

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 196

Über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes

Von

Karl Przibram

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1927)

Wiederholt¹ ist darauf hingewiesen worden, daß für die Verfärbung von Salzen hauptsächlich gestörte Stellen des Krystallgitters in Betracht kommen werden. Ferner ist vom Verfasser² im Anschluß an Betrachtungen von Gudden und Pohl die Ansicht ausgesprochen worden, daß im Falle des Steinsalzes die gelbe Färbung von Natriumatomen herrühre, die noch irgendwie fester an das Krystallgitter gebunden sind, die blau-violette Farbe aber von Natriumatomen oder Komplexen, die entweder frei oder nur locker an das Krystallgitter gebunden sind. Diese Anschauungen haben durch die weitere Verfolgung einer Zufallsbeobachtung³ eine bemerkenswerte Bestätigung erfahren. Über diese Versuche, die wohl auch abgesehen von ihrer Deutung einiges Interesse verdienen, soll im folgenden berichtet werden.

Pulver.

Für einen Versuch, das Remissionsspektrum verfärbter Salze auszumessen, wurde grobkörniges Kochsalz in einer Reibschale fein pulverisiert und in einem Umschlag aus weißem Schreibpapier einer kräftigen β - γ -Strahlung ausgesetzt. Das gelb gewordene Pulver blieb hierauf im geschlossenen Umschlag auf einem Tisch mehrere Tage liegen. Als der Umschlag dann wieder geöffnet wurde, wies das Salz einen unverkennbar bläulichen Farbton auf. Dies mußte auffallen, da bisher kein Fall bekannt war, daß Steinsalz bei Zimmertemperatur blau geworden wäre. Kontrollversuche ergaben alsbald, daß der Effekt regelmäßig reproduzierbar und nicht

¹ K. Przibram, Wiener Ber. (IIa) 134, 250, 1925.

A. Smekal, Wiener Anz. 1925, 159; Phys. Zeitschr. 26, 707, 1925; Wiener Anz. 1926, 195. Es sei hier hervorgehoben, daß die im vorliegenden entwickelten Anschauungen durch Herrn Smekal's Betrachtungen über »Lockerstellen im Realkrystall« wesentlich gefördert worden sind.

² K. Przibram, Wiener Anz., 4. Februar 1926; Wiener Ber. (IIa) 135, 213, 1926.

³ K. Przibram, Wiener Anz., 14. Oktober 1926.

abhängig von einer besonderen Qualität des Steinsalzes war. Gewöhnliches käufliches Kochsalz, Natriumchlorid von Kahlbaum (zur Analyse) und gepulvertes Steinsalz von Wieliczka verhielten sich praktisch gleich. Auch Feuchtigkeit oder etwa bei der Bestrahlung des Papierses sich entwickelnde Stoffe konnten als unwirksam nachgewiesen werden. Als notwendige und hinreichende Bedingungen der Blaufärbung nach der Radiumbestrahlung erwiesen sich lediglich das Pulverisieren und die schwache durch das Papier hindurch erfolgte Belichtung mit Tageslicht. Damit war aber die Erscheinung der Färbung der druckzerstörten Lenard-Phosphore (oder richtiger der entsprechenden Sulfide, da das aktive Schwermetall bei diesen Erscheinungen nicht beteiligt ist) an die Seite gestellt und ein weiteres Glied in der Analogie zwischen radiumverfärbten Salzen und jenen Phosphoren aufgedeckt. Es ist bei den Versuchen gleichgültig, ob das Pulverisieren vor oder nach der Radiumbestrahlung erfolgt, hingegen muß die Belichtung, die um ein rasches Entfärben zu vermeiden, nicht zu intensiv sein darf, den beiden Prozessen nachfolgen. Erhitzen auf etwa 150° nach dem Pulverisieren hebt die Wirkung dieser wieder auf.

Ganze Krystalle.

