

SEPARAT-ABDRUCK

AUS DEM

CENTRALBLATT

FÜR MINERALOGIE, GEOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE.

Jahrg. 1910. No. 11.

(Seite 324—381.)

Mitteilungen aus dem mineralogisch-geologischen Institut der k. k. montanistischen Hochschule in Leoben.

III. Noch einmal: Zur Frage der Färbung des blauen Steinsalzes.

Von

F. Cornu.



Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

Nägele & Dr. Sproesser.

1910.

Mitteilungen aus dem mineralogisch-geologischen Institut der k. k. montanistischen Hochschule in Leoben.

III. Noch einmal: Zur Frage der Färbung des blauen Steinsalzes.
Von **F. Cornu**¹.

(Mit 2 Textfiguren.)

Herr W. PRINZ in Brüssel hat vor kurzem eine Arbeit über das farblose und blaue Salz von Solvayhall bei Bernburg veröffentlicht², welche namentlich, was das farblose Salz anlangt, zahlreiche interessante Beobachtungen über die Bedeutung von (110) als Strukturfläche des Chlornatriums und über die verschiedenen Einschlüsse des Salzes enthält. Leider sehe ich mich genötigt, ihm in einigen Punkten, die das blaue Steinsalz betreffen, zu widersprechen.

Gleich zu Beginn des zweiten Teiles seiner Arbeit, der vom blauen Steinsalz handelt (p. 76), sagt Herr PRINZ: „Die zahlreichen Untersuchungen an diesem Mineral lassen die Frage nach der Natur des Farbstoffes noch offen.“ Dasselbe wird im Resumé (p. 82) wiederholt, wobei das besondere Augenmerk auf die Einschlüsse von gediegenem Schwefel und von organischen Substanzen gelenkt wird.

¹ Diese Mitteilung schließt sich an den Aufsatz desselben Verf. Dies. Centralbl. 1909. p. 324—336 als weitere Nummer an. An der letztgenannten Abhandlung sind die 3 letzten Absätze auf p. 336 zu streichen (von Zeile 27—39 von oben).

² W. PRINZ: Observations sur le sel gemme blanc et bleu. Bull. de la soc. Belge de Géologie, 22. 1908. p. 63—82.

Ich muß annehmen, daß Herr PRINZ die grundlegende Arbeit von SIEDENTOPF¹, sowie meine letzte Arbeit² über das blaue Steinsalz nicht bekannt gewesen sind.

Denn daß die Färbung des natürlichen blauen Steinsalzes, der durch Alkalimetaldämpfe (K, Na, Li) „additiv“ und der durch Kathodenstrahlen „subtraktiv“ gefärbten Salze, daß ferner die Färbung durch Radiumbestrahlung identisch und in allen Fällen durch freigewordenes Alkalimetall bedingt sind, ist zunächst durch die wichtigen Beobachtungen von SIEDENTOPF fast außer Frage gestellt. Ich zitiere hier nur zwei der wichtigsten Beweise und verweise im übrigen auf SIEDENTOPF's Originalarbeiten.

1. Die Färbung der ultramikroskopischen Teilchen stimmt vollständig überein mit den von R. W. WOOD an Häuten von Natriummetall beobachteten Färbungen.

2. Das natürliche Blausalz stimmt in seiner ultramikroskopischen Struktur mit dem künstlich gefärbten völlig überein.

Später habe ich weitere Beweise für die Identität der natürlichen und künstlichen Färbung erbracht³.

1. Das natürliche blaue und purpurrote Steinsalz aller Fundorte, das durch Alkalimetaldämpfe gefärbte Steinsalz und die übrigen durch Alkalimetalle gefärbten Alkalihalogenide, ferner das subtraktiv durch Kathodenstrahlen gefärbte Steinsalz wurden, nachdem auf sie ein orientierter Druck ausgeübt wurde, stark dichroitisch.

Die beobachteten Flächenfarben und Absorptionstöne sind an aus natürlichem oder aus künstlichem Material hergestellten Präparaten nicht zu unterscheiden.

