

S mn **138**-12

Doelter C.



Das blaue Steinsalz

Von

Cornelio Doelter

Wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wiss. in Wien

(Mit 9 Textfiguren)

Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung I, 138. Band, 3. und 4. Heft, 1929

Wien 1929

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Das blaue Steinsalz

Von

Cornelio Doelter

Wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wiss. in Wien

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)



Die Frage nach der Natur des blauen Farbstoffes im Steinsalz ist bis heute noch ungelöst. Vor etwa zwanzig Jahren schien sie durch eine Arbeit H. Siedentopfs bereits beantwortet zu sein, als dieser Forscher zwischen dem künstlich mit Natriumdampf gefärbten und dem natürlichen im Ultramikroskop Ähnlichkeiten fand.

Seither ist eine große Zahl von Arbeiten über dieses Problem erschienen, welche vielfach dieser Ansicht widersprachen und nur wenige vertraten die von H. Siedentopf aufgestellte Natriumhypothese. Namentlich durch die Arbeiten von G. Spezia,¹ dann T. E. Phipps und W. R. Brode,² ferner durch meine eigenen Versuche³ wurden Tatsachen zutage gefördert, welche die Ansicht von H. Siedentopf unwahrscheinlich erscheinen ließen. Bisher ist aber auch keine andere befriedigende Erklärungsweise gefunden worden; da diese Siedentopfsche Erklärung sehr einfach ist, so wurde sie anfangs allgemein widerspruchlos angenommen, was den Nachteil brachte, daß die Forschungen einseitig auf dem Wege fortschritten, diese Hypothese zu stützen, statt neue Wege zu suchen.

Es ist ein großes Verdienst von G. Spezia, nachgewiesen zu haben, daß eine Identität der beiden Salzarten, künstlich gefärbtes und natürliches blaues, nicht existiert, da bei letzterem die alkalische Reaktion fehlt. Im übrigen haben vor kurzem T. E. Phipps und W. R. Brode bei ihren eingehenden Forschungen nachgewiesen, daß eine Identität der beiden Farbstoffe nicht vorhanden ist, so daß es sich wohl erübrigt, auf diesen Gegenstand einzugehen.

Ich habe in zwei Mitteilungen, welche im Anzeiger 1928 der Akademie veröffentlicht sind, auf einige Unterschiede zwischen Blausalz und dem künstlich gefärbten hingewiesen.

Ebenso habe ich auf die Unterschiede zwischen natürlichem Salz und dem durch Radium bestrahlten und auf diese Weise

¹ G. Spezia, Zentr. Bl. Min. usw., 1909, 396.

² T. E. Phipps und W. R. Brode, Journ. Phys. Chem., 30, 507 (1926).

³ C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden, 1910.

Derselbe, Die Farben der Mineralien, Braunschweig, 1915.

» Die »Mineralchemie«, IV. Abt., 2, 1105 (1928).

gefärbten aufmerksam gemacht; ich komme unten auf die Unterscheidungsmerkmale zurück.

In der jetzigen Mitteilung will ich mich vorwiegend mit der Verteilung des Farbstoffes im natürlichen Salz beschäftigen.

Mit dieser Verteilung haben sich bereits früher eine Anzahl von Forschern beschäftigt.

Eingehende und genaue Beobachtungen über die Verteilung des Farbstoffes wurden von Fr. Focke und J. Bruckmoser¹ ausgeführt. Sie sind sehr beachtenswert, da sie an vielen Exemplaren stattfanden; leider scheinen ihre Resultate von späteren Autoren nicht erwähnt worden zu sein. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen geben Fr. Focke und J. Bruckmoser an, daß im allgemeinen keine regelmäßige Verteilung stattfindet; sie beschreiben jedoch einige Fälle, wo der Farbstoff parallel den Hexaederflächen und auch (wenn zwar selten) parallel den Dodekaederflächen verteilt sind.

Sehr häufig sind die blauen Partien als Bläschen ausgebildet; dabei machten die genannten die interessante Beobachtung, daß außer den blauen Flecken milchige Teilchen auftreten, welche aber niemals mit den blauen Partien zusammenfallen; es wird hervorgehoben, daß sie allen Krümmungen der blauen Partien folgen, aber immer von ihnen durch eine farblose Schicht getrennt sind.

