

24. — F. KREUTZ. O przyczynach błękitnego zabarwienia soli kuchennej.
(Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes).

Die Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes war bereits Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen. Die älteren Annahmen, dass ein Gehalt einer Sauerstoffverbindung von *Co*, *Cu*, oder *Mn* die Färbung des blauen Steinsalzes bedinge, mussten aufgegeben werden, da in sehr vielen Proben des blauen Steinsalzes keine Spur davon nachgewiesen werden konnte. Hierauf wurden namentlich Natriumsubchlorid, ein Sulfid, dann Schwefel, sowie ein Kohlenwasserstoff als färbende Körper des blauen Steinsalzes angenommen. Als Ergebnis der Untersuchungen des blauen Steinsalzes aus dem Egelstassfurter Kalisalzlager durch Wittjen u. Precht (Ber. d. ch. Ges. 16, p. 1454) sowie der Untersuchung im mathematisch-physikalischen Institute zu Marburg (s. Ochsenius: N. J. f. Min. 1886 I. 177. u. Z. f. Kryst. 1887. 317) herrscht derzeit die Ansicht, dass die Färbung dieses Salzes „nicht an einen Stoff gebunden ist, sondern nur durch eine optische Erscheinung hervorgerufen wird“.

Das Untersuchungsmaterial, über welches der Verfasser verfügte, bestand aus Stufen des blauen Steinsalzes aus Strassburg, Hallein, Hallstadt, Wieliczka (hellblau, fasrig), Bochnia (farbloses Spaltstück mit einem grossen, wolkenartigen, tiefblauen Fleck) und vorzüglich aus einer grösseren Anzahl Stufen von Kalusz. Unter den letzteren waren dunkel berliner- und lasurblaue, lichtblau oft auch ganz oder stellenweise violett, lilla, lewendelblau, grünlich, röthlich oder gelblich durchsichtige Stücke, sowie violette oft mit einem starken Stich ins Purpur- od. Scharlach spielende, vom starken, dem halbmetallischen aehnlichen Glanze, doch klar, rein blau oder grünlich auch bräunlich durchsichtig.

Wenn eine möglichst gesättigte dekantierte Lösung tiefblauen Steinsalzes in Alkohol verdunstet, so bilden sich ausser Würfeln von Chlornatrium, monokline, schwach polarisierende, tafelartige Kryställchen von Chlornatriumhydrat, sehr

ähnlich den Kryställchen, welche beim Verdunsten einer sehr feinen Schicht ungesättigter Lösung von Natriumcarbonat entstehen. Die stärker in die Länge gezogenen sind häufig am Ende dachförmig begrenzt, andere haben oft rhombische oder rhomboidische Umrisse, an denen man manchmal schmale Säulen- und Pyramidenflächen unterscheiden kann. Die vordere Pyramiden-Polkante ist gegen die Verticalachse unter $57-58^{\circ}$ geneigt. Sehr bald werden sie entweder von einigen sich aus ihnen herausbildenden Würfeln aufgezehrt oder zerfallen in ein Aggregat von Würfelchen und strahligen Wachstumsformen von *NaCl* mit dazwischen liegenden Partien von feinem blauen Staub. Oft scheint es, als ob an ihrer Stelle nur dieser Staub zurückgeblieben wäre; sie sehen dann sowohl im auffallenden, wie auch im durchgehenden Lichte sehr schön lasurblau aus.

Stücke von blauem Steinsalz mittelst Ethylen unter 100° C. abgekühlt, änderten ihre Färbung nicht. Beim Erwärmen in der Oxydationsflamme werden manche kurz vor dem Verschwinden der Färbung violett, wobei der rothe Ton mit der Erwärmung immer deutlicher hervortritt. Nach Wittjen u. Precht (l. c.) verschwindet die Färbung allmählich schon bei einer zwischen 120 u. 280° C. liegenden Temperatur. Der Verfasser erhitzte im Probegläschen dünne Lamellen vom blauen Steinsalze im Paraffin bis gegen 400° C., wobei das Paraffin zum grossen Theil verdunstet war; das Steinsalz war aber nicht entfärbt. Wird es im Wasserstoff noch stärker erhitzt, so verliert es seine Farbe. Diese Dauerhaftigkeit der Färbung in so verschiedenen Temperaturen bei Verhinderung oder Erschwerung der Oxydationsmöglichkeit, hingegen das Verschwinden derselben oft schon beim schwachen Erwärmen in der Oxydationsflamme und das Verbleichen der Färbung im Ozon, scheinen schon das Vorhandensein eines färbenden, oxydations-fähigen Stoffes im blauen Steinsalz zu beweisen.

Die Prüfung vieler Stufen vom blauen Steinsalz auf S, H_2SO_4 und Sulfide gab ein negatives Resultat. Chlornatrium, durch in dessen Schmelze hineingeworfene Schwefel-

stückchen undeutlich violett gefärbt, zeigte beim Erwärmen in der Flamme kein dem natürlich gefärbten ähnliches Verhalten. Stücke von durch Erwärmung entfärbtem, ursprünglich blauem Steinsalz, sowie von farblosem Krystalsalz färbten sich nicht beim Erhitzen mit S , SH_2 , CS_2 , nur fanden sich in ihnen hernach hin und wieder winzige schwarze Flecken vor. Schwefel bedingt demnach nicht die Färbung des blauen Steinsalzes, obgleich er wol in manchen Stücken desselben vorhanden sein kann.