2. Das natürliche blaue Steinsalz zeigt in tiefblauen Stücken beim Auflösen ebenso wie alle künstlichen Präparate eine Gasentwicklung, wie ich bereits entgegen der widersprechenden Angabe von BRUCKMOSER festgestellt habe. „Um diese Erscheinung mit aller Sicherheit zu konstatieren, wurden folgende zwei Versuche ausgeführt: 1. Ein Spaltstück, welches aus farblosem und dunkelblauem Steinsalz bestand, wurde während des Auflörens unter einem Vergrößerungsglase betrachtet. Es zeigte sich, daß die Gasentwicklung bloß von der blaugefärbten Partie ausging. 2. Pulver von farblosem und dunkelblauem Steinsalz, von ein und derselben Stufe stammend, wurde zu gleichen Mengen abge-

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

² F. CORNU, Mineralog. und minerogenet. Beobachtungen. 4. Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes. N. Jahrb. f. Min. etc. 1908. I. p. 33 ff. Vergl. auch dies. Centralbl. 1907. p. 166—168, und Zeitschr. Kali, I. Jahrg. 1907. p. 417.

³ l. c.

wogen und zu gleicher Zeit in Probierringläschen zur Auflösung gebracht. Während das farblose Salz Gasbläschen nur in geringer Menge entwickelte, zeigte das blaue eine recht starke Gasentwicklung.“

Da Herr PRINZ die Gasentwicklung nicht beobachtet hat (p. 78 und 82), muß ich schließen, daß er nur sehr licht gefärbte Stücke untersucht hat.

3. Das natürliche blaue Steinsalz reagiert in tiefblauen Stücken in vielen Fällen alkalisch, wie das den Staßfurter Chemikern seit langem bekannt ist. Nach der freundlichen mündlichen Mitteilung von Herrn Chemiker Dr. PUSCH in Leopoldshall, Anhalt, III. Schacht, hat der selige Herr Bergprobierer ZIMMERMANN in Leopoldshall zuerst diese wichtige Beobachtung am natürlichen Blausalz gemacht.

Das negative Resultat von Herrn PRINZ könnte sich entweder darauf zurückführen lassen, daß sein Material sauer reagierende Einschlüsse (etwa organischer Natur oder Pyrit, der auch vorkommt) enthielt, oder daß ihm nicht dunkel genug gefärbtes Material vorlag. Ich selbst erhielt neutrale oder saure Reaktion in vielen Fällen.

Ferner möchte ich auf die auch von Herrn PRINZ beobachtete, aber bereits von KREUTZ¹ und mir erwähnte wichtige Tatsache hinweisen, daß die Entfärbung beim Erhitzen in freier Luft rascher stattfindet als im Probierring (oder einem anderen geschlossenen Gefäß) oder in Paraffin (KREUTZ), was gleichfalls für eine Färbung durch Alkalimetall spricht, da die Oxydation des Natriums naturgemäß bei reichlich zuströmendem Sauerstoff rascher stattfinden muß. Übrigens hat in allerletzter Zeit W. HERMANN² neuerlich nachgewiesen, daß blaues Steinsalz sich auch beim Erhitzen in Wasserstoffgas nur langsam entfärbt.

Schließlich muß ich noch an die höchst interessanten Beobachtungen von L. WÖHLER³ erinnern, der Fluorit durch Erhitzen mit metallischem Calcium gefärbt hat und in dem so gefärbten dunkelblauen Präparat tatsächlich einen großen Überschuß von metallischem Calcium (2.4 %) nachweisen konnte.

Der einzige Unterschied, der sich zwischen dem natürlichen und dem künstlichen blauen Steinsalz zeigt und der noch der Aufklärung harret, ist sein Verhalten beim Erhitzen⁴. Das natür-

¹ F. CORNU, l. c. p. 41.

² W. HERMANN, Über die Einwirkung oxydierender und reduzierender Gase auf die Färbung einiger Minerale. Zeitschr. f. anorg. Chemie. 60. 1908. p. 389.

³ L. WÖHLER, Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide. Zeitschr. f. anorg. Chemie. 47. 1905. p. 364.

⁴ F. CORNU, l. c. p. 40 ff.

liche blaue Steinsalz wird beim Erhitzen zuerst violett, nach den übereinstimmenden Angaben aller Beobachter, sodann farblos.

Die Erhitzungsfärbungen künstlicher Präparate sind etwas andere; so beobachtete GIESEL beim Erhitzen gelber Salze einen Übergang der Färbung durch Rosa in Blauviolett, schließlich in ein Blau, dem des natürlichen Blausalzes gleich. Bei weiterem Erhitzen wurde wieder eine Gelbfärbung gefunden. FOCKE gibt die Farbenfolge: braun, rötlich, blau, purpurviolett, beim Abkühlen wieder blau an. Ich fand bei mehrmaliger Wiederholung der Versuche an den von mir dargestellten Präparaten folgende Farbenfolge: 1. purpur, 2. violett, 3. farblos.