Es wurde ein derartiger milchiger Teil zerschlagen und es zeigte ein Hohlraum eine Flüssigkeit, welche auf der früheren, glatten, glänzenden Fläche eine matte Stelle hervorrief. Die Flüssigkeit war stark riechend; leider wurde sie nicht chemisch untersucht. Auch Hohlräume mit Libellen finden sich. In der Flüssigkeit wurde dann ein doppelbrechender, starrer Körper gefunden, welcher sich wie die milchigen Partien verhält; im auffallenden Licht bläulich, im durchfallenden schwach bräunlich.

Fr. Focke beschreibt auch die blauen Partien, welche parallel den Diagonalen des Hexaeders verteilt sind. Es wurde von J. Bruckmoser auch die Möglichkeit erwogen, ob die Verteilung des Farbstoffes nach den Hexaederdiagonalen für ein nachträgliches Eindringen des Farbstoffes spricht.

Im allgemeinen haben aber die Autoren die unregelmäßige Verteilung in vielen Fällen anerkannt.

F. Cornu² beschäftigte sich mit der an einzelnen Steinsalzstücken beobachteten regelmäßigen Verteilung des Farbstoffes, wie sie eben erwähnt wurde; er konstatierte, daß solche Stücke Doppelbrechung aufwiesen.

K. Przibram³ führte einzelne Fälle an, in welchen sich der Farbstoff auf Spalt- und Gleitflächen verteilt findet.

Nach meinen eigenen Beobachtungen ist der Farbstoff in vielen Fällen ganz unregelmäßig verteilt. In seltenen Fällen kann man die

¹ Tscherm. Min. Mitt., 25, 55 (1906).

² F. Cornu, Centralbl., 1910, 328.

³ Przibram, Diese Sitz. Ber., 36, 686 (1928).

regelmäßige Verteilung nach den Spaltflächen oder aber nach den Würfeldiagonalen beobachten.

Zu viel Gewicht für die Beurteilung der Frage nach der Natur des Farbstoffes kann man dem Vorkommen von blauen Linien, parallel den Hexaederflächen oder den Diagonalen, nicht beimessen.

Es könnte dies für eine spätere Entstehung des Farbstoffes sprechen; das würde z. B. zutreffen, wenn nachträglich die den Farbstoff enthaltende Flüssigkeit in den Kristall auf Spalt- und Gleitflächen eingedrungen wäre.

Nur ist, wenn man dies annimmt, nicht ganz klar, wie die blauen Flecken, welche nicht nach diesen Richtungen orientiert sind, entstanden sind. Diese können kaum nachträglich entstanden sein.

Verteilung des Farbstoffes.

Eine Frage ergibt sich daher, die bisher noch wenig in Erwägung gezogen wurde, nämlich die, ob der Farbstoff schon bei der Entstehung des Steinsalzes vorhanden war oder ob die Färbung eine nachträgliche ist.

Die Farbe kann entstanden sein durch Strahlungen, welche nachträglich eine Färbung an weißem Steinsalz hervorgebracht haben, oder aber der Farbstoff war schon bei der Entstehung, beziehungsweise beim Absatz der Steinsalzkristalle vorhanden.

Wie erwähnt, kann es aber nicht ausgeschlossen werden, daß der Farbstoff auch nachträglich in Spaltflächen und Gleitflächen eingepreßt wurde oder eingedrungen ist. Man kann allgemein keine der Möglichkeiten ausschließen. Die nicht seltenen Schichtkristalle deuten in Analogie mit vielen anderen Schichtkristallen auf Gegenwart des Farbstoffes in der Lösung beim Kristallabsatz, ebenso das Vorkommen im Innern der Kristalle.

Man wird daher aus der Art der Verteilung des blauen Färbemittels mehr auf ein ursprünglich vorhandenes Pigment schließen; nur wenige Fälle weisen auch auf die Möglichkeit, daß der Farbstoff vielleicht zum Teil nachträglich eingedrungen ist.

Ich will hier einige Fälle besprechen, in welchen die eigentümliche Verteilung des blauen Farbstoffes nur für das Vorhandensein des Farbstoffes bei der Bildung des Steinsalzes spricht.

In Südfrankreich am Nordabhange der Pyrenäen kommt ein Steinsalzlager vor, nämlich bei Dax und St. Paudelon (siehe darüber in meiner »Mineralchemie«, Bd. IV, Heft 15).

