ab- oder zunimmt, nach der Reaction vorherrschend in einem Polysulfid gebunden ist; im Endproducte ist nämlich dieser Polysulfidschwefel im Verhältniss zu dem metallisch gebundenen Schwefel fast immer in grösserer Portion als 4:4 zugegen.

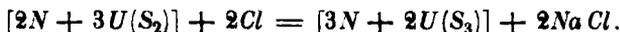
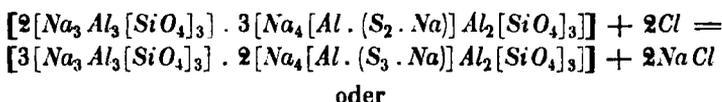
Diese Zunahme des Polysulfidschwefels auf Kosten des metallisch ge-

*) Siehe C. Grünzweig und R. Hoffmann, »Ueber Ultramarinkrystalle« in: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 9, 864—868.

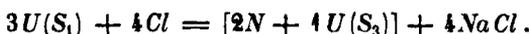
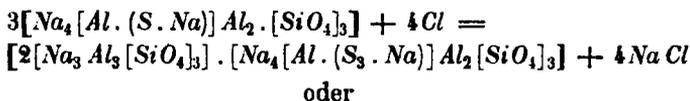
**) Die Reaction kann auch auf verschiedene andere Weise variiert werden und scheint auch auf nassem Wege ausführbar; auf Einzelheiten einzugehen würde hier zu weit führen.

bundenen kann kaum auf andere Weise erklärt werden, als dadurch, dass der beim Austreten eines Theils des *Na* frei gewordene Schwefel sich in statu nascendi mit einem gebunden bleibenden Schwefelatom vereinigt und somit ein Polysulfid mit grösserem Schwefelgehalte bildet; da aber der Schwefel des blauen Ultramarins auf Kosten des schon im grünen (resp. weissen) Ultramarin vorhandenen Schwefels in eine an Polysulfidschwefel reichere Verbindung übergeführt ist, so folgt hieraus, dass als Endproduct eine gemischte, theils an Polysulfidschwefel reichere, theils daran ärmere oder davon freie Verbindung entstehen muss.

Als Beispiel kann die Reaction des grünen Ultramarins mit *Cl*-Gas nach unserer Auffassung dienen:



Beim weissen Ultramarin würde sich mit *Cl*-Gas die Reaction auf folgende Weise darstellen lassen:



Wenn, wie höchst wahrscheinlich, die blaue Farbe eben von der Bildung der Verbindung $U(S_3)$ abhängig ist, so scheint es offenbar, dass die Darstellung des blauen Ultramarins aus dem schwefelreicheren grünen vortheilhafter als aus dem schwefelärmeren weissen Ultramarin sein muss, was auch mit der Erfahrung stimmt.

Zum Vergleiche der oben angeführten Ultramarinanalysen mit den aus den eben genannten Mischungsformeln des blauen Ultramarins berechneten Zusammensetzungen dient folgende Tabelle*):

	I.	II.	III.	IV.	$[3N + 2U(S_3)]$	$[2N + U(S_3)]$
<i>SiO</i> ₂	39,3	39,0	37,9	38,3	37,29	38,06
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	30,7	30,4	30,5	34,4	34,82	32,42
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	23,4	23,3	23,0	22,4	24,35	23,95
<i>S</i>	8,4	8,4	8,0	7,7	7,97	6,75
	104,5	104,1	99,4	99,5	104,43	104,18

Die Uebereinstimmung mit den Analysen ist nicht schlecht; dass dieselbe nicht vollkommen ist, kann nicht befremden, wenn daran erinnert

*) Ueber die Analysen I—IV s. oben S. 244.

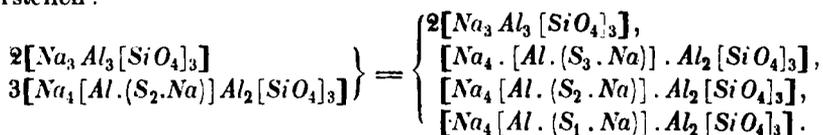
wird, dass in die Zusammensetzung des Ultramarins sicher eine ganze Reihe homöomorpher Verbindungen eingeht; namentlich muss auch sicher eine kieselreichere Verbindung, als alle dem gemeinsamen Kerne der Sodalithgruppe entsprechenden Verbindungen es sind, vorhanden sein, was sowohl durch die Analysen des gewöhnlichen, als namentlich durch die Zusammensetzung des sogenannten kieselreichen Ultramarins bewiesen wird. Da eine Probe von röthlichblauem, kieselreichem, rohem (ungepulvertem) Ultramarin, welche wir durch die gütige Vermittelung des Herrn Director R. Hoffmann erhielten, ebenfalls unter dem Mikroskope sich vollkommen homogen und isotrop zeigte und auch theilweise sechseckige Kryställchen erkennen liess, so ist es nicht zweifelhaft, dass auch dieses aus mit denjenigen des kieselarmen blauen Ultramarins homöomorphen Verbindungen bestehen muss; in dem kieselreichen Ultramarin muss aber nothwendig, wie aus den Analysen hervorgeht, eine bedeutend kieselreichere Verbindung beigemischt sein. Ohne behaupten zu wollen, dass wir die unten angedeutete Auffassung beweisen können, — dazu würden weitläufige Untersuchungen gehören, welche nicht unsere Aufgabe sind, — wollen wir doch nicht unterlassen, eine Erklärung der Zusammensetzung dieser kieselreicheren Verbindung mitzutheilen, welche vielleicht einer genaueren Prüfung werth ist. Wir halten es nämlich für nicht unwahrscheinlich, dass diese kieselreichere Verbindung als: $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ aufgefasst werden könnte. Dafür spricht erstens, dass diese Verbindung $R_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ im Leucit und Analcim als regulär krystallisirend bekannt ist; ferner bietet die Formel $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ eine gewisse Aehnlichkeit mit der Formel $Na_3 Al_3 Si_3 O_{12}$ dar, indem nämlich ein Atom *Si* der ersteren einer vierwerthigen Gruppe (*Na*.*Al*) äquivalent sein könnte, in ähnlicher Weise, wie es z. B. Dörlter für die krystallographisch verwandten Mineralien Spodumen und Petalit annahm *). Eine derartig zusammengesetzte, kieselreichere Verbindung ist ja auch früher schon längst in dem chemisch verwandten, hexagonalen Nephelin angenommen worden. Die berechnete Zusammensetzung einer isomorphen Mischung von einem Molekül dieser Verbindung $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} = A$ mit 2 Molekülen der oben angenommenen, charakteristischen, färbenden Verbindung des kieselarmen blauen Ultramarins stimmt auch recht nahe mit den Analysen des kieselreichen blauen Ultramarins überein:

*) $Li_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ Spodumen, $Li Al Si_5 O_{12}$ Petalit (vielleicht jedoch richtiger $Li Al Si_5 O_{10}$ (?)); vergl. auch $Ca Al_2 Si_2 O_8$ und $Na Al Si_3 O_8$ etc.

	I.	II.**)	[A + 2U(S ₃)]
SiO ₂	40,29	40,70	38,92
Al ₂ O ₃	25,23	24,00	26,39
Na ₂ O	21,60	23,50	24,43
S	12,48	13,60	12,45
	99,30*)	101,80	101,89

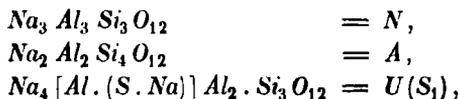
Diese kieselssäurereichere Verbindung, welche im sogenannten kieselreichen Ultramarin eine Hauptrolle spielen dürfte, scheint nun auch in geringerer Menge in dem gewöhnlichen kieselarmen Ultramarin vorhanden zu sein und erhöht hier den SiO₂-Gehalt; wahrscheinlich dürften sich alle Uebergänge zwischen dem kieselarmen und dem kieselreichen Ultramarin darstellen lassen.

Dass aus dem grünen Ultramarin sich auch direct, durch blosses Erhitzen, möglicherweise blaues Ultramarin bilden kann, scheint uns nach einem Versuche, den wir mit der genannten Probe von grünem Ultramarin ausführten, wahrscheinlich; wir erhitzen nämlich diese Probe ungefähr eine Stunde bei schwacher Rothgluth in einem Strome von trockenem CO₂; nach dem Versuche waren, wie die Untersuchung unter dem Mikroskope zeigte, die grünen Körner durch und durch gleichmässig blau geworden, ohne im Uebrigen ihre Eigenschaften geändert zu haben. Es ist bei dieser Reaction kein Na ausgetreten, es kann nur eine molekulare Umlagerung stattgefunden haben; man könnte sich z. B. auf folgende Weise die Reaction vorstellen:



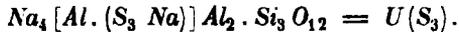
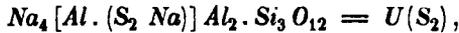
Die Farbe war nicht sehr tiefblau, nicht so stark und rein, wie bei gutem Ultramarinblau, aber doch entschieden blau, nicht grünlichblau.

Nach der oben stehenden Auseinandersetzung würden also in den künstlichen Ultramarinproducten folgende einander homöomorph ersetzende Verbindungen anzunehmen sein:



*) Nach Jul. Philipp, Lieb. Ann. d. Chem. 184, 145. Man bemerkt, dass die Analyse umgerechnet ist, nach Abzug von 5,38 Thonrückstand, 0,78 H₂O; die Summe zeigt, dass die Analyse nicht genügend ist.

**) Hoffmann, s. oben S. 244.



Auch treten Verbindungen, in welchen die Radicale $[Al. (SO_4 \cdot Na)]$, $[Al. (SO_3 \cdot Na)]$ oder $[Al(S_2 O_3 \cdot Na)]$ mit dem gemeinsamen Sodalithkerne verbunden sind, in geringerer Menge hinzu. Die Verbindung $U(S_1)$ scheint hauptsächlich im weissen, die Verbindungen $U(S_2)$ und N im grünen, $U(S_3)$ und N oder A in den verschiedenen blauen Ultramarinen die herrschenden zu sein.

Somit dürfte es als sehr wahrscheinlich angesehen werden können, dass im blauen Lasurit und im blauen künstlichen Ultramarin die farbende Verbindung*) in beiden Fällen dieselbe ist, nämlich eine der Sodalithgruppe angehörige reguläre Verbindung $Na_4 [Al. (S_3 \cdot Na) Al_2 (SiO_4)_3]$; dass im künstlichen Ultramarin in isomorpher Mischung mit derselben eine in dem natürlichen Lasurit, wie in der Natur überhaupt, unbekannte Verbindung $Na_3 Al_3 [SiO_4)_3]$ in die Zusammensetzung eingeht, ist durch die eigenthümlichen Bildungsbedingungen desselben genügend erklärt; denn dass bei der Bildung des natürlichen »Lasursteins« andere Bedingungen massgebend waren, wird aus dem Folgenden ersichtlich sein.

Vorkommen des Lasursteins. In den verbreiteten Literaturangaben über das Vorkommen des Lasursteins werden gewöhnlich eine grössere Anzahl asiatischer Fundstellen, obwohl meistens in unbestimmten Ausdrücken**), angeführt. Ueber mehrere der gewöhnlich angegebenen

*) Dagegen sind nicht das künstliche und das natürliche Ultramarin selbst identisch zusammengesetzt; die alte Annahme, dass dies der Fall wäre (siehe z. B. R. Hoffmann, Liebigs Ann. d. Chem. 1878, 194, 22: »Es ist jedoch niemals bezweifelt worden, dass das natürliche und das künstliche Ultramarin im Zustande wirklicher Reinheit chemisch identische Substanzen sein würden«), hat sich durch unsere Untersuchung als unrichtig erwiesen. Die Annahme von A. Schrauf (Edelsteinkunde, 1869, S. 465), Vogsang u. A., dass der Ultramarinbestandtheil des Lasursteins mit der Halvynverbindung identisch sei (siehe Ueb. d. natürl. Ultramarinverb. S. 6), hat sich, wie wir gesehen haben, ebensowenig bestätigt.