Dass die Färbung des blauen Steinsalzes nicht durch eine Beimischung von Natriumsubchlorid verursacht wird, beweist am besten der Umstand, dass sehr fein gemahlene blaues Steinsalz wochenlang in Alkohol, wie auch in gesättigter wässriger Salzlösung, sogar in concentrirter Salzsäure gehalten seine smaltblaue Färbung nicht verliert.

Obgleich Kohlenwasserstoffe im Steinsalz sehr häufig nachzuweisen sind, und ihnen im vorhinein eine Rolle bei der Färbung des Steinsalzes nicht abgesprochen werden kann, da das Erdöl gewöhnlich Metalloxyde gelöst führt und reducierend wirken konnte, so kann man den Kohlenwasserstoff selbst, nicht als den das Steinsalz blau-färbenden Körper ansehen, weil das durch Erhitzen in der Oxydationsflamme entfärbte blaue Steinsalz seine Farbe beim Erhitzen in der Reductionsatmosphäre des Natriumdampfes wieder erlangen kann.

Der Verfasser hat Stücke von, durch Erwärmung in der Flamme entfärbtem, blauem Steinsalz verschiedener Fundorte, sowie von weissem und farblos durchsichtigen Krystalsalz aus Wieliczka und Bochnia mit Natrium¹⁾ durch längere Zeit im Verbrennungsofen, meist in Wasserstoffatmosphäre erhitzt (nicht geschmolzen!); die so behandelten Steinsalzstücke erwiesen sich, nach sorgfältiger Reinigung von angesetzten NaO oft auch Na durch längeres Auswaschen im angesäuerten Wasser oder durch Abspalten der angegriffenen oberflächlichen Schichten,

1) In diesem liessen sich Spuren von Fe nachweisen.

rein lasurblau, pflaumenblau oder prächtig violett durch und durch gefärbt. Die im auffallenden Lichte pflaumenblau erscheinenden Stücke sind schön lasur oder grünlichblau oder violett durchsichtig. Dass Ihre Färbung nicht durch Na_2Cl bedingt ist, hat sich der Verfasser durch wochenlanges Liegenlassen ihres Pulvers in Alkohol, gesättigter Salzlösung, sowie in concentrirter ClH , wobei dasselbe seine Färbung nicht verliert, überzeugt. Erwärmt man die so gefärbten Stücke in der Flamme, so verlieren sie ihre Färbung; manche sehr leicht, andere erst bei starker, längerer, manchmal bis zum Anschmelzen gehender Erhitzung. Viele Stücke erlangen beim Erwärmen in der Flamme vor dem Verluste der Färbung einen stark röthlichen Stich, oder färben sich purpurroth. Unterbricht man da die Erwärmung, so werden sie nach dem Erkalten gelb und nach abermaligem Erwärmen wieder roth, dann violett. Ebenso verhalten sich Steinsalzstücke, welche nach dem (vielleicht zu langem) Erhitzen mit Natrium manchmal bräunlich, gelb oder farblos werden. Sie färben sich beim Erwärmen am besten durch ein Hin- und Herziehen durch die Flamme violett, lasur oder pflaumenblau. Wenn sie hiebei durch zu starkes Erhitzen endlich diese Färbung verlieren, so erlangen sie gewöhnlich dieselbe wieder, wenn man sie abermals, am besten in der Reductionsflamme, erwärmt. Kleine farblose Steinsalzkörner, gewöhnliches grobgestossenes Küchensalz mit Natrium gemengt, kann man vorsichtig im starken Probierröhrchen über der Flamme erhitzen, wobei sie sich oft schon nach einigen Minuten tief blau oder violett färben. (Im farblosen Sylvin durch Erhitzen mit Natrium eine Färbung hervorzurufen ist dem Verfasser nicht gelungen; durch Fe_2O_3 roth gefärbtes Sylvin wird dabei weiss oder milchig, indem das Fe_2O_3 an die Oberfläche der Körner ausgestossen wird und hier reducirt, eine schwarze Kruste bildet. Stücke von feinkörnigem rothen Sylvinaggregat werden dabei grosskörnig).

Wird die ganze Masse, welche sich beim langen Erhitzen von Steinsalz mit Natrium gebildet hat, ins Wasser gegeben, so hat die breiartige Masse eine bläuliche Färbung; durch Hinzugabe von ClH setzen sich oft daraus sehr kleine Mengen von

berlinerblauen feinen Flocken ab. Sie sind in verdünnter kalter Salzsäure unlöslich, in heisser Salzsäure lösen sie sich rasch auf, die Lösung wird olivengrün; auf Platinblech gelinde erhitzt, hinterlassen sie Eisenoxyd oder vielleicht nur vorwiegend Eisenoxyd. Der Verfasser hat denselben berlinerblauen Körper, doch bisher in zur vollständigen Analyse ungenügender Menge, auf einem anderen Wege, nämlich durch Erhitzung von $FeCO_3$, dann auch von Fe_2O_3 mit Natrium erhalten. Da endlich alle Versuche auf Eisengehalt, welchen der Verfasser sehr viele Stücke von natürlichem blauen sowie von beim Erhitzen im Natrium blau gefärbtem Steinsalz unterworfen hatte, immer dasselbe Resultat geliefert haben, indem alle mit starken Säuren vorher digérierte Proben, wenigstens in concentrirter Lösung mit Blutlaugensalz ganz unzweifelhaft auf Eisen reagierten, so erscheint der Schluss, dass eine Beimischung einer sehr stark blaufarbigem Eisenverbindung die Ursache der Färbung des blauen Steinsalzes bildet, gegründet.

Auch der blaue Anhydrit, der blaue Contactkalkspath und der blaue Cölestin verdanken wahrscheinlich derselben Ursache ihre Färbung.