Von hier sind Kristalle beschrieben worden, welche Würfel von farblosem Steinsalz darstellen, die einen kleinen Würfel einschließen, dessen Flächen dem des großen parallel orientiert sind.

Kann man hier die Farbe durch nachträgliche Veränderung des farblosen Steinsalzkristalls durch Strahlungen erklären?

Es liegt hier wahrscheinlich ein Schichtkristall vor, bei welchem zuerst eine an Pigment reiche Lösung vorhanden war, die aber plötzlich durch eine reine Natriumchloridlösung verdrängt wurde, die kein Pigment enthielt.

Wie ist nun die Entstehung des blau gefärbten Steinsalzwürfels zu erklären? Es ist schwer anzunehmen, daß etwa Radiumstrahlen den inneren Würfel blau färbten, während die Hülle farblos blieb. Die einfachste Erklärung ist die, daß der innere, ältere Würfel aus einer Lösung entstand, welche ein Pigment enthielt; die äußeren Teile entstanden später aus einer pigmentfreien Lösung, möglicherweise trat in dem Salzabsatz nach der Entstehung des blauen inneren Würfels eine kurze zeitliche Pause ein, nach welcher sich wieder der Absatz des Salzes fortsetzte.

Will man Strahlungen bei der Blaufärbung heranziehen, so müßte man annehmen, daß auch bei dieser Bestrahlung nur dann Blaufärbung eintrat, wenn eine Beimengung vorhanden war.

Das folgende Stück stammt aus der Sammlung des Naturhistorischen Museums (A. a 221); es ist von Aussee. Ein farbloser

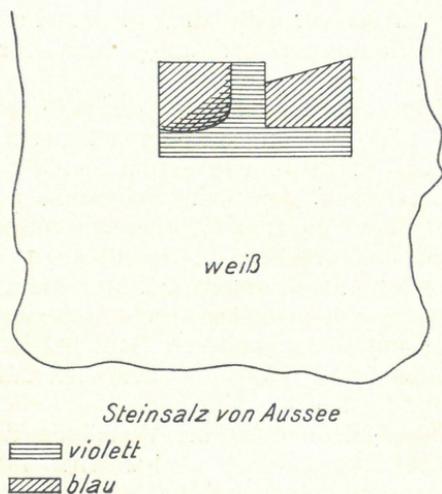


Fig. 1.

Würfel umschließt im Innern einen teilweise violetten, teilweise blauen Würfel, der aber nicht ganz regelmäßig ausgebildet ist (Fig. 1). Ich glaube, daß hier dieselbe Erklärung wie oben gegeben ist; der Unterschied zwischen blau und violett ist wahrscheinlich durch verschiedene Konzentrationen des färbenden Pigments verursacht, so daß etwa im blauen Teil mehr vom Pigment enthalten ist, als im violetten.

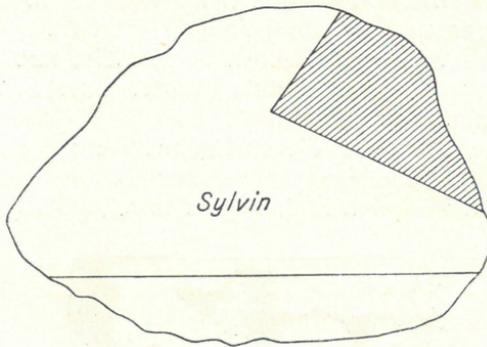
Allerdings ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß im violetten Teil ein zweites färbendes Pigment vorhanden sein konnte. Ich halte dies aber für unwahrscheinlich.

Das nächste Bild (Fig. 2) zeigt einen nicht ganz regelmäßig begrenzten Sylvin, welcher einen dunkelblau gefärbten, nur zum Teil durch ebene Würfelflächen begrenztes Stück Steinsalz umschließt; man kann dies entweder so erklären, daß man annimmt, das blaue Steinsalz ist später vom Sylvin umschlossen worden oder aus der

Lösung schied sich zuerst blaues Steinsalz aus, dann veränderte sich die Lösung zu einer chlorkaliumhaltigen. Will man auch hier Strahlungen herbeiziehen, so könnte man an vom Kaliumchlorid ausgehende Strahlen denken; sehr wahrscheinlich ist das nicht.