**) Die vollständigsten Angaben über die asiatischen Fundorte finden sich vielleicht bei K. C. v. Leonhard, Handbuch der Oryktognosie 1824, S. 654; er giebt hier folgende Vorkommen an: »Siberien (Ufer der Sjudänka . . .), kleine Bucharei, Tibet, China (besonders in den Provinzen Kiangsi bei Chovi-tcheou-fou, Chan-si bei Tai-tong-fou, Hou-quang bei You-tcheou-fou, Siang-yang-fou, Tchang-te-fou, Tching-tcheou-fou, Honan bei Nang-yang-fou, Se-tchuen, Yun-nan bei Tcheou-hiung-fou, Insel Hai-Nan (Tai-Ouan), Provinz Sin-di u. s. w.).«

Wo Leonhard seine Kenntniss von allen diesen asiatischen, namentlich chinesischen Fundorten hergeholt hat, ist aus seiner Darstellung nicht zu ersehen.

A. Des Cloizeaux (Man. d. Min.) nennt folgende asiatische Fundorte: »près les rivières Sjudänka, Talsja et Bystraja aux environs du lac Baikal; en Perse; dans les provinces de Kiang-Si et de Canton en Chine; au Thibet; dans la petite Bucharie; à Badakschan en Tartarie«.

Fundorte, nämlich: »Persien, Thibet, kleine Bucharei und China«, ist es uns unmöglich gewesen, zuverlässige Angaben zu finden; wie wir unten sehen werden, dürften auch diese Fundstellen zum Theil zweifelhaft sein.

Dass schon im Alterthume der Lasurstein bekannt war, ist unzweifelhaft; er wurde als *Σάπφειρος* (Theophrast), Sapphirus (Plinius) bezeichnet und ganz erkennbar beschrieben; wahrscheinlich ist er wohl schon damals aus dem Orient bezogen worden*). Im Jahre 1271 besuchte Marco Polo das Vorkommen im Badakschan, wo die Lasursteingruben schon damals getrieben wurden. 1825 veröffentlichte J. B. Fraser die von ihm gesammelten Nachrichten über die Gruben des Lasursteins im Badakschan; er erwähnt das Vorkommen als Adern von bedeutender Mächtigkeit in einem grauen Muttergesteine.

Das von Marco Polo besuchte Vorkommen ist später (1837—1838) vom Capitän John Wood**) untersucht und kurz beschrieben worden; nach Wood sind die alten Lasursteingruben im oberen Theile des Thales des Kokcha (Nebenfluss des Oxus), nördlich vom Hindukusch, gelegen. Das Kokcha-Thal ist hier eng (nur »200 yards« breit), mit hohen, nackten Felsen an beiden Seiten; die Lasursteingruben selbst liegen ungefähr 1500 Fuss oberhalb des Flussbettes, in schwarzem und weissem Kalkstein. Wood beschreibt die Arbeitsmethode des Grubenbetriebes auf folgende Weise: »Under the spot to be quarried a fire is kindled, and its flame, fed by dry furze, is made to flicker over the surface. When the rock has become sufficiently soft, or, to use the workmen's expression, *nurim*, it is beaten with hammers, and flake after flake knocked off until the stone of which they are in search is discovered. Deep grooves are then picked out round the lapis-lazuli, into which crow-bars are inserted, and the stone and part of its matrix are detached.«

Man findet drei Varietäten: »Neeli« von indigoblauer, »Asmani« von lichtblauer und »Suvsii« von grüner Farbe. Wood berichtet ferner, dass die Gruben besonders im Winter bearbeitet wurden, zu welcher Zeit der kalte Felsen empfindlicher für die Einwirkung des Feuers, also der Betrieb der Gruben leichter wäre***).

J. D. Dana (Syst. of min. 5th ed. S. 334) nennt ausser den Baikalischen Vorkommen auch: »in Persia; China; Thibet; at Badakschan in Tartary«. Ebenso Naumann-Zirkel, Elem. d. Min. etc.

*) Schon Plinius erwähnt im 37. Buche seiner Naturgeschichte, wo er den Lasurstein (er nennt ihn Sapphir) beschreibt: »die besten finden sich bei den Medern«.

**) »A journey to the source of the river Oxus«, 2nd ed. London 1872, S. 470.

***) Nach Wood's Bericht fand der Pundit Manphul, welcher in noch neuerer Zeit die Lasursteingruben besuchte, dass der jetzt producirt Lasurstein von geringerer Qualität sei, und jährlich nur 86 Puds = ca. 600 kg producirt werde; die beste Qualität wurde nach Manphul noch immer nach Bokhara verkauft, wo sie mit 12 bis 24 Pfund Sterling per Pud bezahlt wird.

Sowohl Fraser als Wood berichten, dass der Lasurstein von Badakschan hauptsächlich nach Bokhara oder nach China ausgeführt wurde; auch nach Persien wurde nach Fraser der Lasurstein von Badakschan mit den berühmten Rubinen dieses Landes zusammen verkauft.

Es ist uns unmöglich gewesen, in der Literatur irgend welche bestimmte Angaben über Vorkommen von Lasurstein in Bokhara, Persien oder China vorzufinden; auch russische und deutsche Fachgenossen, welche wir darüber gefragt haben, kannten keine Vorkommnisse dieser Länder. Es scheint uns deshalb möglich, dass die Angaben von Lasursteinvorkommen in Persien, in der kleinen Bucharei, in Thibet und China sich alle nur auf Lasurstein, welcher durch Handelsverkehr von Badakschan nach diesen Ländern ausgeführt ist, beziehen.

Ein zweites Gebiet von Vorkommnissen des Lasursteins findet sich, wie bekannt, am südlichen Ende des Baikasees, an mehreren Stellen: am Bache Talaja, am Bache Malaja-Bistraja und am Bache Sljtdjanka. Diese Vorkommen sind 1857 ausführlich von N. Werssiloff*) beschrieben worden; leider ist es aber aus dieser Beschreibung recht schwierig, eine bestimmtere Vorstellung über die geologischen Verhältnisse zu erhalten. Am Flüsschen Talaja herrscht nach Werssiloff Kalkstein, welcher stellenweise von »Granit und Granito-Sienit« überlagert wird; ein Profil einer der Gruben zeigt oben Syenit, unten Kalkstein, in welchem »Gänge oder Adern ausgefüllt mit einer mehligem, mit Glimmer vermischten Kalkmasse«; »in diesen Adern finden sich dann Knollen und Bruchstücke von Lapis Lazuli«. Am Flüsschen Malaja-Bistraja herrscht »Granito-Sienit«; »in dem Gebirgsrücken, der die rechte Seite des Thales bildet, lagern sich an den Granito-Sienit Schichten veränderten Kalksteines, die fast senkrecht von der ersten dieser Gebirgsarten in die Höhe gehoben sind«. »In diesem dolomitartigen Kalksteine von körnigem Gefüge und weisser Farbe ist der Lapis Lazuli eingeschlossen. An den Schürfstellen sieht man, dass der Lapis Lazuli sich auf einem Raume von 7000 Quadratfuss vorfindet«. Das Profil der besten Grube zeigt eine Partie von dichtem, geschichtetem Kalkstein, heiderseits von stark zerklüftetem Kalkstein umgeben; zwischen beiden finden sich senkrechte Spalten, »welche mit Kalkstein- und Glimmermehl angefüllt sind. In dieser mehligartigen Masse finden sich Knollen und eckige Bruchstücke von Lapis Lazuli eingeschlossen, die eine wundervolle blaue Farbe haben und sich vortrefflich schleifen lassen. Hier kommt auch krystallinischer Schwefel in der Nachbarschaft vor, und der zerklüftete Kalkstein ist von ihm durchzogen«. »Man hat in der kleinen Bystraja Knollen von Lapis

*) »Ueber das Vorkommen des Lapis Lazuli im Baikagebirge«, Bull. d. l. soc. d. nat. d. Moscou, 30 (II), 518—529. Ref. im Neu. Jahrb. 1858, S. 324.

Lazuli gefunden, die ein Gewicht von drei Pud *) haben.« Werssiloff führt ferner an, dass ausser dem blauen Lasurstein auch violett und mehr oder weniger dunkelgrün gefärbte Varietäten vorkommen. Das Vorkommen am Flüschen Sljudjanka, 42 Werst vom Dorfe Kultuk, wird von Werssiloff nicht näher beschrieben; es war beim Besuche Werssiloff's schon verlassen, weil man die reicheren Vorkommen am Malaja-Bistraja entdeckt hatte**).

Ausser den Vorkommen des Kokcha-Thales im Badakschan und den eben genannten am Südende des Baikalsees findet sich Lasurstein auch in Chili; sein Vorkommen ist von Don Manuel Aracena (1854) beschrieben worden***). Er findet sich hier »bei den Quellen der Bäche Vias und Cazadero, kleine Zuflüsse des Rio Grande in der Cordillere von Ovalle, wenige Cuadras von der Strasse entfernt, die nach den Argentinischen Provinzen führt und in geringer Entfernung von der Wasserscheide«. Der Lasurstein kommt, von Schwefelkies begleitet, in eingeschlossenen Stücken in einer mächtigen Schicht von weissem oder grauem Kalkstein vor. Dieser Kalkstein ruht auf Thonschiefer und wird selbst bedeckt von einem anderen geschichteten Gesteine, reich an Eisenerzen und Granat. Ueber dieser letzteren Schicht kommt »Granit«, welcher den oberen Theil dieser Berge bildet.

Endlich ist echter Lasurstein auch, wie bekannt, in den Kalkauswürflingen des Monte Somma und in Kalksteineinschlüssen des Peperino von Latium gefunden worden †). Strüver bemerkt in seiner Beschreibung des letzteren Vorkommens: »Nicht ohne Interesse sind die Stücke von Lasurstein, welche mit Schwefelkies gemengt sind und den asiatischen und anderen Vorkommnissen überaus ähnlich sehen, sowie gewisse, ebenfalls im Peperino aufgefundene Blöcke, welche aus dünnen, ebenen, sehr regelmässig abwechselnden Schichten von erdigem Lasurstein und körnigem, fast zerreiblichem Dolomit bestehen.«

Wie aus der obenstehenden kurzen Uebersicht der bis jetzt bekannten

*) Beinahe 50 kg; zum Vergleiche kann erwähnt werden, dass Fraser (1835) von dem Vorkommen im Badakschan erzählt, dass die abgespaltenen Tafeln von Lasurstein bisweilen »mehrere Tauris Maunds (Maund, ein Gewicht von 30, 40 und mehr Pfund) wiegen«.

**) Auch in N. Meglitzky's Aufsatz »Geologische und geographische Untersuchungen am Baikalsee«, Petermann's Mitth. 1857, S. 142—148, finden sich einige Angaben über die geologischen Verhältnisse der Gegend der Lasursteinvorkommen am Südende des Baikalsees.

***) Anales de la Universidad de Chile 1854, S. 144; siehe auch die Bemerkungen von Philippi, Neues Jahrb. f. Min. 1853, S. 686.

†) Siehe J. Strüver, »Die Mineralien Latiums«, diese Zeitschr. 1, 238.

natürlichen Vorkommen*) hervorgeht, ist der Lasurstein offenbar ein an (wahrscheinlich dolomitischen) Kalkstein gebundenes »Contact mineral«, gewöhnlich durch peripherische Contactmetamorphose gebildet. Es sind nicht nur die letzterwähnten Vorkommen des Monte Somma und des Latiums, welche dies beweisen; auch das chilenische Vorkommen und die Vorkommnisse am Baikal-See beweisen die Richtigkeit dieser Auffassung; von dem Vorkommen in Badakschan sind die geologischen Verhältnisse zwar zu wenig bekannt, um dies sicher zu beweisen; wie wir aber weiterhin sehen werden, zeigt die mikroskopische Untersuchung evident, dass auch für dieses Vorkommen die gleiche Bildung angenommen werden muss.

Mikroskopische Untersuchung des Lasursteins.

In seiner bekannten Abhandlung »Ueber den Lasurstein und die mit demselben vorkommenden Mineralien«**) hat N. Nordenskiöld die Ansicht aufgestellt, dass die Farbe des Lasursteines auf einem blauen Pigment beruhen sollte. Diese Ansicht wurde durch die mikroskopischen Untersuchungen H. Fischer's***) zuerst näher geprüft. Fischer fand zuerst, dass der sogenannte Lasurstein ein mechanisches Gemenge eines blauen isotropen Minerals mit farblosen Mineralien, von welchen er ausser Kalkspath auch noch Feldspath (?), Skapolith (?) und Nephelin (?) zu beobachten meinte, ohne dass die Bestimmung dieser Mineralien doch als genügend angesehen werden kann; im Gegentheil dürfte es ziemlich sicher sein, dass das, was Fischer als diese Mineralien angesehen hat, andere Mineralien gewesen sind. Die Hauptsache bei Fischer's Untersuchungen, welche bei der Unvollkommenheit der damaligen Methoden kaum besser ausgeführt werden konnten, war die Beobachtung, dass selbst der reinste blaue Lasurstein nur ein mechanisches Gemenge verschiedener Mineralien, eine vollkommen heterogene Substanz ist, sowie dass die blaue Substanz darin sich als ein isotropes Mineral verhält; Fischer schloss sich eigentlich nur scheinbar der Ansicht Nordenskiöld's, dass die blaue Farbe des Lasursteins auf einem Pigment beruht, an.