Beim Abschrecken in kaltem Wasser kehrt bei den künstlichen Präparaten die ursprüngliche Farbe zurück, das durch Erhitzen violett gewordene natürliche Blausalz behält beim Einwerfen in kaltes Wasser seine violette Farbe.

Die Erklärung dieser Unterschiede bedarf noch der Deutung, die wohl nicht lange ausstehen wird, wenn hierüber spezielle Untersuchungen vorliegen werden.

Bei der Besprechung der genetisch hochwichtigen Mikrostruktur¹ des blauen Steinsalzes vergißt Herr PRINZ anzuführen, daß diese Beobachtung zuerst durch WITTEJEN und PRECHT² gemacht worden sind, die richtige Deutung der Erscheinung von FOCKE und BRUCKMOSER gegeben³ wurde.

Die von PRINZ (p. 79) erwähnte Doppelbrechung habe ich⁴ bereits beobachtet, doch war an meinen Stücken die Doppelbrechung der farbigen Lamellen nur vermittels des empfindlichen Gipsblättchens zu erkennen, während Herr PRINZ viel stärker doppelbrechende Stücke vorlagen.

Auch ich hob schon hervor, wie dies Herr PRINZ tut, daß sich an den natürlichen doppelbrechenden Blausalzstücken niemals Piezodichroismus konstatieren läßt.

Die Annahme von PRINZ, daß die Färbung während des Kristallisationsprozesses stattgefunden habe, ist in Anbetracht des fast vollkommen sicheren Nachweises, daß die Färbung durch freies Alkalimetall bedingt ist, unannehmbar, abgesehen davon, daß die Einlagerung des Farbstoffes nach den doppelbrechenden Gleitlamellen nach (110) entschieden für eine sekundäre Färbung spricht, worauf ich zuerst hingewiesen habe.

Ich sehe mich hier genötigt, noch einige weitere Beob-

¹ nämlich der Einlagerung des Farbstoffes // der Gleitfläche (110).

² WITTEJEN und PRECHT, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883. p. 1454.

³ Ein Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes. Min.-petr. Mitt.

25. p. 43—60.

⁴ l. c. p. 52.

achtungen bekanntzugeben, die ich auf meiner speziell dem Studium des geologischen Vorkommens des blauen Steinsalzes gewidmeten Studienreise in das Staßfurter Revier und in die Gegend von Nordhausen im Sommer 1908 gemacht habe. Ich untersuchte auf längeren Grubenbefahrungen unter der liebenswürdigen Leitung von Herrn Dr. RIEMANN folgende Vorkommen: Neustaßfurt-Agatheschacht, Berlepschschacht-Staßfurt, Schacht III des anhaltischen Fiskus, den gewerkschaftlichen Ludwig II.-Schacht und den Schacht des königlich preußischen Kalisalzwerkes Bleicherode bei Nordhausen.

Auf Grund meiner Wahrnehmungen muß ich in vollständiger Übereinstimmung mit EVERDING hervorheben, daß das blaue Steinsalz der primären Salzablagerung völlig fremd ist. Es tritt stets in gangförmigen Vorkommen, die das primäre Steinsalzlager durchsetzen, auf. Diese Salzgänge, zu den „posthumeren Bildungen“ EVERDING's¹ gehörig, bestehen bald aus grobkörnigem Sylvin, bald aus ebenso struiertem Steinsalz, manchmal aus einem Gemenge beider Minerale (Hartsalz) und halten keinen bestimmten Horizont im Salzlager ein. Die grobkörnigen Steinsalz- und Sylvingangausfüllungen sind selbst stets farblos.

In den beschriebenen jungen, Sylvin und Steinsalz führenden Spalten finden sich einschlußartig schwimmend stellenweise große Steinsalzindividuen vom Aussehen parallelepipedischer Spaltstücke, an denen man in manchen Fällen die stets nur partielle Blaufärbung bemerkt.

Ich konnte in allen von mir besuchten Kalisalzgruben blaues Steinsalz konstatieren, doch sind reichliche Vorkommen immerhin selten. Das beste Untersuchungsmaterial von fast schwarzer Farbe findet sich auf Schacht III des anhaltischen Fiskus.