In einem weiteren Stück (H. 6. 131) aus Hallstatt zeigt sich im inneren ein blauer Würfel in einem äußeren weißen.

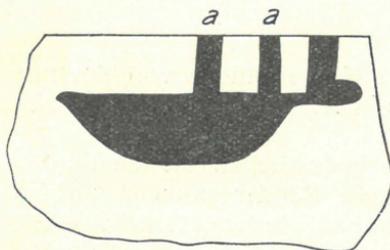
Ein Exemplar von Kačuz (6803) zeigt eine ähnliche Verteilung des blauen Salzes; der Fall ähnelt den früheren und ist kaum anders als durch eine Beimengung zu erklären.



Sylvin mit Steinsalz aus Kačuz

▨ blaues Steinsalz

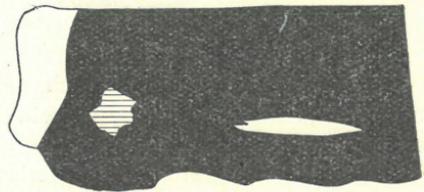
Fig. 2.



Steinsalz von Hallstatt

■ sattdunkelblau

Fig. 3.



Steinsalz aus Kačuz

▨ violett

■ dunkelblau

□ weiß

Fig. 4.

In einem weiteren Stück (A. 42) von Hallstatt haben wir im Innern eines nicht ganz oberflächlich begrenzten Würfels unregelmäßig verteiltes Blausalz; an einigen mit *a* bezeichneten Stellen scheint der pigmenthaltige Stoff auf Spaltflächen weiter vorgeschritten zu sein, aber nicht von außen nach innen, sondern umgekehrt von innen nach außen. Auch hier kann nur ein Pigment mitgewirkt haben (Fig. 3).

Ein Stück von Kačuz aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts ist fast in seiner ganzen Ausdehnung mehr oder

weniger blau gefärbt, zeigt aber größere violette oder farblose Flecken von ganz unregelmäßiger Form (Fig. 4).

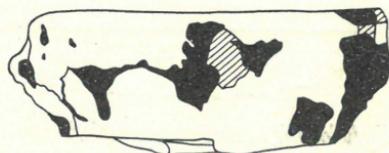
Ein weiteres Exemplar dieser Sammlung, ebenfalls von Kałusz, ist in seiner Ausdehnung zumeist farblos, zeigt jedoch einzelne blaue Flecken, von denen manche hexaedrischen Durchschnitt zeigen; die Farbe dieser Teile ist dunkelblau bis ganz hellblau.

Ein Stück von Neu-Staffurt ist im Innern dunkelblau, am Rand jedoch farblos.

Ein stark dunkelblaues Stück zeigt viele Flecken, hellblau bis farblos; die Umgrenzung ist unregelmäßig (Fig. 5).

Ein körniges Salz von Kałusz ist zumeist farblos, es enthält jedoch viele entweder ganz dunkle Würfel oder hellblaue Körner von ganz unregelmäßiger Gestalt.

Man könnte die Zahl dieser Beobachtungen noch erweitern, doch dürften die angegebenen Fälle zur Genüge nachweisen, daß der blaue Farbstoff in vielen Fällen ganz unregelmäßig verbreitet ist.



■ *sattdunkelblau*

▨ *blaßblau*

Fig. 5.

In Fig. 6 bis 9 sind noch einige kleinere Stücke von Staffurt abgebildet, welche die unregelmäßige Verteilung des Farbstoffes zeigen. (Aus meiner Privatsammlung.)

Bei allen hier besprochenen Steinsalzstücken ist die dunkle Färbung im Innern häufig, während die Ränder zumeist farblos sind; wenn die Färbung durch Bestrahlung hervorgebracht wäre, so müßte man eher annehmen, daß die Ränder, namentlich bei großen Exemplaren, blau gefärbt wären, während immer das Umgekehrte eintritt; dabei muß man auch bedenken, daß das natürliche Blausalz, im Gegensatz zu dem durch Bestrahlung gefärbten, gegen Sonnenlicht und besonders gegenüber den ultravioletten Strahlen äußerst widerstandsfähig ist, so daß man nicht annehmen kann, daß am Rande die blaue Färbung wieder verschwunden sei.