Auch Fr. Zirkel untersuchte (1873)†) Dünnschliffe von Lasurstein und fand dabei, wie Fischer, dass derselbe ein »körniges Gemenge von einerseits farblosen, andererseits intensiv blau gefärbten Partikeln« aufweist. Die ersteren nahm Zirkel der Hauptsache nach für Kalkspath an, die blauen Durchschnitte zeigten sich in polarisirtem Lichte theils isotrop,

*) Andere Vorkommen sind, so viel wir wissen, bis jetzt nicht bekannt; das öfters in der Literatur angeführte Vorkommen von Ditro bezieht sich auf Sodalith.

**) Bull. d. l. soc. d. Nat. d. Moscou 1857, 80 (1), 212—226.

***) »Krit. mikr.-min. Studien« in Ber. üb. d. Verhandl. d. nat. Ges. zu Freiburg 1869, 5, 40—55.

†) Mikr. Beschaff. d. Min. u. Gest. 1873, S. 165.

theils doppeltbrechend, obwohl sonst nicht im Mindesten durch Form oder Aussehen der Substanz verschieden.

H. Vogelsang*) bestätigte ebenfalls den inhomogenen Charakter des Lasursteines; in scharfen und präzisen Ausdrücken sprach er sich ferner gegen die Pigmenthypothese N. Nordenskiöld's aus; er sagt: »Blaue Hatynsubstanz ist das Pigment des heterogenen Aggregates, welches den Namen Lasurstein trägt; jene Substanz selbst aber erscheint vollkommen homogen und im Lasurstein sogar reiner, als in dem Hatyn und Nosean«; Vogelsang betrachtete den Lasurstein als »im Wesentlichen ein Gemenge von körnigem Kalk, Paralogit**) (Eckebergit) und einem regulären, isotropen Ultramarinmineral, welches gewöhnlich blau oder violett, zuweilen aber auch farblos ist, und im letzteren Falle durch Erhitzen eine blaue Farbe annimmt.« —

Da es uns sehr wünschenerwerth schien, eine grössere Anzahl Proben von Lasurstein mikroskopisch zu untersuchen, wendeten wir uns an Herrn Dr. Alex. Lösch, Custos an der kaiserl. Bergakademie zu St. Petersburg, und erhielten durch sein freundliches Entgegenkommen Scherben sämtlicher in den reichen Sammlungen der Bergakademie vorhandenen Stufen von den hier vertretenen asiatischen Vorkommnissen. Von diesen mehr als 20 Proben wurden Dünnschliffe untersucht; ausserdem wurden von einigen dem schwedischen Reichsmuseum und dem mineralogischen Institute der Hochschule zu Stockholm angehörigen Stufen ebenfalls Präparate untersucht.

Die von uns untersuchten Schliffe von Lasurstein der verschiedenen asiatischen Vorkommnisse zeigen der Hauptsache nach ungefähr dieselbe Zusammensetzung; die gegenseitigen Abweichungen sind grösser zwischen verschiedenen Präparaten desselben Vorkommens, als zwischen solchen von verschiedenen Vorkommen. Auch was die Strukturverhältnisse betrifft, stimmen die verschiedenen von uns untersuchten asiatischen Vorkommen sämtlich der Hauptsache nach überein.

Als Hauptbestandtheile des Gemisches, welches den Namen Lasurstein trägt, fanden wir folgende Mineralien:

- Lasurit oder Hatyn (bisweilen in Zeolithe (Skolezit?) umgewandelt).
- Diopsid.
- Hornblende (Kokscharowit).
- Ein Muscovit-ähnliches Glimmermineral.
- Kalkspath.
- Pyrit (oft in Brauneisenstein umgewandelt).

*) »Ueber die natürlichen Ultramarinverbindungen«, Bonn 1874.

**) Der Paralogit Nordenskiöld's ist, wie bekannt, nur ein kalkreiches Mineralgruppe, keine selbständige Species.

Nur untergeordnet und in gewissen Varietäten kommen auch vor:

Skapolith.

Plagioklas; Orthoklas (Mikroperthit) (?).

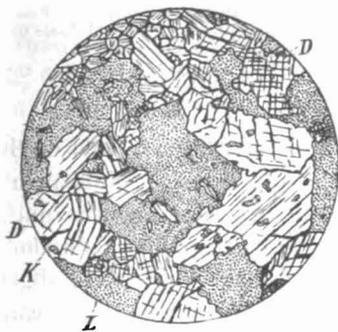
Ein unbekanntes optisch-positives, einaxiges (?) Mineral.

Apatit, Titanit und Zirkon.

Ausserdem entdeckten A. Des Cloizeaux und A. Damour im Lasursteine vom Baikalseegebiete den sogenannten Pikro-Epidot (Bull. d. l. soc. min. d. France 1883, 6, 23; diese Zeitschr. 10, 620); wir haben dieses Mineral in unseren Stufen und Dünnschliffen nicht beobachtet.

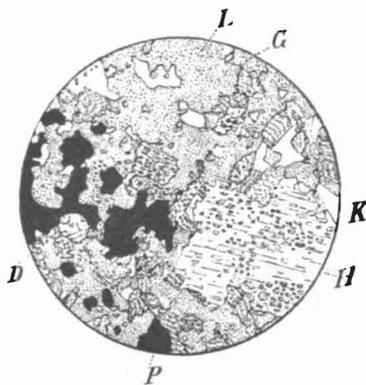
Der Lasurit ist in den ziemlich rein blauen Lasursteinen ein Hauptmineral und kommt in der Regel auch in den gewöhnlichen makroskopisch blau und weiss gesprenkelten Lasursteinen immer in bedeutender Menge vor. Sein Auftreten und die gewöhnlich unregelmässig zackig-lappige, aus- und eingebuchtete allotriomorphe Form seiner Körnchen wird ohne nähere Erklärung aus den beistehenden Fig. 1 und 2, in welchen der Lasurit besonders (durch Punktirung) bezeichnet ist, verständlich. In ganz entsprechender Weise tritt auch der Hätn, wenn er vorkommt, auf.

Fig. 1.



L = Lasurit, D = Diopsid, H = Hornblende, G = Glimmer, K = Kalkspath, P = Pyrit.
Diopsid-Lasurstein,
Malaja-Bistraja. 32/1.

Fig. 2.



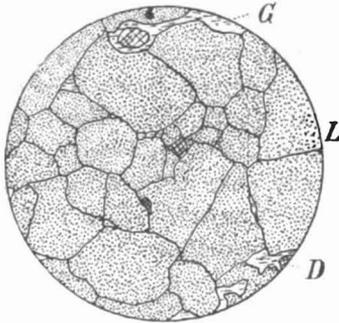
Hornblende-Lasurstein,
Sljüdjanka. 32/1.

Dass diese unregelmässigen lappigen Körnchen jedenfalls nicht immer aus einheitlichen Individuen, sondern aus einem Aggregat von kleineren isomeren eckigen Körnchen bestehen, lässt sich bisweilen, wenn in dem Hätn der Hätn-Lasursteine, wie unten näher erwähnt wird, sekundäre Doppelbrechung auftritt, deutlich nachweisen; wenn dies nicht der Fall ist, lässt sich aber oft nichts darüber entscheiden, ob sie einheitlich oder zusammengesetzt sind, da unter dem Mikroskope kaum je eine Spaltbarkeit deutlich hervortritt, nach welcher eine Orientirung geschehen könnte; auch lassen

sich bei Körnchenaggregaten von doppeltbrechendem Hätyyn die einzelnen Körner öfters nur in polarisiertem Lichte unterscheiden.

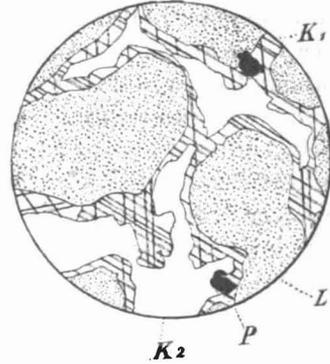
Ein Beispiel der Structur einer derartigen, beim ersten Anblick einheitlichen Hätyynpartie, welche durch die secundäre Doppelbrechung in polarisiertem Lichte sich als ein Aggregat erkennen liess, stellt untenstehende Fig. 3 aus einem Hätyyn-Lasurstein von Malaja-Bistraja im Maassstabe 1:32 dar.

Fig. 3.



G = Glimmermineral, *L* = Lasurit-ähnlicher blauer Hätyyn, *D* = Diopsid.
Grobkörniger blauer Hätyyn, Malaja-Bistraja. 32/1.

Fig. 4.



L = Lasurit-ähnlicher Hätyyn, *P* = Pyrit, *K*₁ und *K*₂ = Kalkspath verschiedener Generationen.

Blauer Hätyyn in Hätyyn-Lasurstein aus Sijüdjanka. 15/1.

In einigen grobkörnigen Lasursteinen bildet der Lasurit (oder das blaugefärbte Hätyynmineral) grössere einheitliche Individuen in Kalkspath eingebettet; diese zeigen dann bisweilen deutliche Krystallbegrenzung, in Dünnschliffen oft deutlich durch Winkel von 120° , resp. 90° als Rhombendodekaëder bestimmbar; gewöhnlich sind dieselben jedoch stark abgerundet und corrodirt und zeigen dann im Dünnschliffe gerundete Durchschnitte, wie z. B. in Fig. 4 eines Hätyyn-Lasursteins von sehr hellblauer Farbe, von Sijüdjanka dargestellt.

Die Farbe des färbenden Minerals des Lasursteins ist makroskopisch, wie auch im Dünnschliffe sehr verschieden, bald tiefblau, bald sehr hell himmelblau, im letzteren Falle im Dünnschliffe oft fast vollkommen farblos; auch violette und grünliche Farben kommen vor.

Es fragt sich nun: wie ist nun eigentlich der Lasurit zu fixiren, wie soll man ihn von blauem Hätyyn abgrenzen? Diese Frage ist, wie es sich zeigt, recht schwierig zu beantworten.

Der von uns analysirte Lasurit, in welchem ca. ein Fünftel der ganzen Zusammensetzung aus einer Ultramarinverbindung $U(S_3)$ bestand, zeigt unter dem Mikroskope in durchfallendem Lichte in gewöhnlichen Dünnschliffen

eine ziemlich tiefe, reinblaue Farbe (ungefähr Cardinalton, Blau, 19 *k-l* der internationalen Radde'schen Farbenscala); es findet sich aber auch etwas tiefer gefärbter Lasurit in mehreren der von uns untersuchten Lasursteine. Wir dürfen demnach aus guten Gründen wohl annehmen, dass der Lasurit ganz gewöhnlich bis zu einem Fünftel seiner Zusammensetzung aus der Ultramarinverbindung $U(S_3)$ bestehen muss; wenn aus der Grösse des S-Gehaltes mehrerer der älteren Lasursteinanalysen Etwas geschlossen werden dürfte, so müsste man sogar einen noch höheren Gehalt dieser Verbindung im Lasurit einiger Lasursteine annehmen. In grösseren (einige Millimeter grossen) reinen Körnern ist dieser typische Lasurit fast schwarzblau (19 *a* bis 19 *b* der Radde'schen Scala) undurchsichtig, nur kantendurchscheinend; die Farbe des Striches des reinen Analysenmaterials war heller (19 *l*). Auf geschliffener Oberfläche der Handstücke ist die Farbe gewöhnlich noch heller (ca. 19 *f* bis *g* oder 20 *f-g* der Radde'schen Scala). Dies ist der typische Lasurit.