Nach Sicherstellung des Effekts an Pulvern war es von Interesse zu sehen, ob die Zerkleinerung zu einem Pulver nötig sei oder ob nicht die Ausübung eines Druckes, der nicht zur vollständigen Zertrümmerung führt, hinreiche, um eine Blaufärbung zu erzielen. Es wurden deshalb Druckversuche an Spaltstücken natürlicher Steinsalzkrystalle vorgenommen, die eine ganze Anzahl interessanter Erscheinungen zutage förderten. Ein reichliches Material, insbesondere von Friedrichshall, wurde zu diesem Zweck von Herrn Direktor H. Michel vom Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt.

Zunächst zeigte sich die Blaufärbung auch an solchen Spaltstücken, die in einer Schraubenpresse einseitigen Drucken von über 400 kg pro Quadratcentimeter ausgesetzt, vorher oder nachher mit β - γ -Strahlen¹ bestrahlt und zuletzt einige Stunden dem Tageslicht ausgesetzt worden waren. Die Stücke zerfielen hiebei nicht in Pulver, sondern zeigten nur zahlreiche Sprünge, die die Lichtdurchlässigkeit beeinträchtigten. Werden die Stücke nach dem Pressen im Dunkeln² den Radiumstrahlen ausgesetzt, so werden sie dunkelgelbbraun mit einem Stich ins Grünliche, im Gegensatz zum Rötlichgelb der ungedrückten Stücke, und können bei starker Dosis schon als schwarz

¹ Die Strahlendosis kann in weiten Grenzen variiert werden; in der Regel wurden die Krystalle einige Stunden oder Tage in 1 bis 2 cm Abstand von der Achse des 610 mg Ra-Standards (zirka $\frac{1}{2} \text{ mm}$ Glasdicke) bestrahlt. »Bestrahlung« bezieht sich im folgenden immer auf die β - γ -Strahlung, »Belichtung« auf sichtbares Licht.

² Das Radiolumineszenzlicht des Steinsalzes selbst läßt sich natürlich nicht ausschließen.

bezeichnet werden. Bei der Belichtung ändert sich die Farbe über Grün in Blau oder Blauviolett.¹

Die vollständige Aufhebung der Druckwirkung durch Erwärmen scheint bei diesen Stücken bei etwas höheren Temperaturen, 200° bis 300°, zu erfolgen, als bei den oben besprochenen Pulvern, doch bedarf dieser Punkt noch einer eingehenderen Untersuchung. Jedenfalls zeigen Stücke, die nach dem Pressen auf 200° erhitzt wurden, bei der Radiumbestrahlung einen wesentlich rötlicher gelben Farbton als nicht erhitzt gewesene Vergleichsstücke. Die Farbe, die sie im Licht annehmen, ist mehr lila als das Blau der Vergleichsstücke.

Ähnliche Wirkung, wie Erwärmung, Verschiebung der Farbe von Blau nach Violett hat auch starke Belichtung nach der Radiumverfärbung: so werden Stücke, die unmittelbar dem Tageslicht ausgesetzt werden, stets mehr violett als unter weißem Papier exponierte, im übrigen ganz gleich behandelte Stücke, die, allerdings in langsamerem Tempo, rein blau werden. Auch von der Becquerelstrahlendosis ist der Farbton abhängig: kleinere Dosen geben mehr violette, größere reiner blaue Töne. Werden gepreßte und verfärbte Stücke nicht zu lange erhitzt und noch im heißen Zustand dem Tageslicht ausgesetzt, so laufen sie bei passender Wahl der Bedingungen mit überraschender Geschwindigkeit (innerhalb einer Minute) blau an.

Zur Bestimmung der bei der Blaufärbung wirksamen Wellenlängen wurde auf ein gepreßtes und bestrahltes Steinsalzstück das Spektrum eines Kohlenlichtbogens entworfen. Nach wenigen Minuten zeigte sich das Stück zwischen der grünblauen und violetten Region des Spektrums blau geworden. Daraus folgt, daß entsprechend ihrer geringen Absorption im gelben Salz die langwelligen Farben relativ unwirksam sind. Ob auch ein Abfall der Wirkung gegen Ultraviolett eintritt, wie er aus der Absorptionskurve des gelben Salzes zu erwarten wäre, läßt sich wegen des raschen Abfalles der Energiedichte in diesem Gebiet zunächst nicht feststellen.

Die blaue Färbung ist gegen Licht recht stabil; die Stücke können tagelang im Tageslicht liegen, ohne sich merklich zu verändern.