Nun gibt es aber auch Fälle, in welchen der Farbstoff mehr auf Spaltrissen und Gleitebenen verteilt ist; solche Fälle wurden bereits von Fr. Focke und J. Bruckmoser, dann von F. Cornu und vor kurzem von K. Przibram mitgeteilt. Hier zeigt sich der Farbstoff mehr regelmäßig nach den genannten Spalt- und Gleitebenen, entweder parallel den Hexaederflächen oder parallel den Rhombendodekaederflächen verteilt; es kommen sogar seltene Exem-

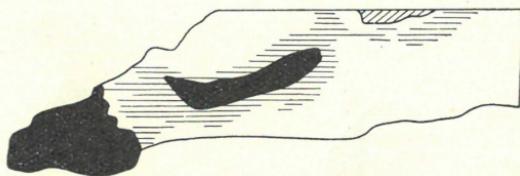
plare vor, bei welchen der Farbstoff nur nach diesen Ebenen vorkommt; ich muß aber hervorheben, daß dies ein ganz seltener Fall ist.

Häufiger trifft es zu, daß der Farbstoff sowohl nach den genannten Ebenen als auch im Innern des Kristalls vorkommt.

Man darf aber, ausgehend von solchen Fällen, nicht behaupten, daß diese Verteilung des Farbstoffes etwa die Regel wäre; im Gegenteil, sie ist selten und ich schätze, daß höchstens 10% der Exemplare derartige Regelmäßigkeit zeigt. Der allgemeine Fall ist der, daß das Steinsalz regellos blau gefärbt ist; es treten folgende Fälle ein:

1. Fast das ganze Stück ist blau gefärbt, meistens allerdings nicht gleichmäßig, sondern es zeigen sich neben dem dunkelblauen Pigment auch etwas hellere und violette Farben und auch weiße Flecken.

2. Eine weitere Art der Verteilung ist die nach Schichten, welche abwechselnd dunkelblau, hellblau oder farblos sind, wobei die Schichten gegeneinander meistens unregelmäßig begrenzt sind,



Steinsalz aus Staßfurt

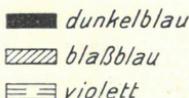


Fig. 6.

obwohl auch geradlinige Begrenzung wie bei Schichtkristallen nicht ganz selten ist.

3. Am häufigsten ist die Erscheinung, daß in einem zum größten Teil farblosen Steinsalzstück im Innern blaue oder violette Flecken rundlich oder oval begrenzt auftreten; dies ist eine sehr häufig vorkommende Erscheinung.

Der erste Fall ist seltener zu beobachten als der unter 2 genannte; der eben erwähnte Fall 3 ist der häufigste.

In vielen Fällen tritt statt der dunkelblauen oder hellblauen Farbe auch eine hellviolette bis dunkelviolette Farbe auf; es zeigen sich viele Übergänge zwischen blau und violett.

Vergleicht man das natürliche Blausalz mit dem durch Radiumstrahlen braun und gelb gefärbten, so findet man nirgends eine ähnliche Erscheinung wie bei dem natürlichen, etwa Streifung und Schichtung, Auftreten von Flecken über farblosen Stellen, sondern die Stücke sind (falls sie nicht sehr große Dimensionen zeigen) durchgehend gleichmäßig gefärbt; der Unterschied ist auffallend und ist wohl darin begründet, daß hier kein Pigment vorliegt.

Übrigens muß ich noch einen Umstand hervorheben, welcher wie mir scheint nicht genügend gewürdigt wurde. Blaues Steinsalz wird mit Radium bestrahlt ebenfalls gelbbraun.

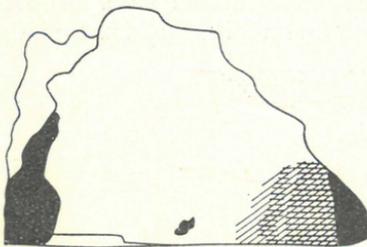
Bestandteile des Steinsalzes.

Wenn, was immerhin wahrscheinlich ist, ein Pigment an der Blaufärbung des Steinsalzes beteiligt ist, so tritt selbstverständlich die Frage nach der Natur desselben an uns heran.

Man hat, wie die Analysen der Steinsalzvorkommen beweisen, folgende Bestandteile in geringen Mengen gefunden:

Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Schwefelsäure. Diese sind in sehr vielen Analysen erhalten worden.