Andererseits sind als Lasurstein beschrieben und in den Sammlungen verbreitet Gesteine, welche eine ganz hell himmelblaue Farbe besitzen; auf geschliffener Gesteinsoberfläche ist diese Farbe gewöhnlich rein himmelblau (ungefähr 19 *m* bis *n* der Radde'schen Scala) und die einzelnen gefärbten Körner sind gewöhnlich bei einiger Dicke undurchsichtig bis kantendurchscheinend; im Dünnschliffe ist in durchfallendem Lichte die Farbe noch zum Theil recht kräftig blau (gewöhnlich ca. 19 *o* bis *q* der Radde'schen Scala), doch nicht mehr als bei manchen blauen Hatynen (ungefähr wie der Hatyn des in vielen Sammlungen verbreiteten Hatyn- und Melanit-führenden Leucitphrit von Monte Tavolato bei Rom); Erhitzungsversuche änderten in der Regel die Farbe des hell himmelblauen Minerals nur unbedeutend. Wir halten dasselbe — ohne einen exacten Beweis dafür liefern zu können — für einen gewöhnlichen Hatyn, in welchem die blaufärbende Ultramarinverbindung $U(S_3) = Na_4[Al.(S_3Na)].Al_2[SiO_4]_3$ nur in geringer Menge vorhanden ist; vielleicht ist es selbst gar nicht die Verbindung $U(S_3)$, sondern eine andere nahe verwandte Ultramarinverbindung, welche diese hell himmelbaue Farbe verursacht.

Endlich findet man auch unter den als Lasurstein in den Sammlungen verbreiteten Stufen solche von gewöhnlich grobem Korn, von grossem Kalkspathgehalte mit eingestreuten, oft viele Millimeter grossen, hier und da dichter angehäuften, corrodirtten Krystallindividuen von einem makroskopisch oft recht tiefblau gefärbten Mineral der Hatyn-Lasuritreihe; welches beim ersten Anblicke wie echter Lasurit aussieht und auch oft dafür angesehen worden ist. Von dem echten Lasurit unterscheidet sich dies Mineral jedoch dadurch, dass selbst etwas grössere Körner hübsch durchsichtig sind und namentlich sofort dadurch, dass es im Dünnschliffe fast ganz farblos, nur mit äusserst schwacher Andeutung von blauer Farbe erscheint. Einem

derartigen Vorkommen gehörten mit grösster Wahrscheinlichkeit die von N. Nordenskiöld beschriebenen Krystalle an*); wahrscheinlich sind es Stufen dieses von N. Nordenskiöld beschriebenen Vorkommens, aus welchen wir den oben erwähnten von uns analysirten Hatyn isolirten; diese Stufen gehörten dem schwedischen Reichsmuseum und wurden uns für unsere Arbeit von Freiherrn A. E. Nordenskiöld überlassen. Die Analyse zeigte, wie oben erwähnt, dass nur ca. 3 % der färbenden Ultramarinverbindung in diesem blauen Hatyn eingeht. Trotzdem zeigte derselbe beim Erhitzen das auffallende Verhalten, dass er sehr bald, schon bei geringer Erwärmung, viel dunkler blau wurde, im Dünnschliffe fast ebenso dunkel wie der echte Lasurit. Es zeigt dies, dass selbst eine Beimischung von nur ca. 3 % der färbenden Ultramarinverbindung $U(S_3)$ genügt, um dem Hatyn eine recht stark blaue Farbe zu verleihen.

Wo soll man unter diesen Umständen die Grenze zwischen Lasurit und Hatyn setzen? Nach unserer Ansicht scheint es nur dann gerechtfertigt, die Bezeichnung Lasurit zu gebrauchen, wenn die Verbindung $U(S_3)$ einen wesentlichen Theil der ganzen Zusammensetzung, z. B. wenigstens ein Fünftel bis ein Zehntel derselben ausmacht. Für die übrigen, theils hell himmelblauen, theils dunkler blauen, aber im Dünnschliffe dennoch weniger stark gefärbten Varietäten, welche nur eine unbedeutende Beimischung der färbenden Ultramarinverbindung enthalten, z. B. weniger als 40 %, dürfte nach unserer Ansicht der Name Hatyn gebraucht werden müssen; die den typischen Lasurit führenden Vorkommen dürften dann bequem als Lasurit-Lasursteine, die blauen Hatyn führenden als Hatyn-Lasursteine bezeichnet werden können; in manchen Fällen wird man wohl nur die Bezeichnung Lasurstein schlechthin ohne nähere Charakteristik brauchen müssen.

Der Umstand, dass selbst die so geringe Beimischung von ca. 3 % des Ultramarinsilicates $U(S_3)$ schon dem Hatyn eine tiefblaue Farbe beim Erhitzen verleihen kann, wie der oben erwähnte Versuch zeigte, macht es unmöglich, unter dem Mikroskope mit einiger Sicherheit den echten typischen Lasurit von blauem Hatyn zu unterscheiden; wir werden deshalb auch im Folgenden bei der Beschreibung der Verhältnisse der Lasursteine unter dem Mikroskope den Lasurit und den blauen Hatyn meistens im Zusammenhange betrachten.

Der typische dunkelblaue Lasurit ist unter dem Mikroskope im Dünnschliffe in der Regel ziemlich gleichmässig tiefblau gefärbt; abgesehen

*) Dies wird aus mehreren Umständen wahrscheinlich gemacht; so giebt z. B. Nordenskiöld den Strich des stark gefärbten Minerals als weiss an, während derselbe im echten Lasurit schön blau ist etc.

von den oft zahlreichen Einschlüssen von Glimmer, Kalkspath, Hornblende, Diopsid etc. und von den bisweilen längs Spalten auftretenden secundären Infiltrationsproducten und Zersetzungsproducten ist er zwischen gekreuzten Nicols gleichmässig isotrop. Nur seltener findet sich längs derartiger mit Zersetzungsproducten unbestimbarer Art erfüllter feiner Spalten bisweilen eine ganz schwache Andeutung einer Doppelbrechung, welche gewiss mit Umwandlungen längs dieser Spalten in Verbindung steht; die Substanz pflegt dann auch hier mehr oder weniger entfärbt zu sein, mit hellblauer oder bläulichweisser, statt dunkelblauer Farbe.

In selteneren Fällen findet man die Farbe unter dem Mikroskope mehr ungleichmässig vertheilt; so stellt z. B. Fig. 5 ein Körnchen von Lasurit aus einem Dünnschliffe eines sehr feinkörnigen, makroskopisch gleichmässig dichten, blauen Lasursteines (mit der Etikette: Buchara) mit derartiger unregelmässiger Farbenvertheilung dar; das Körnchen, welches in einem bei weitem feinkörnigeren Gemenge eingestreut lag, ist zwischen gekreuzten Nicols gleichmässig isotrop; in gewöhnlichem Lichte unterscheidet man tiefblaue Stellen (in der Figur dicht punktirt) in einer fast farblosen oder äusserst schwach blauen Hauptmasse zerstreut. Da die Kerntheile hier, wie es auch sonst bei derartigen ungleichmässig gefärbten Lasurirkörnchen der Fall ist, tiefer blau, die Randtheile hellblau bis farblos sind, dürfte auch in diesem Falle eine Entfärbung eines ursprünglich gleichmässig blauen Lasurits stattgefunden haben.



Lasurirkörnchen aus Lasurstein von Buchara. 1 : 240.
P = Pyrit.

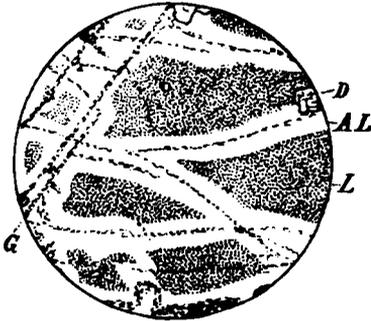
Auch das färbende Mineral der hellhimmelblauen Lasursteine, wahrscheinlich blauer Hatyn, pflegt unter dem Mikroskope im Dünnschliffe vollkommen isotrop zu sein; auch bei diesem findet man häufig eine ungleichmässige Farbenvertheilung, mit tiefer blauen Kernen in einer heller blauen bis farblosen Hauptmasse vertheilt.

Von den soeben beschriebenen, unter dem Mikroskope im Dünnschliffe mehr oder weniger stark blau gefärbten Varietäten ziemlich verschieden verhält sich der oben erwähnte, gewöhnlich grobkörnigere, makroskopisch oft tiefblaue, im Dünnschliffe aber fast farblose Hatyn von Sljudjanka und anderen Vorkommen des Baikalsee-Gebietes. Dieser Hatyn zeigt sich nämlich sehr häufig zwischen gekreuzten Nicols nicht mehr isotrop, sondern mehr oder weniger stark doppelbrechend.

Diese Doppelbrechung kann auf recht verschiedene Weise auftreten. In mehreren Proben von Sljudjanka ist der blaue Hatyn derselben, in mehrere Millimeter grossen Körnern mit gerundeten Umrisen, durch und durch schwach doppelbrechend. Die Doppelbrechung ist dabei gleichmässig stark in der ganzen Ausdehnung der Körner, obwohl sie sich übrigens nicht durch

und durch gleichartig verhalten. Die Körner sind nämlich von zahlreichen Sprüngen und unregelmässigen Spalten durchzogen; auf diesen Spalten nun haben sich Zersetzungsproducte des Hatyn abgesetzt; dieselben bestehen grösstentheils aus einem farblosen, stark doppeltbrechenden Glimmermineral, dessen feine Schuppen den Spalten selbst ungefähr parallel liegen, und nur hier und da sich zu grösseren Flecken anhäufen, zum Theil auch aus einem unbestimmten faserigen Zeolithmineral und endlich aus Kalkspath. Längs diesen Spalten mit ihren doppeltbrechenden Neubildungen ist nun der blaue Hatyn im Dünnschliffe fast farblos, während die Kerntheile zwischen den Spalten noch eine schön himmelblaue Farbe zeigen. Die Grenzen zwischen den blaugefärbten Kerntheilen und den farblosen an die Spalten angrenzenden Zonen sind immer ganz scharf; die Form der Kernumgrenzungen wird von dem Verlaufe der einander kreuzenden Spalten bis in alle

Fig. 6.



Einzelheiten bestimmt. Fig. 6 zeigt im Maassstabe 32 : 4 ein derartiges Korn von Hatyn aus Hatyn-Lasurstein von Sljudjanka mit blauen Kerntheilen (*L*) und weissen Spaltenzonen (*AL*).

Es ist in diesem und ähnlichen Fällen offenbar, dass eine Entfärbung des ursprünglich einheitlich blauen Hatyns, längs der Spalten mit ihren Neubildungen stattgefunden haben muss.

Die Doppelbrechung ist in dem beschriebenen Falle einheitlich und gleichmässig in den im Dünnschliffe farblosen und blau gefärbten Theilen. Eine Lamellenbildung konnte hier nicht beobachtet werden. Ein ganz schwacher Pleochroismus liess sich in den blauen Theilen nur schwierig erkennen.

In einer anderen Probe, von Malaja-Bistraja, zeigte sich eine deutliche Lamellirung der etwas stärker doppeltbrechenden Körnchen; die Lamellen waren ziemlich verwaschen, und bildeten theils nur ein, theils zwei senkrechte Systeme, deren Richtungen sich nicht sicher feststellen liessen, aber wahrscheinlich den Würfelflächen parallel sind. Diagonal zu diesen Lamellenrichtungen geschah die Auslöschung. Die stärker blau gefärbten Theile zeigten hier einen recht starken Pleochroismus zwischen himmelblau und farblos.

Auch der analysirte blaue Hatyn aus einem Hatyn-Lasurstein unbekanntes Fundortes (s. oben) zeigt sich zwischen gekreuzten Nicols doppeltbrechend; seine bis Centimeter grossen, stark gerundeten und corrodirtten Körner sind im Dünnschliffe fast vollständig farblos, nur mit schwachem Stiche in's Blaue. Die Doppelbrechung ist zwar schwach, doch etwas stärker

als bei dem eben erwähnten deutlich himmelblauen Hatyn; die optische Orientirung ist nicht einheitlich, sondern zwei senkrecht auf einander orientirte Systeme von doppeltbrechender Substanz durchdringen einander gegenseitig sehr innig, wodurch zwischen gekreuzten Nicols ein eigenthümlich marmorirtes Aussehen resultirt; die ganz farblosen Theile scheinen stärker doppeltbrechend, als die noch eine schwache blaue Farbe zeigenden. Von Interesse war das Ergebniss der Erhitzungsversuche, welche zeigten, dass beim Erwärmen die Doppelbrechung gleichzeitig mit dem Blauwerden der Substanz verschwindet.