Partiell gepreßte Krystalle.

Bei den eben geschilderten Druckversuchen kam es oft vor, daß einzelne Stellen infolge von Vertiefungen der Oberfläche oder eines seitlichen Vorspringens nicht von der Pressung erfaßt wurden. Solche Stellen blieben dann bei der Belichtung gelb, und so ergab sich die Möglichkeit, die verschiedene Beanspruchung der einzelnen Teile eines partiell gepreßten Krystalles direkt durch die Färbung

¹ Ann. b. d. Korr.: Wie Herr A. Smekal in einer gemeinsamen Sitzung der Chem.-phys. Ges. und des Gauvereins Wien der D. phys. Ges. am 22. Februar 1927 mitteilte, ist ihm dieselbe Beobachtung an gepreßtem mit Na-Dampf gelbgefärbten Steinsalz gelungen.

sichtbar zu machen. Derartige Versuche wurden nun systematisch durchgeführt: Steinsalzspaltstücke ruhten auf der ebenen Grundplatte der Schraubenpresse, auf ihre obere Fläche wurden Metallstempel von verschiedenen Querschnitten, die aber stets kleiner waren als die Steinsalzfläche, in bestimmten Orientierungen aufgelegt. Nun wurde die Presse in Tätigkeit gesetzt, so daß nur ein Teil des Krystals unter dem vertikalen Druck der Presse stand. Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß sich auch an solchen Stücken die gepreßten Teile nach Bestrahlung und Belichtung deutlich von der nicht gepreßten Umgebung abhoben, wurde gleich versucht, die Grenze für den Druck, beziehungsweise für die Deformation zu finden, oberhalb welcher die Blaufärbung auftritt. Der Druck wurde durch Messung des auf das Rad der Schraubenpresse ausgeübten Zuges mittels einer Federwage und Umrechnung mittels des durch die Dimensionen der Presse gegebenen Übersetzungsverhältnisses bestimmt und auf die Flächeneinheit des Stempelquerschnittes bezogen.

Tabelle.¹

Nr.	Druck in kg/cm^2	Kompression in %	Gedrückte Stelle		Nr.	Druck in kg/cm^2	Kompression in %	Gedrückte Stelle	
			dunkler gelb	blau				dunkler gelb	blau
62	—	0·2	+	—	86	615	3·8	+	—
114	240	0·22	+	—	70	—	3·9	+	—
112	71	0·35	—	—	101	—	3·9	+	+
81	154	0·8	+	—	120	—	3·95	+	+
122	363	0·8	+	—	77	—	4·2	+	+
74	—	0·91	+	—	104	500	4·4	+	+
69	—	1·02	+	—	117	570	4·5	+	+
94	—	1·02	+	—	95	925	4·6	+	—
116	275	1·24	—	—	106	560	5·1	+	—
107	280	1·39	+	—	73	—	5·7	+	+
115	275	1·4	—	—	124	445	6·5	+	+
63	—	1·44	+	—	82	770	7·6	+	+
49	—	1·53	+	—	123	605	11·6	+	+
105	380	1·95	+	—	85	1150	12·5	+	—
86	—	1·98	+	—	97	1540	16·2	+	+
96	1230	2·67	+	—	87	1690	18·8	+	+
118	484	2·75	+	+	83	1540	20·8	+	+
119	605	2·82	+	+	92	1850	25	+	+
77	—	3·0	+	?	93	1850	50	+	+
49	—	3·25	+	+	88	1850	80	+	+
121	—	3·25	+	+					

¹ In der Tabelle sind die Stücke nach steigender Deformation geordnet; ein + bedeutet, daß die Wirkung (dunklere Gelbfärbung bei der Bestrahlung; beziehungsweise Blaufärbung bei der Belichtung) eingetreten, ein —, daß sie nicht eingetreten ist.