Eisen scheint selten, wenn auch nicht behauptet werden kann, daß es ganz im blauen Steinsalz fehlt.

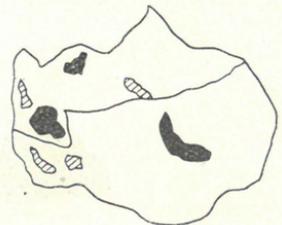


Steinsalz aus Staßfurt

■ *sattdunkelblau*

▨ *sattdunkelblau, dann heller, wolkig verlaufend.*

Fig. 7.



Steinsalz aus Staßfurt

■ *sattdunkelblau*

▨ *blau*

Fig. 8.

Ferner ist in manchem Steinsalz Helium gefunden worden. Endlich sind zu erwähnen: Rubidium, Lithium, Caesium, Brom, Jod, Kupfer.

Die Menge eines etwa vorhandenen Farbstoffes kann jedoch eine so geringe sein, daß sie durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar ist. Es müssen feinste mikrochemische Reaktionen angewandt werden.

F. Kreutz hatte als Färbemittel des blauen Salzes Eisen nachgewiesen; dagegen konnten Fr. Focke und J. Bruckmoser, entgegen dem Befunde von F. Kreutz, mit Ferrozyankalium keine Eisenreaktion finden; offenbar ist diese Reaktion nicht fein genug, um das Eisen nachzuweisen. Immerhin ist die Möglichkeit, daß Eisen vorhanden ist, nicht von der Hand zu weisen.

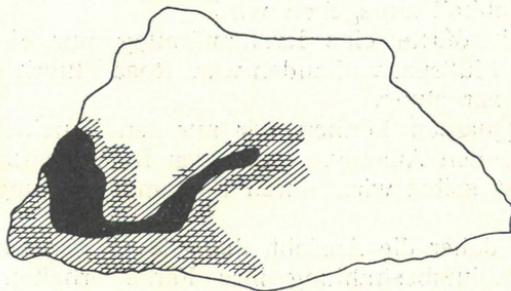
Sehr wichtig ist eine zufällige Entdeckung, welche Prof. E. Dittler kürzlich machte und mir freundlichst mitteilte. Er hatte ein manganhaltiges Silikat mit Kochsalz zusammengeschmolzen und bemerkte dabei, daß das Kochsalz eine schöne violette Farbe angenommen hatte.

Nach Mitteilung von E. Dittler enthält das Silikat 1·17% MnO und wurde mit der fünffachen Menge von Natriumchlorid zusammengeschmolzen.

Dieser Versuch ist insofern wichtig, als es gelungen ist, eine in der Natur auftretende Farbe künstlich darzustellen; dabei ist die Möglichkeit, daß in der Natur Mangan vorhanden ist, jedenfalls nicht auszuschließen. Wichtig ist dabei ferner, daß die Menge des Mangans so gering war, daß sie durch die gewöhnlichen analytischen Methoden nicht nachweisbar war. Daß Mangan im Meerwasser vorhanden ist, ist bekannt und kann sich aus Lösungen derartiges violette Salz bilden.

Möglicherweise ist im blauen Salz doch auch Eisen vorhanden, wenn auch Fr. Focke und J. Bruckmoser mit den üblichen Reaktionen das Eisen nicht nachweisen konnten.

Die Menge des blauen Farbstoffes ist jedenfalls sehr gering, so daß es besonderer analytischer Methoden bedürfen wird, um ihn



Steinsalz aus Staßfurt

▨ dunkelblau, dann heller, wolkig-verlaufend.

Fig. 9.

aufzufinden. P. Gaubert hat schon vor langer Zeit nachgewiesen, daß zur Färbung eines Kristalles nur ganz minimale Mengen notwendig sind.

Eine besondere Schwierigkeit macht die Frage nach der Entstehung der Farbe durch organische Substanz, welche in früheren Zeiten allgemein angenommen wurde. Organische Substanz ist im Steinsalz ja vorhanden, was allerdings nicht beweist, daß sie das Steinsalz blau färbt; größere Mengen von bituminöser Substanz färben das Steinsalz gelb und braun.