Es wurden, um diese Beobachtung näher zu prüfen, Erhitzungsversuche sowohl mit Dünnschliffen, als mit rein isolirten Körnchen angestellt.

Diese Versuche wurden mit einem separirten Producte, welches ganz nahe rein war und der analysirten Substanz zunächst ausgefällt wurde, angestellt. In feinem Korne war die Farbe vor den Erhitzungsversuchen rein hellblau, 49 \circ nach der Radde'schen internationalen Farbenscala; die reinste analysirte Substanz zeigte die naheliegende Farbe 49 m .

Beim schwachen Glühen in einem Wasserstoffgasstrome in einem Glasrohre wurde die Farbe tiefer blau (49 h der Radde'schen Scala).

Dieselbe Portion wurde, in einem Platinschiffchen angebracht, in einem Porzellanrohre im Sauerstoffgasstrome 20 Minuten erhitzt; es wurde dabei die in der Mitte des Schiffchens (über der stärksten Gluth) angebrachte Portion grünblau (48 $g-h$ der Radde'schen Scala), die an den Enden befindlichen, weniger stark erhitzten Portionen dagegen tiefer reinblau (49 $g-h$ der Radde'schen Scala) gefärbt. Bei weiterer einstündiger Erhitzung in Sauerstoffgas wurde die ganze Menge tiefer reinblau (49 $f-g$).

Eine andere Portion wurde in einem verschlossenen Platintiegel 45 Minuten in einem Wasserstoffgasstrome erhitzt; dieselbe wurde dadurch stark blaugrün (47 m der Radde'schen Scala), obwohl wenig mehr intensiv gefärbt, als vor dem Versuche.

Es ist hier offenbar im Wasserstoffgasstrome eine Reduction eingetreten, wodurch theils die Hatynverbindung, theils die Verbindung $U(S_3)$ mehr oder weniger vollständig in $U(S_2)$ übergeführt worden ist (vergl. Heumann's Versuch, S. 243, wodurch aus Hatyn weisses Ultramarin dargestellt wurde; Heumann's Versuch war mit feinstem Pulver ausgeführt).

Diese Erhitzungsversuche des natürlichen blauen Hatyns stimmen mit Versuchen, welche früher mit künstlichem Ultramarin ausgeführt worden sind, überein.

Es scheint, dass der hellblaue Hatyn jedenfalls in einigen Varietäten schon bei einfacher Erhitzung, während kurzer Zeit bei schwacher Rothgluth, tief dunkelblau wird. Die Frage, wie dies zu erklären ist, müssen wir unbeantwortet lassen; jedoch scheinen Andeutungen einer Erklärung aus den Beobachtungen hervorzugehen.

Es zeigen nämlich eine ganze Reihe von Beobachtungen, dass der im Dünnschliffe fast farblose Hälyn in der Regel mehr oder weniger stark doppelbrechend ist; man sieht ferner häufig deutlich, dass längs Spalten eine Entfärbung der blauen Substanz geschehen ist, und diese entfärbte Substanz ist häufig deutlich stärker doppelbrechend, als die nicht entfärbte Substanz. Es scheint demnach bei diesen hellblauen Hälynen die Entfärbung mit einer Zunahme der Doppelbrechung verbunden zu sein. Nun haben wir aber ferner beobachtet, dass der hellblaue Hälyn gleichzeitig damit, dass er beim Erhitzen dunkelblau wird, auch durchgehends seine Doppelbrechung einbüsst und vollkommen isotrop wird.

Es scheint uns dies darauf hinzudeuten, dass die Doppelbrechung, wie die Entfärbung des ursprünglich hellblauen Hälyns, mit einer Zersetzung der blauen Hälynsubstanz in Verbindung zu bringen wäre, welche nicht von mehr durchgreifender Art gewesen sein dürfte, als dass nicht eine einfache Erhitzung wieder die Substanz in die ursprüngliche isotrope Beschaffenheit überzuführen vermag; es liegt dann am Nächsten daran zu denken, dass die Zersetzung mit der Aufnahme einer geringen Quantität Wasser in Verbindung zu bringen wäre, was auch dadurch eine Bestätigung zu gewinnen scheint, dass die Doppelbrechung der Hälynsubstanz oft mit einer anfangenden Zeolithbildung verbunden scheint. Wie es aber zu erklären ist, dass die früher hellblaue Hälynsubstanz nach dem Erhitzen eine ganz dunkelblaue Farbe annimmt, darüber wagen wir keine bestimmte Meinung auszusprechen; dass diese tiefer blaue Farbe mit der Bildung einer grösseren Quantität der Verbindung $U(S_3)$ in Verbindung stehen muss, dürfte höchst wahrscheinlich sein. Wie diese Umsetzung stattgefunden hat, scheint uns aber ohne genaue quantitative Analysen kaum möglich festzustellen; für derartige Analysen fehlte uns aber genügendes und hinreichend günstiges Material*).

Aus dem Obenstehenden ergibt sich, soviel unsere Beobachtungen zeigen, dass der Lasurit mit seiner tiefblauen Farbe immer isotrop zu sein scheint; den heller gefärbten blauen Hälynen dagegen, welche oft Doppelbrechungserscheinungen zeigen, scheint die für den Lasurit charakteris-

*) Schon N. Nordenskiöld fand, dass der schwach gefärbte Lasurit (d. i. Hälyn) beim Erhitzen dunkler blau wurde. Später wurden derartige Erhitzungsversuche von G. vom Rath mit dem sogenannten Berzelin, von Dressel mit Hälynen und Noseanen vom Laacher See etc., von Vogelsang mit einer Anzahl verschiedener Vorkommen derselben Mineralien angestellt; nach Vogelsang werden auch einige farblose Noseane (z. B. der farblose Nosean vom Katzenbuckel etc., von Stauffen im Hegau etc.) beim Erhitzen schön tiefblau gefärbt. Auch Vogelsang konnte kein bestimmtes Resultat über die Ursache dieses Blauwerdens erhalten.

tische Ultramarinverbindung $U(S_3)$ nur in geringer Menge beigemischt zu sein.

Sowohl N. Nordenskiöld als andere Verf. haben erwähnt, dass es auch sehr hell violett, violettrothlich oder grünlich gefärbte sogenannte »Lasursteine« gibt; dieselben sind wahrscheinlich sämtlich Hatyn-Lasursteine. Der Hatyn derselben ist nach uns vorliegenden Proben theils isotrop, theils doppelbrechend, immer im Dünnschliffe fast farblos. Was die violette Farbe bedingt, ist gänzlich unbekannt.

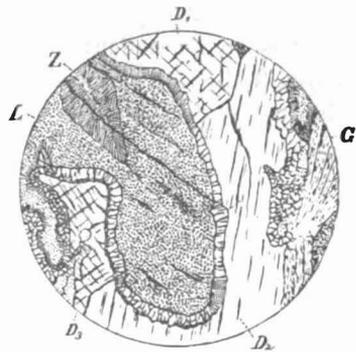
Der Hatyn der Hatyn-Lasursteine ist überhaupt, wie es scheint, in grösster Ausdehnung, nach seiner Bildung einem Lösungsmittel ausgesetzt gewesen; die häufigen corrodirtten, gerundeten Umrisse beweisen dies genügend (vergl. Fig. 7 und Fig. 4).

Gewöhnlich ist eine Umwandlung in ein strahlig-faseriges Zeolithmineral mit optisch negativem Charakter der Faserichtung und mit schwacher Doppelbrechung; man könnte vielleicht an Skolezit denken, aber eine sichere Bestimmung liess sich mit unserem Materiale nicht erreichen. Ferner scheint auch ein farbloses Glimmermineral theilweise als Zersetzungsproduct des Hatyn, resp. des Lasurit entstanden; dies wird schon aus Fig. 6, wo der Glimmer auf den feinen Spalten des Lasurit abgesetzt ist, wahrscheinlich. In

Fig. 7 sieht man, dass zwischen dem Diopsid und dem hellblauen, doppelbrechenden Hatyn Kranzbildungen an der Grenze beider Mineralien auftreten; diese Kranzbildungen bestehen theils aus dem genannten Zeolithmineral, welches auch links oben eine grössere Partie des ursprünglichen Hatyn ersetzt hat, theils aus feinen Glimmerschuppen, die grösstentheils, wie die Zeolithfasern, auf die Umgrenzung der Hatynkörnchen senkrecht, zum Theil aber auch, wie rechts auf der Zeichnung, in grösseren parallel eingeschalteten Tafeln angeordnet sind.

Der Diopsid fehlt nur selten; in den meisten Präparaten ist er reichlich vorhanden in isomeren, eckigen Körnchen, deren Grösse innerhalb weiter Grenzen schwanken kann. Im Dünnschliffe und, so viel wir beobachten konnten, auch makroskopisch, ist er farblos; nur sehr selten sieht man im Dünnschliffe in grösseren Körnchen Kerntheile von grünlicher Farbe, welche grössere Auslöschungswinkel zeigen, was wohl auf einen eisenhaltigen Diopsid deutet; unter dem Mikroskope zeigt er ausser vorzüglicher Spaltbarkeit nach $\{110\}$ häufig auch eine solche nach $\{100\}$; die letztere Spaltbarkeit ist oft mit einer feinen Zwillingslamellirung nach derselben Fläche verbunden.

Fig. 7.



Man beobachtet dabei auch nicht selten; dass die Zwillingslamellen leise gebogen sind und deutlich mit mechanischen Druckerscheinungen in Verbindung stehen, indem die Lamellen in grösseren Körnern, die durch den Druck in mehrere gegenseitig ein wenig verschobene Theilstücke zerbrochen sind, z. B. unmittelbar vor den Trennungsspalten aufhören etc., also offenbar secundär sind. Der Diopsid pflegt selbst ziemlich frei von Einschlüssen zu sein, obwohl er häufig mit den übrigen Mineralien des Lasursteins innig gemischt ist.

Da es uns nicht ohne Interesse schien, auch die chemische Zusammensetzung des Diopsids an dem oben erwähnten Vorkommen, von welchem der Lasurit analysirt wurde (s. oben S. 235), sicher festzustellen, wurde eine bei der Separation des letzteren zuerst abgeschiedene, später für sich durch wiederholte Separationen gereinigte Portion von Diopsidpulver für eine quantitative Analyse bereitet. Das Analysenmaterial liess sich nicht rein von Lasurit darstellen; da aber andere Verunreinigungen nicht vorhanden waren (Kalkspath zeigte sich in dem Pulver vollständig fehlend), so erlaubte die Analyse doch, eine genügend sichere Vorstellung über die Zusammensetzung des betreffenden Diopsids zu erhalten. Dieselbe wurde in dem chemischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm durch freundliche Hilfe des Herrn Prof. Otto Pettersson von Fräulein Julia Hodell ausgeführt:

<i>SiO₂</i>	53,13
<i>Al₂O₃</i>	1,76
<i>CaO</i>	24,71
<i>MgO</i>	16,95
<i>Na₂O</i>	2,62
Glühverlust	4,31
	100,48

Die Thonerde darf gewiss als dem Lasurit angehörig angesehen werden, ebenso das Natron (dessen Bestimmung infolge Verunreinigung der benutzten Reagentien etwas zu hoch ausgefallen ist), sowie gewiss auch der Glühverlust.

Wird ausserdem eine der Thonerde im Lasurit entsprechende *SiO₂*-Menge (2,52 %) und ebenso eine der durch die Lasuritanalyse gefundenen entsprechende *CaO*-Menge (0,50 %) abgezogen, so erhält man als Rest:

<i>SiO₂</i>	50,64
<i>CaO</i>	24,21
<i>MgO</i>	16,95

Dies giebt auf 100 ausgeglichen fast genau die Zusammensetzung eines vollkommen eisenfreien Diopsids:

	Gefunden :	Berechnet aus $Ca. Mg [Si O_3]_2$
$Si O_2$	55,15	55,55
$Ca O$	26,38	25,93
$Mg O$	18,47	18,52
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Verunreinigung mit Lasurit betrug also ungefähr 8 %.

Der Lasurstein, aus welchem dieser Diopsid, sowie der Lasurit analysirt wurden, war, was ganz selten, fast vollständig frei von Hornblende, sowie auch ebenso arm an Kalkspath.