Die nebenstehende Tabelle zeigt, daß der zur Erzielung einer bestimmten Deformation (Dickenabnahme bezogen auf die Dicken-einheit, mikrometrisch gemessen) nötige Druck bei verschiedenen Stücken sehr verschieden ist. Die Blaufärbung tritt aber stets auf, wenn die Deformation mehr als etwa $2 \cdot 5\%$ der durchschnittliche Druck mehr als etwa 400 kg pro Quadratcentimeter beträgt. In Fig. 1 sind

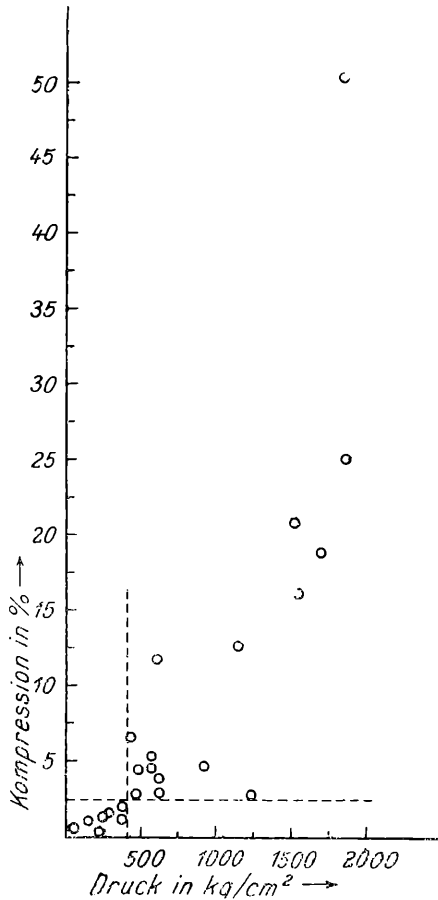


Fig. 1.

dies alle Punkte, die zwischen den gestrichelten Geraden im rechten oberen Quadranten liegen.¹ Aber schon bei wesentlich niedrigeren Drucken und Deformationen von nur einigen Zehntelprozent tritt, wenn auch nicht Blaufärbung, so doch eine Änderung im Verhalten gegenüber β - γ -Strahlung ein: die gepreßten Stellen verfärbten sich wesentlich rascher als die ungepreßten und sind daher bei kurzer Bestrahlung schon als dunkler gelbbraune Flecken auf heller gelbem

¹ Mit Ausnahme von Nr. 86.

Grunde zu erkennen.¹ Diese Färbung ist aber labiler als die schwächere der ungepreßten Stellen, so daß sich nach Unterbrechung der Bestrahlung, insbesondere im Licht, der Unterschied der Färbung bald verwischt.

Bei Verwendung von Stempeln mit kreisförmigem Querschnitt oder solchen von quadratischem Querschnitt, die aber mit ihren Seiten nicht den Würfelkanten, sondern den Flächendiagonalen parallel aufgesetzt

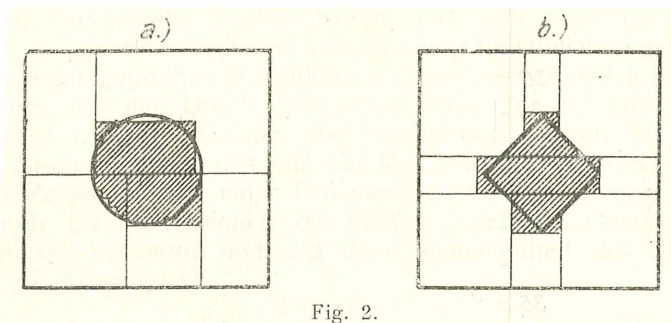
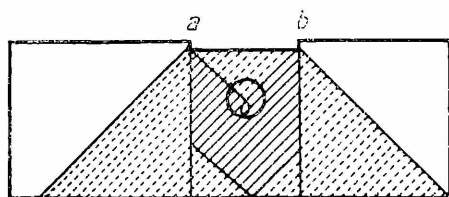


Fig. 2.

werden, ist meist deutlich zu sehen, daß die veränderte Färbung nicht an die Umgrenzung des Stempels gebunden, sondern auf Bereiche verteilt ist, die durch Spalt-, beziehungsweise Gleitflächen begrenzt sind. (Siehe etwa die schematischen Fig. 2a und 2b.)