Das Verschwinden der Blaufärbung beim Erhitzen (siehe darüber meine Versuche) läßt auf organische Substanz schließen; aber ein ausschlaggebender Beweis liegt nicht vor, so daß die Frage offen bleibt.

Die Ansicht, daß Natrium das Färbemittel sei, ist zwar nicht ganz von der Hand zu weisen, sie ist aber eher unwahrscheinlich; vor allem spricht dagegen die fehlende, alkalische Reaktion, welche doch auch bei kleinen Mengen auftreten müßte. Ich glaube, daß durch die sorgfältigen Untersuchungen von G. Spezia, dann in der

letzten Zeit von T. E. Phipps und W. R. Brode es nicht gut möglich ist, Natrium als färbenden Gemengteil anzunehmen.

Blausalz und durch Radiumstrahlung gefärbtes Salz.

Es drängt sich hier die Frage auf, welche Gründe überhaupt für eine Farbenerzeugung durch Radiumstrahlen sprechen. Unter den vielen allochromatischen Mineralien, gibt es nur wenige, bei welchen eine sogenannte Radiumfärbung sichergestellt ist; es sind dies Rauchtocas, Saphir, Hyazinth, Baryt, Coelestin, Topas und Fluorit nur teilweise.

Der Kunzit, der oft als Beispiel angeführt wird, dürfte nicht durch Radiumstrahlen seine Farbe erhalten haben, da er durch diese Strahlung grün, beziehungsweise bläulichgrün wird. Ob der gelbgrüne Hiddenit, welcher wie Kunzit ebenfalls eine Spodumenvarietät ist, durch Radiumstrahlung seine Farbe erhielt, ist unsicher, wenn auch die Möglichkeit zugegeben wird.

Bei Fluorit dürfte eine Radiumfärbung nur eintreten, wenn ein Pigment im Flußspat vorhanden war. Rosa Fluorit entsteht nicht durch Radiumbestrahlung.

Bei den Quarzen können wir nur den Rauchtocas auf diese Weise erhalten, den Amethyst oder den Rosenquarz erhalten wir nicht; Amethyst selbst wird durch Radiumbestrahlung braun wie Rauchquarz.

Man darf daher die Ansicht, daß alle allochromatischen Mineralien durch Radiumbestrahlung ihre Farbe erhalten haben, nicht aufrechterhalten; im Gegenteil, die Zahl solcher Mineralien ist nicht groß. Bei Steinsalz liegt eigentlich kein Grund vor, an Radiumstrahlung zu denken; die durch Radiumbestrahlung erhaltene Farbe ist grundverschieden. Daß in einzelnen Salzbergwerken radiumhaltige Luft vorhanden ist, wie ja auch in Bergwerken, welche nicht auf Steinsalz betrieben werden, ist kein genügender Grund.

Sollten es dennoch Radiumstrahlen sein, welche an der Verfärbung mitwirken, so müßte dabei eine zweite Bedingung erfüllt sein, nämlich das Vorhandensein einer Beimengung im Steinsalz. Leider können wir uns über die Natur derselben bisher keine Vorstellung machen.

E. Jahoda¹ hat gezeigt, wie Zusätze die Phosphoreszenz und Fluoreszenz beeinflussen; er macht auf den Einfluß der Beimengungen aufmerksam. Möglicherweise ist dies auch bei der Verfärbung wichtig; man müßte Natriumchloridkristalle, mit verschiedenen in der Natur möglichen Stoffen zu färben suchen, und die erhaltenen gefärbten Stücke mit den natürlichen vergleichen; auch Bestrahlung dieser gefärbten Steinsalze kann wichtig sein.

Immerhin ist die analytische Methode beweiskräftiger.

¹ E. Jahoda. Diese Sitzungsber. 133, 675 (1926).

Zusammenfassung.

Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß die Farbe des blauen Steinsalzes durch Radiumstrahlen hervorgebracht worden ist, so ist doch diese Hypothese unwahrscheinlich und es ist viel naheliegender und dem heutigen Stande unserer Kenntnisse entsprechender, ein Pigment, welches bereits bei der Bildung vorhanden war, anzunehmen.

Die Natur desselben ist allerdings unbekannt; vielleicht sind es Beimengungen von Eisen, Mangan. Auch organische Substanz oder Schwefel ist nicht ausgeschlossen.