Der Diopsid wird auffällig genug weder von Fischer, noch von Vogelsang aus dem Mineralgemische des Lasursteines erwähnt; der von diesen Forschern erwähnte Skapolith (und Feldspath?) ist deshalb wahrscheinlich Diopsid gewesen. Auch N. Nordenskiöld hat den Diopsid nicht erwähnt; dagegen wurde derselbe von A. Des Cloizeaux und A. Damour (l. c.) beobachtet.

Die Hornblende fehlt in manchen Präparaten, in anderen kommt dieselbe mit Diopsid zusammen vor, in wieder anderen scheint sie ohne Begleitung von Diopsid reichlich vorhanden. Wie dieser, ist sie im Dünnschliffe vollständig farblos, auch makroskopisch in der Regel farblos oder schwach bräunlich gefärbt. N. Nordenskiöld hat sie unter dem Namen »Kokscharowit« beschrieben; sie ist nach Hermann's Analyse (Journ. f. pr. Chem. 88, 496) eine sehr eisenarme und sehr thonerdereiche Hornblende*). Gegen Kalkspath zeigt sich dieselbe bisweilen idiomorph begrenzt (Sljüdjanka), in der Regel bildet sie aber im Dünnschliffe, wie der Pyroxen, kurzstengelige, allotrimorphe Körner, theils häufig von grösseren Dimensionen und in grosser Anzahl ohne fremde Beimischungen zusammengehäuft, theils auch oft von ganz geringer Korngrösse, und auf eigenthümliche Weise voll von Lasuriteinschlüssen; bisweilen ist die Verwachsung der Hornblende und des Lasurit so äusserst innig, dass der letztere nur als feinstes Pigment erscheint. Man findet sehr oft, dass auf diese Weise die Hornblende und der Lasurit innig verwachsen sind, während der Diopsid in demselben Präparate gar keine Lasuriteinschlüsse beherbergt.

Das Glimmermineral ähnelt beim ersten Anblicke dem Muscovit; die spectroscopische Untersuchung zeigte nun zwar auch, dass Kali reichlich darin vorhanden sein muss, ausserdem zeigten sich aber die Linien des Calciums. Da auch die elastische Biegsamkeit weit geringer ist als beim Muscovit, und die optische Axenebene, anstatt wie beim Muscovit senkrecht zum charakteristischen Strahle der Schlag-

*) Hermann's Analyse gab: SiO_2 45,99, Al_2O_3 18,20, FeO 2,40, MgO 16,43, CaO 43,78, Na_2O 1,53, K_2O 1,06, H_2O 0,60, Summe 99,01. Die Zusammensetzung ist recht ungewöhnlich; namentlich verhält sich $Ca : (Mg, Fe)$ nicht wie 4 : 3, sondern näher wie 4 : 2. Auch der Thonerdereichthum ist ungewöhnlich.

figur, parallel zu demselben orientirt ist, so kann das Mineral nicht Muscovit sein. Der scheinbare Axenwinkel ist klein, nach Schätzung ca. 30° ; optisch negativ. Vor dem Löthrore schmilzt das Mineral an den Kanten zu einem weissen Email. Das Mineral ist wahrscheinlich ein kalkreiches Glied der Glimmerreihe; Margarit kann es aber nicht sein, da bei diesem die optische Axenebene wie beim Muscovit senkrecht zum charakteristischen Strahle der Schlagfigur ist. Dieser Glimmer ist in fast allen Präparaten in grösserer oder gewöhnlich in kleinerer Menge vorhanden und fehlt nur in wenigen; er ist gewöhnlich ziemlich frei von Interpositionen; wie der Diopsid und die Hornblende tritt er stellenweise in grösseren Anhäufungen von isomeren Körnern ohne fremde Einmischung auf, kommt aber auch ganz gewöhnlich mit den anderen Mineralien gemischt vor; er findet sich auch z. B. bisweilen voll von parallel orientirten winzigen Diopsidprismen (von nur 0,005 mm) oder Lasuritkörnchen, doch nicht in dem Grade oder so gewöhnlich, wie die Hornblende, mit dem Lasurit verwachsen.

Skapolith. Nachdem schon N. Nordenskiöld den Skapolith (er nannte ihn Paralogit) als Begleiter des Lasursteines erwähnt hatte, haben sowohl Fischer als Vogelsang, wie oben hervorgehoben, denselben als einen wesentlichen Bestandtheil des Lasursteines angesehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegentheil ist in den von uns untersuchten Proben Skapolith nur selten (nur in 2 von 20 Proben; die zwei Proben unterscheiden sich auch in anderen Beziehungen von den gewöhnlichen) vorhanden, und auch hier nur in geringer Menge. Er bildet hier grössere Körner, unter dem Mikroskope durch die gewöhnlichen Eigenschaften leicht zu erkennen. Es ist demnach kaum zweifelhaft, dass Fischer und Vogelsang, welche den Diopsid gar nicht erwähnen, diesen mit Skapolith verwechselt haben müssen; man muss sich ja erinnern, dass die Methoden der mikroskopischen Untersuchung, als ihre Arbeiten erschienen, noch sehr unvollkommen waren.

Schon N. Nordenskiöld erwähnt, dass der Glaukolith und der Lasurstein wahrscheinlich nicht weit von einander vorkommen; doch fügt er hinzu, dass der Glaukolith keine Spur von Lasurstein enthält. In Proben von Glaukolith von Sljudjanka, 25 Werst vom Dorfe Kultuk am Baikalsee, welche wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. A. Lösch verdanken, fanden wir auch in der Regel keine Spur von Lasurit. Doch zeigte ein Dünnschliff mit dem Glaukolith zusammen farblosen Hatyn in reichlicher Menge.

Plagioklas und Orthoklas. Feldspath wurde zuerst von N. Nordenskiöld als Begleiter des Lasurits angeführt; aus seiner Beschreibung geht jedoch hervor, dass die Bestimmung des betreffenden Minerals als Feldspath ganz unsicher gewesen ist; obwohl mit Zweifel wurde er auch von

Fischer als Bestandtheil des Lasursteines angenommen; wahrscheinlich ist das von ihm beobachtete Mineral jedoch kein Feldspath gewesen, denn Mineralien der Feldspathgruppe sind jedenfalls in dem Mineralgemenge des Lasursteines selten vorhanden. In den gewöhnlichen Varietäten von Lasurit-Lasurstein scheinen die Feldspäthe fast immer vollständig zu fehlen, nur in stärker abweichenden Varietäten von Hatyn-Lasurstein kommen sie bisweilen vor. So fanden wir Plagioklas in einer Probe von dunkelblauem, ziemlich grobkörnigem Hatyn-Lasurstein von Sljüdjanka, 42 Werst von Kultuk, aber ganz spärlich. Es ist zum Vergleiche von Interesse, dass in Proben von Glaukolith von dem Vorkommen am Sljüdjanka, 25 Werst von Kultuk, ebenfalls derselbe Plagioklas, hier aber ganz reichlich in Dünnschliffen beobachtet wurde. Derselbe zeigt hier schöne Druckerscheinungen, gebogene Zwillingslamellen, welche an Druckspalten anfangen etc. — Ein Mineral, welches wir für Orthoklas ansehen möchten, ist uns nur aus einem einzigen Dünnschliffe einer sehr abweichenden, violett gefärbten Varietät von Sljüdjanka bekannt; es bildet rundliche, gegen Kalkspath angrenzende Körner, welche in ihrem Verhältnisse unter dem Mikroskope die grösste Aehnlichkeit mit Orthoklas erweisen. Mehrere Schnitte verhalten sich wie Schliffe von Mikroperthit nach (010); wenn solcher vorliegt, dürfte jedoch eher ein Mikroperthit von Orthoklas und Plagioklas, als von Orthoklas und Albit vorhanden sein. Auch kommt Oligoklas mit deutlichen feinen Zwillingslamellen nach dem gewöhnlichen Albitgesetze, zusammen mit den für Orthoklas gehaltenen Körnchen, vor. Da die Durchschnitte im Dünnschliffe keine idiomorphe Umgrenzung und auch nur undeutliche Spaltbarkeitsrisse erweisen, und da für eine Trennung des Oligoklases und des muthmasslichen Orthoklases durch die Thoulet'sche Lösung das Material fehlte, wagen wir nicht die Bestimmung des Orthoklases als vollkommen sicher anzusehen. Jedenfalls kommen sowohl die Plagioklase als der Orthoklas nur selten und ganz untergeordnet als Bestandtheile des Lasursteines vor; in den gewöhnlichen typischen blauen Lasurit-Lasursteinen scheinen sie durchaus zu fehlen.

Das unbekanntes optisch positive, vielleicht einaxige Mineral stimmt mit keiner bis jetzt beschriebenen bekannten Mineralienspecies überein. Es kam uns nur in einer einzigen Probe (von Sljüdjanka) eines hellblauen Lasursteines vor; auch hier tritt es in dem übrigen Gemenge von Lasurit, Hornblende, Diopsid, Glimmer, Kalkspath und Pyrit nur ganz spärlich auf. Es bildet im Dünnschliffe in der Regel langausgezogene, stengelige Schnitte mit paralleler Seitenbegrenzung und bisweilen deutliche, gerade abgeschnittene Enden; viel seltener kommen breitere, unregelmässig begrenzte Schnitte vor. Die Längsschnitte zeigen eine deutliche Querspaltbarkeit; sie löschen parallel aus; die Lichtbrechung ist ungefähr wie beim Lasurit, in welchem sie öfters eingebettet liegen, die Doppelbrechung schwach, geringer als beim Quarz, ungefähr wie beim Orthoklas,

mit grauen Interferenzfarben in Dünnschliffen. Die Längsrichtung der stengeligen Schnitte ist die Richtung der grössten Elasticität. In den breiteren, unregelmässig begrenzten Querschnitten sieht man ein Axenkreuz oder vielleicht eine spitze Bisectrix mit kleinem Axenwinkel austreten; welches von beiden, liess sich nicht entscheiden, da die zufälligen Schnitte schief waren. Die Richtung der optischen Axe oder der Bisectrix zeigte sich als diejenige der kleinsten Elasticität. Es müssen demnach die leistenförmigen Schnitte solche von Tafeln nach einer Richtung senkrecht zur Axe (oder zur Bisectrix) sein. Das Mineral muss also eine tafelförmige Ausbildung besitzen mit Spaltbarkeit parallel zur Verticalaxe, und optisch positiv, einaxig oder nahezu einaxig sein. In den breiten Schnitten war die Spaltbarkeit zu undeutlich, um eine etwaige Zugehörigkeit zum hexagonalen oder zum tetragonalen Systeme zu entscheiden. Das Mineral zeigte sich ganz leicht löslich in Säuren, nur weniger schwierig als der Lasurit. Obwohl eine bestimmte Entscheidung über die Stellung dieses Minerals infolge des ungenügenden Materiales unmöglich war, haben wir doch die Aufmerksamkeit auf dasselbe lenken wollen; am nächsten stimmt es in seinen Eigenschaften mit gewissen, aus künstlichen Schlacken bekannten, optisch positiven Verbindungen der Melilithreihe, welche von J. H. L. Vogt erwähnt wurden; von früher bekannten in der Natur in contactmetamorphosirten Gesteinen auftretenden Mineralien der Melilith-Gehlenitreihe unterscheidet es sich durch seinen optisch positiven Charakter.

Titanit fanden wir als accessorisches Mineral nur in einer einzigen Probe von Sijtdjanka; es war dies dasselbe abweichende Vorkommen, in welchem auch Skapolith, Plagioklas und vielleicht Orthoklas vorgefunden wurde. Er kam hier in kleinen, ziemlich stark pleochroitischen, schlecht begrenzten Kryställchen mit den gewöhnlichen spitz-rhombischen Durchschnitten spärlich vor. Ganz ähnlich fanden wir ihn auch in einem Präparate von Glaukolith von Sijtdjanka vor. In dem gewöhnlichen blauen Lasursteine haben wir niemals Titanit beobachtet.

Zirkon wurde in einem grobkörnigen, hellblauen Diopsid-Lasursteine von Malaja-Bistraja beobachtet; er bildet längliche, parallel auslöschende optisch +, fast farblose, stark licht- und doppeltbrechende Körnchen, welche sämmtlich gerundete Umgrenzung, die auf Corrosion deutet, aufweisen.