Besonders lehrreich ist aber die Betrachtung von Stücken, bei denen der prismatische Stempel bis an eine Seitenfläche



Hellgelb



Dunkelgelb



Blau

Fig. 3.

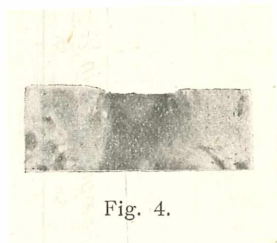


Fig. 4.

heranragt, von dieser Seitenfläche aus: Fig. 3 schematisch, Fig. 4² photographisch. Der Stempel ruhte auf dem Flächenstück $a-b$, das dementsprechend vertieft erscheint. Die punktiert gezeichneten Teile sind dunkler gelb, die schräg gestreiften blau; die Trennungsfächen der verschiedenfarbigen Gebiete sind die Gleitflächen nach dem Rhombendodekaeder. Wird der Versuch wie in Fig. 5

¹ Über ein analoges Ergebnis bei gebogenem Steinsalz, siehe A. Smekal, Wiener Anz., 27. Jänner 1927.

² Fig. 4 ist eine Reproduktion nach dem Gelbfilternegativ einer der Uvachromgesellschaft in Wien aufgenommenen Dreifarbenphotographie.

ausgeführt (das gepreßte Flächenstück $a - b$ grenzt an eine Seitenfläche des Spaltstückes), so bildet das blaue Gebiet einen einzigen diagonalen Streifen. Die blauen Teile entsprechen gerade den zu erwartenden Gebieten stärkster Beanspruchung.

Unter dem Mikroskop betrachtet, weist das blaue Gebiet eine bekanntlich auch in unverfärbtem Zustand schon sichtbare gekreuzte Streifung parallel den Rhombendodekaederflächen auf, die sich — nur wesentlich undeutlicher — auch in die stärker gelb gefärbten Gebiete fortsetzt. Fig. 6 zeigt eine von Frau Dr. Marietta Blau in dankenswerter Weise aufgenommene Mikrophotographie in der Gegend der Spitze des gelben Dreieckes; das aufgenommene Gebiet ist in der Fig. 3 durch den Kreis bei c angedeutet. Die dunkel umrandeten Quadrate sind die bekannten kubischen Einschlüsse im Steinsalz, aus deren Stellung sich auch die Orientierung im Bild ergibt.

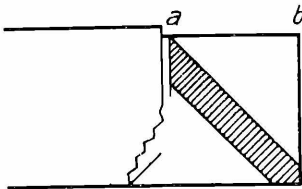


Fig.



Fig. 6.

Im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols tritt die Streifung wesentlich deutlicher hervor;¹ insbesondere erscheint aber längs $a - c$ und $b - c$ ein stark aufgehellter Streifen, an der Basis $a - b$ treten dunkle gleichseitig rechtwinkelige Dreiecke mit der Hypotenuse in $a - b$ auf, die sich ihrerseits bei Drehung auf 45° aufhellen, während $a - c$ und $b - c$ naturgemäß dunkel werden. Bemerkenswert ist, daß bei gekreuzten Nicols die blaue Farbe weit in Gebiete hineinreicht, die bei parallelen Nicols und im gewöhnlichen Licht gelb erscheinen.

Extreme Drucke.

Wird der Druck weiter gesteigert bis über 2000 *kg* per Quadratcentimeter, so bricht das Salz zunächst vollständig zusammen, unter weiterer Pressung vereinigen sich die Bruchstücke aber wieder zu einer durchscheinenden Masse, die mit den dem Verfasser zur Verfügung stehenden Mitteln nur in oblatenartigen Blättchen von 1 *cm* Durchmesser erhalten wurden. Diese extremgepreßten Stücke

¹ Vgl. F. Rinne, Die Naturwissensch. 13, 693, 1925; Zeitschr. f. Krystallogr. 61, 390, 1925.

scheinen sich wesentlich weniger zu verfärben als die schwächer gepreßten, und zwar was am überzeugendsten wirkt: die Mitte, die jedenfalls unter höherem Druck stand als der Rand, verfärbt sich weniger als jener. Die Drucke bei diesen Versuchen waren so hoch, daß Messingstempel stark und sogar Stahlstempel merklich durch das Salz deformiert wurden.