Aus dem Vorkommen erhellt zunächst, daß das blaue Steinsalz älter ist als die übrige Füllmasse der Gänge. An vielen Stellen sind die das blaue Salz führenden Salzgänge stark verdrückt und verquetscht, so daß ihre Gangnatur oft nur schwer zu erkennen ist, und gerade an diesen Stellen finden sich die Stücke mit der Mikrostruktur, den doppelbrechenden Gleitlamellen, denen // sich der Farbstoff eingelagert hat.

Neben der Mikrostruktur ist der gewöhnlichste Fall der Orientierung des Farbstoffes der Einlagerung // (100), die wir die Makrostruktur nennen könnten.

Diese Makrostruktur zeigenden Exemplare weisen häufig u. d. M. auch die Mikrostruktur auf.

¹ H. EVERDING, Zur Geologie der deutschen Zechsteinsalze in „Deutschlands Kalibergbau. Festschrift z. X. allgem. Bergmannstag in Eisenach.“ Berlin 1907. p. 53 f. — Vergl. auch L. LÖWE, Über sekundäre Mineralbildung auf Kalisalzlagern. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1903. p. 331.

Nur sehr selten finden sich Stücke, in denen der Farbstoff // allen sechs Flächen des Würfels schichtenförmig eingelagert ist. Viel häufiger finden wir eine Einlagerung parallel nur einer einzigen Würfelfläche, wie dies die Figur eines Salzindividuums zum Ausdruck bringt (Fig. 1). Diese Orientierung läßt sich unschwer durch eine Lockerung des Gefüges durch einseitigen Stoß oder Druck erklären, wie wir sie künstlich erregen, wenn wir etwa einen Hammerschlag auf ein Spaltstück ausführen.

Die starke Lockerung des Gefüges (die, wie ich vorausgreifend bemerke, das Eindringen der Radiumemanationen erleichtert) bedingt die dicken, breiten Streifen, die wir an solchen Stücken sehen.

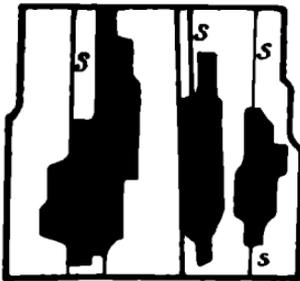


Fig. 1. Orientierung des Farbstoffes // einer (100) Fläche (Makrostruktur) S = verheilte Spaltrisse.

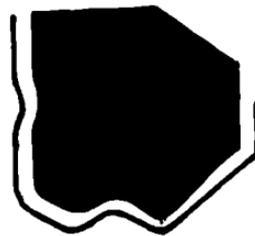


Fig. 2. Blaufärbung den Umrissen des randlich farblosen Individuums folgend.

Überdies bemerkt man oft deutlich ausgekeilte Spaltrisse an den Stücken und sieht, daß die Individuen auf der zu den farbigen Streifen normalen (100) Fläche eine feine Struktur von vorn nach rückwärts zeigen, wie man sie künstlich beim Pressen eines beliebigen Steinsalzspaltstückes im Schraubstock erhält.

An sehr vielen Stücken endlich beobachtet man ganz unregelmäßige gestaltete, scharf begrenzte blaue Körper, die nur bei der Beobachtung in der Grube die Orientierung // (100) noch erkennen lassen, nicht in den kleinen Stücken der Sammlungen.

Zusammenfassend bemerke ich, die Mikrostruktur entsteht bei mehr oder weniger allseitigem Gebirgsdruck, die Makrostruktur bei einseitigem Druck oder Stoß.

Noch eine Erscheinung muß hier besprochen werden, die sich ziemlich häufig vorfindet: man findet nicht selten abgerundete Individuen, die eine farblose Randzone besitzen (Fig. 2), der Farbstoff folgt streng den gerundeten Umrissen. Dieses Phänomen läßt sich, wenn man in Erwägung zieht, daß hier korrodierte Exemplare vorliegen, leicht durch einen Oxydationsprozeß er-

klären, den man auch künstlich nachmachen kann. Legt man ein Spaltstück blauen Steinsalzes in Wasser, so bemerkt man nach längerer Zeit ein Zurücktreten des Farbstoffes resp. Eintritt von Farblosigkeit in der obersten Schicht¹.

Einen deutlichen Hinweis auf das Agens, das die Färbung bewirkt hat, haben wir in der sehr wichtigen Entdeckung PRECOURS² vor uns, der nachgewiesen hat, daß in den Staßfurter Salzablagerungen Radiumemanationen eine große Rolle spielen.