Alleinige Einwirkung von Radiumstrahlen ist deshalb unwahrscheinlich, weil diese Strahlen niemals direkt blaue Färbung ergeben und weil übrigens sich das Blausalz von dem durch Radiumfärbung erhaltenen in vielen Punkten ganz wesentlich unterscheidet; ich verweise auf meine früheren Arbeiten im Anzeiger der Akademie 1928, sowie auf meine Ausführungen im Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 2, 1195 und ff.

Die durch K. Prziham und Mitarbeiter erzielten Blaufärbungen durch Erhitzung auf 200° sind in der Natur nicht anwendbar, da eine solche Temperatur erst in einer so bedeutenden Tiefe eintreten kann, welche bei Steinsalzlagern nicht erreicht wird. Auch müßte dann eine vollständige und nicht eine nur stellenweise Färbung eingetreten sein; bezüglich der Pressung verweise ich auf das in der »Mineralchemie«, l. c. Gesagte.

Immerhin wäre es denkbar, daß bei Gegenwart von Beimengungen, also eines Pigments, Strahlungen (sei es Radiumstrahlen oder Kalistralen) eine Blaufärbung erzeugen könnten. Jedenfalls ist eine Beimengung zur Blaufärbung unerlässlich.

Man hat zwar eingewendet, daß im blauen Steinsalz, nicht wie im künstlich durch Natriumdampf gefärbten, ein Überschuß von Natrium vorhanden zu sein braucht, daher eine Reaktion nicht einzutreten brauche, wenn das Natrium und Chlor nur im Kristallgitter vorhanden ist und sich beim Auflösen wieder vereinigt. Die alkalische Reaktion, welche man in manchen Fällen bei durch Radium gefärbten nachweisen kann, wie auch bei durch Kathodenstrahlen gefärbten, zeigt aber, daß doch ein wenn auch sehr geringer Überschuß vorhanden ist, daher sich die derartig gefärbten Steinsalz-exemplare doch von dem natürlichen Steinsalz unterscheiden.

Jedenfalls müßte doch das auf Spaltflächen und Gleitflächen befindliche Natrium, denn in manchen Fällen tritt der Farbstoff, wie wir gesehen haben, dort auf, eine alkalische Reaktion hervorrufen.

Ich verweise im übrigen auf die zahlreichen Unterschiede zwischen dem künstlich gefärbten Natriumchlorid und dem durch Radiumstrahlen verfärbten einerseits und dem natürlichen Blausalz andererseits, welche es nicht wahrscheinlich machen, die sonst wegen ihrer Einfachheit sehr plausible Erklärung von H. Siedentopf anzunehmen.

Es ist auch die Hypothese gemacht worden, daß die Färbung durch Chlor verursacht sei.

Es wäre ja möglich, daß die gelbe Färbung des Steinsalzes durch Radiumbestrahlung dem Chlor zu verdanken ist; dies ist jedoch ebenso wie die Natriumannahme hypothetisch.

Eine Entstehung der blauen Farbe durch Radiumstrahlen allein halte ich auch heute, ebenso wie vor zwanzig Jahren, nicht für wahrscheinlich; zur Färbung ist ein Pigment notwendig, sei es, daß dieses allein färbt, oder daß hiezu Strahleneinwirkung notwendig ist, was sich gegenwärtig noch nicht entscheiden läßt.

Es sind weitere, und zwar mikrochemische Studien und synthetische Färbungsversuche mit verschiedenen als Färbemittel vermuteten Stoffen, wie Mangan, Eisen und anderen Metallen, notwendig, wobei auch zu erproben ist, ob bei Zusatz solcher Stoffe eine andere Farbe durch Radiumstrahlen als die gelbe erzeugt wird. Auch auf die Kalistrahlen sei hingewiesen.

Radiumstrahlen bringen meiner Ansicht nach allein, ohne Pigment, nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft keine blaue Färbung hervor, wenigstens nicht unter solchen Bedingungen, welche in der Natur denkbar sind; die Herstellung der blauen Farbe kann sehr interessant sein vom physikalischen Standpunkte, wenn die Methode jedoch, durch welche sie erzeugt wurde, in der Natur ausgeschlossen ist, kann sie nicht auf die natürlichen Vorkommen angewandt werden.¹

¹ Siehe das Radium und die Farben, Dresden 1910.