• In größerem Stil konnten diese extremen Pressungen dank dem Entgegenkommen des Herrn Prof. P. Ludwik an der Materialprüfungsanstalt der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt werden; ihm, sowie den Herren Dr. R. Scheu und Ing. W. Deisinger sei auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.¹

Während mit 3000 kg pro Quadratcentimeter gepreßte Stücke sich außerordentlich tief verfärben und bei Belichtung ziemlich gleichmäßig blau werden, zeigen mit 5000 bis 11.000 kg pro Quadratcentimeter gepreßte Stücke schon während der Bestrahlung einen helleren und mehr gelblichen Farbton. Bei der Belichtung zeigen sich dann Stellen, die nicht blau werden, sondern grünlichgelb bleiben. Diese Stellen, die besonders durchscheinend sind, sind von unregelmäßigen blauen Säumen umgeben, die mit einer stärkeren Zerklüftung zusammenzuhängen scheinen. Es wird wohl die Deutung zulässig sein, daß die gelbbleibenden Stellen diejenigen höchsten Druckes sind, während die blauen eben durch die Sprünge entlastet worden sind. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß bei diesen Versuchen mit extremen Drucken die Pressung nicht mehr rein einseitig erfolgt, da sich die Druckplatten durchbiegen und ein seitliches Ausweichen des Salzes unmöglich wird.²

Lumineszenzbeobachtungen.

Verfärbtes Steinsalz zeigt bekanntlich Tribolumineszenz. Wird verfärbtes Kochsalz im Dunkeln unmittelbar nach der Radiumbestrahlung in einer Reibschale zerdrückt, so sieht man es unter dem Pistill aufleuchten. Es scheint dabei die Helligkeit des Nachleuchtens beim Pulverisieren rascher abzunehmen als dem normalen Tempo des Abklingens nach Unterbrechung der Radiumbestrahlung entspricht. Viel schöner ist das Aufleuchten unter Druck zu sehen, wenn ein bestrahltes Spaltstück in einen Schraubstock gespannt und im Dunkeln durch rasches Anziehen der Schraube plötzlich

¹ Ann. b. d. Korr. Weitere stark gepreßte Stücke verdanke ich Generaldirektor Dr. Anton Lederer.

² Nach neueren Versuchen scheint insbesondere die Stabilität der Verfärbung extrem gepreßter Stücke, auch der blauen, sehr gering zu sein. Ann. b. d. Korr. Ferner wurde festgestellt, daß ein bis hart an den Zusammenbruch gepreßtes Stück, die Trümmer des Zusammenbruches und ein aus solchen Trümmern durch einen gerade dazu ausreichenden Druck zusammengepreßtes Stück sich in bezug auf Verfärbung gleich verhalten; erst wenn ein Stück, wie das letztgenannte, noch weiterer Drucksteigerung ausgesetzt wird, treten die hier geschilderten Änderungen im Verhalten ein.

³ E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54, 604, 1895 (Kathodenstrahlen).

gepreßt wird: der Krystall scheint als Ganzes hell aufzuleuchten. Durch wiederholtes Anziehen der Schraube läßt sich die Erscheinung mehrmals in abnehmender Stärke beobachten.

Ein deutlicher Einfluß der Pressung auf die Radiofluoreszenz oder -phosphoreszenz konnte bisher nicht festgestellt werden. Dagegen zeigen gepreßte Stücke eine bedeutend gesteigerte Thermolumineszenz und auch Radiophotolumineszenz nach Glühlampenbelichtung. Dies tritt aber nur ein, wenn die Radiumbestrahlung der Pressung nachgefolgt ist, wie am überzeugendsten durch folgenden Versuch gezeigt werden kann: Ein größeres Steinsalzstück wird zunächst an einer Stelle *a* unter einem Vierkant stark gepreßt, hierauf einer möglichst gleichmäßigen Radiumbestrahlung (größere Entfernung vom Präparat) ausgesetzt und schließlich an einer anderen Stelle *b* gradeso gepreßt wie früher bei *a*. Dem Lichte einer Glühlampe ausgesetzt, und dann im dunkeln Zimmer betrachtet, sticht *a* helleuchtend von dem dunklen Untergrund ab, *b* aber nicht.