Bereits STEDENTOPF³ hatte auf die Möglichkeit, daß Radium die Ausscheidung des freien Alkalimetalls im natürlichen blauen Steinsalz bewirkt hat, hingewiesen.

Als STEDENTOPF's Arbeit erschien, hielt ich diese Hypothese für bloße Spekulation. Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß die Ansicht des Physikers ganz begründet war!

Daß das Vorkommen des blauen Salzes an die Kluftausfüllungen gebunden ist, erklärt sich leicht dadurch, daß die Emanationen ihre Wirksamkeit hier unschwerer entwickeln können als im massigen Salz.

Noch auf eines möchte ich hier das Augenmerk lenken: Es war eine der letzten Ideen des unsterblichen BERTHELOT⁴, daß die Färbung des Amethysts und der Fluorite durch radioaktive Strahlung im Erdinnern zustande gekommen sei.

Ich glaube, daß dieser geniale Ausblick sich noch verallgemeinern läßt; es ist doch merkwürdig, daß blaue und violette Färbungen im Mineralreich auf die Vorkommen ganz bestimmter Lagerstätten beschränkt sind: Fluorit, Amethyst, blaugrüner Baryt, blauer Cölestin, violetter Calcit (z. B. Joplin) kommen auf Erzgängen vor. Der am tiefsten violett gefärbte Fluorit, der sogen. Stinkflußpat, findet sich sogar stets mit Uranmineralen vergesellschaftet. Pleochroitischer blaugrüner Baryt tritt als junger Thermalabsatz neben violetter Fluorit in der radioaktiven Therme von Teplitz auf.

Schön violetter Aragonit ist als Mandelmineral in Basalten häufig angetroffen worden.

¹ Vergl. FR. FOCKE und J. BRUCKMOSER, l. c. p. 59.

² PRECOURS, Studien über radioaktive Stoffe in den Salzbergwerken und über den Zusammenhang von Erdwärme und Radiumwärme (Vortrag). Bericht über den IV. deutschen Kalitag in Nordhausen (9.—10. Mai 1908) Zeitschr. f. anorg. Chemie. 21. 1908. p. 1651 ff.

³ l. c.

⁴ BERTHELOT: Synthèse du Quartz améthyste: recherches sur la structure naturelle ou artificielle de quelques pierres précieuses sous les influences radioactives. Compt. rend. 143. (1906.) p. 477—488.

Vergl. auch die hochwichtigen Untersuchungen von C. DOELTER, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Math.-nat. Kl. 117. Abt. I. Juni 1908.

In den Pegmatitgängen der granitischen Gesteine und auf den verwandten Zinnerzlagern findet sich bunter, oft violetter Fluorapatit (Elba, Ehrenfriedersdorf), sehr dunkle Fluorite, bisweilen violetter Topas. Auch der violette, durchsichtige Spodumen (Kunzit) aus Nordamerika gehört dieser Paragenese an.

Von den deutschen Salzlagerstätten sind neben blauem Steinsalz noch folgende blau oder violett gefärbte Salze nachgewiesen worden: Anhydrit, Kainit, Schönit, Langbeinit.

Bei den meisten Mineralen (z. B. Fluorit) dürfte wie beim Steinsalz die Färbung durch Ausscheidung eines Konstituenten der Verbindung bedingt sein, seltener durch die Ausscheidung eines fremden beigemengten Stoffes (Amethyst).

Die Arbeit von PRINZ zwingt mich, schon jetzt mit meinen Beobachtungen und Ansichten an die Öffentlichkeit zu treten, obwohl ich früher die Absicht hatte, sie erst in der vom „Verbande für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten“ (dem ich anzugehören die Ehre habe) subventionierten Arbeit „Über die Farbe der Kalisalze“ bekanntzugeben.

Dem geschätzten Verbande spreche ich bereits hier meinen innigsten Dank für die mir in liberaler Weise gewährte Subvention aus.

Nachtrag während der Korrektur.

Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. DOELTER wird gelblicher Baryt durch Radium blau gefärbt. Außerdem teilte mir Herr Prof. DOELTER liebenswürdigerweise mit, daß er bezüglich der Färbung von Fluorit und anderen Mineralen eine ähnliche Ansicht in seiner am 10. Dez. 1908 der Wiener Akademie der Wissenschaften vorgelegten Mitteilung ausgesprochen hat.