Apatit ist schon von N. Nordenskiöld als Begleiter des Lasurit erwähnt worden; er tritt wohl immer in unvollkommen begrenzten Prismen mit gelösten Flächen (schon Nordenskiöld spricht von dem geschmolzenen Aussehen der Krystalle) auf. Nordenskiöld nennt ihn Lasur-Apatit und beschreibt seine Färbung als zum Theil himmelblau; in unseren Stufen und Scherben haben wir nur hellgrünlich oder bläulichgrün gefärbte Kryställchen, welche im Dünnschliffe ganz farblos sind, gesehen. Er zeigt

sich in ziemlich vielen Proben als grössere oder kleinere, länglich gerundete Schnitte in den Dünnschliffen spärlich verbreitet; er scheint theils ziemlich frei von Einschlüssen, theils vollgepfropft von Flüssigkeitssporen und unbestimmbaren farblosen Mikrolithen mit schiefer Auslöschung (Diopsid oder Hornblende?), der Verticalaxe parallel orientirt.

Der Pyrit kommt sehr ungleichmässig verbreitet vor; er fehlt zwar nur sehr selten vollständig (gewisse Proben von Sljtdjanka), ist aber öfters nur in ganz geringer Menge vorhanden; in einigen Proben erscheint er aber recht reichlich zugegen. Er bildet in der Regel unregelmässig begrenzte, öfters stark aus- und eingebuchtete, lappige, wie corrodirt aussehende Körnchen (siehe z. B. Fig. 2), ganz selten deutliche Krystallkörner, welche von dem Pentagondodekaëder begrenzt sein dürften. Die Pyritkörnchen sind öfters in grösserer Anzahl local zusammengehäuft, während sie in anderen Gesteinspartien wieder fehlen; im Dünnschliffe erweisen sie sich in der Regel ohne fremde Einschlüsse, im Kalkspath und in dem Gemenge der übrigen Lasursteinmineralien zerstreut.

Sehr häufig sind sie randlich oder durch und durch in Brauneisenerz pseudomorphosirt.

Der Kalkspath fehlt wohl in keinem einzigen Präparate vollständig; in manchen Lasursteinen und namentlich in den ziemlich rein blauen Diopsid-Lasursteinen und Hornblende-Lasursteinen (s. unten) ist er jedoch nur ganz spärlich vorhanden, zwischen den übrigen Mineralien in vereinzelt Körnchen eingeklemmt.

Der Kalkspath ist offenbar häufig theilweise von etwas jüngerer Bildung, als die Silicate; wo derselbe reichlicher auftritt, sieht man nicht selten, dass der Diopsid, der Lasurit, der Apatit etc. mit theils unvollkommener Krystallbegrenzung (die Krystalle besitzen gleichsam eine angeschmolzene Oberfläche, was auf Lösungs corrosion zu beziehen ist) oder seltener mit vollkommener idiomorpher Form in den Kalkspath hineinragen. Auch sieht man bisweilen, dass der Kalkspath offenbar zum Theil in mehreren ungleichen Stadien der Gesteinsbildung auskrystallisirt ist. So zeigt z. B. Fig. 4 eine Anzahl Körner von Hatyn (*L*) mit gerundeter Corrosionsumgrenzung, welche von einer schmalen Randzone von Kalkspath (K_1) einer früheren Generation umgeben sind; wahrscheinlich hat dieser Kalkspath einmal die Zwischenräume zwischen Hatynkörnern vollständig ausgefüllt, ist aber nachträglich theilweise weggelöst; später ist dann wieder Kalkspath (K_2), aber mit anderer Orientirung auf den dadurch gebildeten Hohlräumen abgesetzt.

Nur selten ist der Kalkspath auf derartige innige Weise, wie z. B. der Lasurit und die Hornblende, mit anderen Mineralien des Lasursteingemisches verwachsen.

Nach der ungleichen Combination der oben genannten Mineralien des Lasursteingemisches lassen sich nun zwar verschiedene Varietäten von Lasurstein unterscheiden; eine derartige Eintheilung ist aber offenbar nur von geringem Werthe und lässt sich keineswegs streng durchführen.

So finden sich unter den untersuchten Proben z. B. einige, welche ganz vorherrschend die Combination Lasurit-Diopsid aufweisen; einige dieser Diopsid-Lasursteine gehören zu den reinsten und schönsten, an dunklem Lasurit reichsten aller von uns untersuchten Proben. So z. B. der in Fig. 1 nach einem Dünnschliffe dargestellte Lasurstein von Malaja-Bistraja, welcher fast ausschliesslich aus dunkelblauem Lasurit und Diopsid, mit nur äusserst geringen Spuren von Apatit, Kalkspath und Pyrit (in Brauneisenstein umgewandelt) besteht; Hornblende, wie das Glimmermineral scheint hier vollständig zu fehlen. Diese reinen Diopsid-Lasursteine scheinen überhaupt auch arm an Kalkspath zu sein.

Andere Diopsid-Lasursteine führen ein wenig Hornblende und Glimmer; sie gehen dabei über in

Hornblende-Lasursteine; dieselben bestehen ganz vorherrschend aus Lasurit und farbloser Hornblende (Kokscharowit) in der Regel in sehr innigem Gemenge; fast immer gesellt sich dazu das genannte Glimmermineral, sowie in der Regel auch in geringer Menge Diopsid, Pyrit etc. und Kalkspath. Die Korngrösse ist in den Hornblende-Lasursteinen oft ganz gering, und öfters wenig gleichmässig, indem grössere, mit Lasurit imprägnirte Hornblendekörner in feinerem Korngemenge zerstreut liegen. Fig. 2 stellt beispielsweise einen Hornblende-Lasurstein eines der gewöhnlichsten Typen von Sljüdjanka dar.

Diese beiden Typen, die Diopsid-Lasursteine und die Hornblende-Lasursteine, sind wohl die gewöhnlichsten; weniger häufig findet man eine Zusammensetzung, in welcher neben Hornblende das Glimmermineral noch reichlicher vorkommt; reine Glimmer-Lasursteine haben wir zwar nie beobachtet, dagegen scheinen derartige gemischte Glimmer-Hornblende-Lasursteine sehr häufig; wahrscheinlich besitzen dieselben jedoch keine grössere gleichmässige Verbreitung, denn einige Präparate zeigen in einem Theile die Zusammensetzung eines Hornblende-Lasursteines, während in anderen Theilen die eines Glimmer-Hornblende-Lasursteines herrscht. Einen derartigen gemischten Glimmer-Hornblende-Lasurstein (Lasurit-Lasurstein, Buchara) stellt Fig. 7, Tafel II (in polarisirtem Lichte nach einer Photographie) dar.

Es muss ausdrücklich bemerkt werden, dass die uns zugänglich gewesenen Proben von Lasurstein von Sljüdjanka und Malaja-Bistraja im Baikalseegebiet, sowie von »Bochara« (Badakschan) zeigen, dass jede dieser Localitäten sowohl Diopsid-Lasursteine als Hornblende-Lasursteine und gemischte Lasursteine führen; durch bestimmte Unterschiede in der

Zusammensetzung lassen sich demnach die verschiedenen Vorkommen kaum charakterisiren; doch sind in den uns vorliegenden Proben die ganz reinen Diopsid-Lasursteine auf das Baikalsee-Gebiet beschränkt.

Die Structures der von uns untersuchten Lasursteine sind durchgehends als typische Contactstructures zu charakterisiren; sie sind auf ausserordentlich mannigfache Weise ausgebildet, immer aber durch dieselben Hauptzüge, welche die contactmetamorphen Structurformen der verschiedenen Arten von Kalksilicathornfelsen charakterisiren, ausgezeichnet.

Die Lasursteine sind in der That selbst nichts weiter als eigenthümliche Kalksilicathornfelse, in welchen der gewöhnliche Repräsentant der Granatgruppe, der Kalkthongranat, auffallenderweise vollständig zu fehlen scheint und von einem anderen der Granatgruppe angehörigen Mineral, einem **Alkaligranat**, dem Lasurit, ersetzt ist.

Schon makroskopisch sieht man bisweilen sehr evident hervortretend die ursprüngliche Beschaffenheit des Lasursteines, als eines unreinen, geschichteten Kalksteines, in einer auffallend deutlichen Schichtung ausgedrückt; es zeigt dies z. B. ein Handstück aus irgend einem der asiatischen Vorkommen, welches auf einer Reise im Ural zufällig unter anderen asiatischen Mineralstufen für das Mineralogische Institut der Hochschule zu Stockholm von Herrn G. Flink erworben wurde (s. beistehende Fig. 8). Die einzelnen Schichtstreifen unterscheiden sich namentlich durch ungleichen Reichtum an Lasurit und Pyrit; so wechseln ziemlich rein blaue mit blau und weiss gesprenkelten Schichtstreifen.

Fig. 8.

Autotyp, wie nach der Natur in $\frac{2}{3}$ der natürlichen Grösse.

Auf derartige Weise makroskopisch hervortretend dürfte die Contactstructure des Lasursteines wohl kaum häufig in den in die Sammlungen gelangten Handstücken zu beobachten sein; auch die Schilderungen Frazer's, der von grossen abgespalteten Tafeln spricht, deutet auf contactmetamor-

phosirte Kalksteinschichten; indessen zeigen die Beobachtungen von Wersiloff von den sibirischen Vorkommen, dass es hier nicht die in situ belegenen Kalksteinschichten, sondern die auf Spalten breccienartig gegen einander verschobenen Reibungsbrocken der aufgeborstenen Schichten sind, welche die besten Lasursteine geliefert haben.

Unter dem Mikroskope zeigt jeder Dünnschliff von Lasurstein aufs Deutlichste die Erscheinungen der Contactstructur der Kalksilicathornfelse. Die zahlreichen, auf vielfache Weise variirten Ausbildungsarten dieser Structur ausführlicher zu beschreiben, würde hier zu weit führen; nur einige wesentliche Eigenthümlichkeiten sollen beispielsweise erwähnt werden.

Charakteristisch ist zuerst die Neigung zu einer in der Regel vollkommen allotriomorphen Structur; die auftretenden Mineralien pflegen alle in eckigen Körnern ohne jede Krystallbegrenzung an einander zu stossen. Dieselben haben, was den Diopsid betrifft, öfters eine isomere Form, die Hornblendekörnchen pflegen kurzstengelig zu sein, der Lasurit hat allerlei unregelmässig aus- und eingebuchtete Begrenzung etc., Kalkspath nimmt öfters deutlich die Zwischenräume zwischen anderen Mineralkörnchen ein etc. Häufig findet man, dass stellenweise eine grössere Anzahl Körnchen eines bestimmten Minerals, z. B. des Diopsids, der Hornblende, des Glimmers etc. für sich ohne wesentliche Einmischung anderer Mineralien local zusammengehäuft sind, an anderen Stellen ziehen sich ganze Streifen derartiger eigenartig zusammengesetzter Körnchenaggregate, oft mit abweichenden, gewöhnlich bedeutend grösseren Dimensionen der einzelnen Körner, durch das normale, isomer körnige Gemenge hindurch.

Häufig findet man, dass die Korngrösse zu äusserst winzigen Dimensionen herabsinkt; so ist z. B. local in dem einen oder dem anderen Dünnschliffe über grössere Partien die mittlere Korngrösse kaum mehr als 0,005 bis 0,04 mm. Das Gemisch der Hauptminerale: Diopsid, Glimmer, Lasurit, — Hornblende, Glimmer, Lasurit, Kalkspath, — Diopsid, Hornblende, Lasurit, Glimmer, Kalkspath etc. etc. kann unter solchen Umständen makroskopisch ganz dicht und homogen blau aussehen. Häufig ist jedoch die Korngrösse selbst in verschiedenen Theilen eines und desselben Präparates ziemlich ungleichmässig vertheilt, feinkörnigere und gröber körnige Partien wechseln mit einander etc.

Bei der herrschenden allotriomorphen Begrenzung sind in der Regel scharfeckige Umriss der einzelnen Mineralkörner charakteristisch; in anderen Fällen, namentlich in gröber körnigen Hatyn-Lasursteinen, findet man aber im Dünnschliffe gerundete Conturen, so von Lasurit, Apatit, Skapolith, Diopsid etc. Dieselben treten dann in der Regel an der Grenze gegen Kalkspath auf und vicariiren mit regelmässigen, idiomorphen Krystallconturen, sind also offenbar durch Corrosion früher idiomorph begrenzter

Krystalle entstanden; analoge Verhältnisse sind in Kalksilicathornfelsen überhaupt allgemein verbreitet.

Charakteristisch ist es ferner für die Structur der Lasursteine (wie für Kalksilicathornfelse überhaupt), dass die Mineralzusammensetzung des innigen allotriomorphen Gemenges derselben so häufig local wechselt, indem oft in einem und demselben Präparate die ungleichen Theile ungleiche Zusammensetzung besitzen.

Besonders charakteristisch ist ferner das Fehlen einer bestimmteren Krystallisationsfolge der einzelnen Mineralien; man findet z. B. ganz gewöhnlich die Hornblende voll von unzähligen winzigen Einschlüssen von Lasurit, während in demselben Gesichtsfelde an anderen Stellen die kurzen Hornblendestengel im Lasurit eingebettet sind. Es ist diese gleichzeitige Krystallisation, welche offenbar in grösster Ausdehnung stattgefunden haben muss, ein gemeinsames Verhältniss aller contactmetamorpher Gesteine, welche durch Umkrystallisation älterer fester Gesteine in situ gebildet sind; wir finden dasselbe Verhältniss auf ganz entsprechende Weise auch in anderen Kalksilicathornfelsen ausgebildet. Eben die charakteristische vorherrschende eckige allotriomorphe Begrenzung der einzelnen Mineralkörnchen des Lasursteinsgemisches ist in erster Linie in diesem Verhältnisse begründet. Es fehlen dann auch nicht derartige Beispiele der gleichzeitigen Krystallisation, welche besondere, sofort dadurch charakterisirte Structurformen bedingen, wie Schriftstructuren, ja sogar Andeutungen von centrischer Structur. In einem fast farblosen Lasursteine von abweichender Zusammensetzung (mit Lasurit, Plagioklas, Mikroperthit, Skapolith, Diopsid, Kalkspath, Glimmer, Apatit, Titanit etc., wahrscheinlich von Sljüdjanka) fanden sich ausgezeichnete mikropegmatitische Verwachsungen von Plagioklas und einem isotropen Minerale (Hatyn?), von Skapolith und Glimmer etc. Ebenfalls fanden wir in der Randzone eines kopfgrossen, rings herum von einer weissen Kruste umgebenen Knollens von schön blauem Lasurstein (aus einem unbekanntem asiatischen Vorkommen, welcher von Herrn G. Flink für das mineralogische Institut der Hochschule zu Stockholm in Russland erworben wurde) eine chondrenähnliche radialstrahlige Structur; feine Strahlen von Diopsid bilden hier, äusserst innig mit Lasurit gemischt, sphärolitisch struirte Knauern; bei starker Vergrösserung sieht man, dass die Diopsidstrahlen zum Theil in einer gemeinsamen Matrix von Lasurit eingebettet sind. In einem anderen hellblauen Lasursteine von Sljüdjanka kamen auf ähnliche Weise kurze subparallel angeordnete Stengelchen von Diopsid theils in Glimmer, theils in Lasurit eingebettet vor, etc.

Es sind jedoch mehr die verschiedenen heller gefärbten Hatyn-Lasursteine, welche so mannigfach abwechselnde Ausbildung der Contactstructur aufweisen; die typischen Lasurit-Lasursteine scheinen bei weitem gleich-

mässiger ausgebildet, sowohl was ihre Zusammensetzung, als was ihre Structur betrifft.

N. Nordenskiöld sprach die Vermuthung aus, »dass die eigenthümliche hochblaue Farbe des Lasursteines selten natürlich, sondern gewöhnlich entweder durch Einfluss irgend eines Vulkans oder, was noch wahrscheinlicher, durch künstliche Erhitzung erzeugt worden« sei.

Unsere Untersuchung bestätigt diese Vermuthung nicht; es lässt sich zwar nicht bestreiten, dass die Art und Weise, in welcher der Lasursteinabbau in Badakschan nach Wood's Beschreibung (und wahrscheinlich, jedenfalls früher, auf ähnliche Weise auch in Transbaikalien) geschehen ist, durch die angewandte Erhitzung vielleicht eine tiefer blaue Farbe in manchen von der Natur weniger tief gefärbten Lasursteinen hervorgebracht haben könne; im Allgemeinen kann dies jedoch kaum der Fall gewesen sein, denn sonst müssten die hellblauen Hatyn-Lasursteine, welche beim Erhitzen leicht dunkelblau werden, schon diese letztere Farbe angenommen haben: ferner zeigen die Beobachtungen der Dünnschliffe zwar, dass offenbar längs Spalten eine Entfärbung des früher einheitlich blauen Lasurit oder Hatyn häufig stattgefunden hat, niemals aber eine Andeutung des umgekehrten Verhaltens.

Die richtige Erkennung der Lasursteine als Gemenge, als bei contact-metamorpher Umwandlung unreiner (dolomitischer) Kalksteine gebildete Kalksilicathornfelse, deren Haupteigenthümlichkeit nur in der Ersetzung der gewöhnlichen Kalkthongranate durch Alkaligranate: Lasurit oder Hatyn, besteht, liefert auch einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständniss der Bildung des Lasurits selbst. Die allgemeine Auffassung der Vorgänge der Mineralbildung bei der Contactmetamorphose muss auch hier angepasst werden können; das bei der Krystallisation des betreffenden Eruptivgesteines frei gewordene Wasser ist in das Nebengestein eingedrungen und hat die Mineralneubildung hier auf gewöhnliche Weise vermittelt, bei höherer Temperatur, unter hohem Drucke, in etwas grösserer Tiefe. Gleichzeitig müssen Schwefelverbindungen das Gestein durchtränkt haben; denn wir finden allenthalben den Schwefelkies (oder seine Zersetzungsproducte), bisweilen auch Schwefel selbst (am Vorkommen bei Malaja-Bistraja nach Werssiloff), als Begleiter des Lasurits. Infolge der gewöhnlichen Erfahrung über die Mineralbildung in der Contactmetamorphose, dass jede Schicht und jedes präexistirende Gestein überhaupt im Wesentlichen in Uebereinstimmung mit seiner eigenen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung umgewandelt wird, ohne dass die Zufuhr von fremder Substanz eine wesentliche Rolle zu spielen pflegt, ist es auch bei der Lasursteinbildung wahrscheinlich, dass der Natrongehalt, welcher offenbar die Bildung der Alkaligranate Lasurit und Hatyn bedingt haben muss, dem umgewandelten Gesteine selbst angehört und nicht zugeführt gewesen ist.

Es ist, wenn diese Auffassung richtig ist, die Bildung des Lasurits (oder Hauyns), statt anderer sonst in der Contactmetamorphose auftretender Granatmineralien, auf zwei Umstände zu beziehen, theils darauf, dass die ursprünglichen unreinen Kalksteine (der *MgO*-Gehalt zeigt, dass vielleicht dolomitische Kalksteine vorgelegen haben) natronreich gewesen sind, theils darauf, dass neben der Durchtränkung mit Wasserdämpfen bei höherer Temperatur und genügendem Drucke auch Schwefelverbindungen, deren Exhalationen die Eruptionen begleiteten, die in Umwandlung begriffenen Kalksteine durchdringen konnten. Die Profile Werssiloff's von Malaja-Bistraja zeigen übrigens, dass wenigstens hier die Lasursteinbildung wesentlich auf Verwerfungsspalten in den zerbröckelten Kalksteinschollen stattgefunden hat.

Wenn die oben mitgetheilten Resultate über die wahrscheinliche Bildung der natürlichen Ultramarinmineralien mit der künstlichen Ultramarinbildung verglichen werden, ergeben sich bedeutende Unterschiede in der Weise, auf welche die Natur und der Mensch die blauen Ultramarinverbindungen dargestellt haben. Wollte man bei der künstlichen Darstellung des blauen Ultramarins die Natur nachzuahmen versuchen, so müsste man vor allen Dingen auf nassem Wege, in abgesperrten Räumen unter grösserem Drucke, die Prozesse sich abspielen lassen; vielleicht würde es dabei gelingen, das Ultramarinblau direct, nicht nur auf dem Umwege durch vorausgehende Darstellung von Ultramaringrün, zu bereiten. Ob und wie dies mit Vortheil sich durchführen lässt, ist aber nicht unsere Sache zu entscheiden; wir wollten nur versuchen, die Verhältnisse der Bildung natürlicher Ultramarine, wie deren Zusammensetzung klar zu legen; beim Beginne einer vielleicht möglichen Herleitung praktischer Resultate aus dieser wissenschaftlichen Untersuchung hört unsere Aufgabe auf.

Durch die in vorliegender Arbeit niedergelegten Beobachtungen und Schlussfolgerungen meinen wir ein genügendes Beweismaterial für die im Anfange unserer Abhandlung aufgestellte Behauptung von der nahen Verwandtschaft der regulären Orthosilicate, welche wir durch die Vereinigung derselben in einer gemeinsamen Mineralgruppe, die Granatgruppe, ausdrückten, geliefert zu haben.

Es wird sich nach den oben vorgelegten, mit sorgfältig gereinigtem Materiale ausgeführten neuen Analysen der Mineralien der Sodalithreihe nicht bestreiten lassen, dass die Erklärung derselben als eigenthümlich zusammengesetzte Alkaligranate in höchstem Grade wahrscheinlich sein muss. Der persistente rhombendodekaëdrische Typus, das Krystallsystem, die Spaltbarkeit, wie die chemische Zusammensetzung beweisen die nahe Verwandtschaft. Jedoch zeigt es sich hier, wie so oft sonst, dass die Persistenz des Typus, — eine Eigenschaft, welche wohl zuerst Th. Hiortdahl in

neuerer Zeit*) mit gebührender Schärfe hervorgehoben hat, — auch hier grösser, als die Persistenz des Krystallsystemes ist; wir finden ja genau dasselbe Verhältniss auch bei vielen anderen Mineralgruppen, so z. B. in der Gruppe des rhomboëdrisch-hemiëdrischen Eisenglanzes und des rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Titaneisens, in der Gruppe des rhomboëdrisch-hemiëdrischen Kalkspaths und des rhomboëdrisch-tetartoëdrischen Dolomits, in der Epidotgruppe mit dem rhombischen Zoisit, dem monosymmetrischen Epidot etc., in der Pyroxengruppe mit ihren rhombischen, monosymmetrischen und asymmetrischen Gliedern etc. etc.; in diesen und zahlreichen anderen Beispielen haben durch die morphotropischen Wirkungen der eintretenden substituierenden Gruppe oft durchgreifende Aenderungen im Krystallsysteme oder Aenderungen von der einen Abtheilung eines Krystallsystemes zur anderen resultirt, ohne dass das typologisch Charakteristische sich allzu wesentlich geändert hat. So ist auch hier in der Granatgruppe das Eintreten einer complicirteren Gruppe $\overline{(Cl. Al)}$, resp. $[(Na. SO_4) . Al]$ etc. anstatt des einfachen \overline{R} von einer Aenderung der holoëdrischen regulären Krystallisation in die weniger einfache tetraëdrisch-hemiëdrische begleitet, während gleichzeitig doch der herrschende rhombendodekaëdrische Typus und die rhombendodekaëdrische Spaltbarkeit noch beibehalten ist.

Dass auch in die Zusammensetzung des Helvins zum geringen Theile ein demjenigen der eigentlichen Granate analoges Silicat eingehen kann, beweist die Ersetzung von $3Be$ durch Al_2 ; im Helvin ist jedoch durchgehends ein \overline{R} der Granate durch die zweiwerthige Gruppe $\overline{(R_2 S)}$, welche offenbar wieder, wie bei den Mineralien der Sodalithreihe, eine morphotropische Aenderung in die tetraëdrische Hemiëdrie bewirkt hat, ersetzt. Auch der Helvin zeigt in Uebereinstimmung mit der Verwandtschaft mit den gewöhnlichen Granaten häufig (an den Vorkommnissen am Langesundfjord) einen rhombendodekaëdrischen Typus; vorherrschend ist aber hier der tetraëdrische Typus, welcher auch bei den übrigen von der eigentlichen Granatzusammensetzung noch mehr abweichenden Mineralien Eulytin und Zuyit der Fall ist.

Für alle Mineralien der Granatgruppe im weiteren Sinne ist es gemeinsam, dass sie in chemischer Beziehung auf ein Orthosilicatmolekül mit drei Molekülen Kieselsäure führen, und dass sie alle dem regulären Systeme angehörig sind.

*) Kryst.-chem. Untersuchungen. Diese Zeitschr. 6, 460.