Damit war eine von den Herren E. Jahoda und F. Urbach schon vor mehr als Jahresfrist gemachte Beobachtung bestätigt und aufgeklärt. Die genannten Herren hatten bei der Durchmusterung einer größeren Sammlung von Steinsalzen auf Radiophotolumineszenz bemerkt, daß anscheinend mechanisch beschädigte Stellen stärker leuchteten als unverletzte Teile. Der Verfasser konnte sich damals nicht überzeugen, daß die Erscheinung andere als rein optische Gründe (innere Reflexionen) habe, so daß die Sache nicht weiter verfolgt wurde.

Wird nach der Bestrahlung gepreßt, so erscheint beim Heizen die gepreßte Stelle erst dunkel auf hellem Grund, bei weiterem Heizen kehrt sich das Verhalten aber um. Indessen bedürfen aber diese Erscheinungen noch einer näheren quantitativen Untersuchung.

Nach dem Blauwerden zeigt sich keine Radiophotolumineszenz mehr. Dagegen bleibt die Thermolumineszenz anscheinend unverändert. Eine mehr quantitative Untersuchung hierüber ist in Vorbereitung.

Die Deutung.

Auf Grund der eingangs angeführten Annahmen erklären sich die geschilderten Erscheinungen folgendermaßen:

1. Bei schwachen Drucken werden die Störungsstellen des Gitters vermehrt, die Verfärbung nimmt dementsprechend zu. Die größere Labilität dieser Gelbfärbung läßt sich ohne weiteres aus den gemachten Annahmen nicht folgern, wie denn überhaupt die Frage der Stabilität, über die schon früher¹ einiges gesagt worden ist, noch nicht vollständig gelöst erscheint. Mit der Vermehrung der gelben Zentren geht die Steigerung der Thermolumineszenz und Radiophotolumineszenz parallel.

2. Bei starken Drucken erfolgt nicht nur eine Vermehrung der Störungsstellen, sondern es werden Teilchen auch ganz

K. Przi Bram, Wiener Ber. (IIa) 135, 223, 1926.

E. Jahoda, Wiener Anz. 1926, 189.

abgesprengt, von dem Gittereinflusse befreit, so daß die Möglichkeit zur Bildung blauer Teilchen gegeben ist. Es muß nun unterschieden werden, ob die Pressung der Radiumbestrahlung vorausgeht oder nachfolgt.

Im ersteren Falle *a)* geschieht folgendes: Die Strahlung wirkt färbend auf die bloß gestörten, wie auch auf die befreiten Natriumionen, so daß sich eine grünliche Mischfarbe von Gelb und Blau ergibt. Das Überwiegen des Gelb besagt, daß die ganz befreiten Teilchen relativ selten sind. Wird nun mit Tageslicht belichtet, so geben die labilen gelben Atome ihr Elektron ab (photoelektrischer Effekt); dieses Elektron kann nun zu einem Chloratom gelangen (Entfärbung) oder zu einem gestörten Natriumion, wodurch nichts geändert wird (Gelbfärbung) oder zu einem freien Natriumion: dann tritt Blaufärbung ein. Da die Blaufärbung gegen Licht sehr stabil ist (photoelektrischer Effekt erst im Ultraviolett¹), während die gelben Atome ihr Elektron schon im sichtbaren Licht verlieren, findet eine Auslese statt, die zu einem Überwiegen der blauen Teilchen führt. Diesen blauen Teilchen kommt eine ihrer größeren Stabilität entsprechend bei höherer Temperatur einsetzende Thermolumineszenz, aber keine durch sichtbares Licht erregbare Radiophotolumineszenz zu.

Wird nach der Bestrahlung gepreßt (Fall *2 b*), so kann folgendes eintreten: Außer der schon unter *2 a* besprochenen Vermehrung der Störungsstellen und Befreiung einzelner Ionen können auch gelbe Teilchen (Atome) befreit, also in blaue umgewandelt werden. Ist dies der Fall, so sollte auch ohne Belichtung eine Änderung des Farbtones des gelben Stückes durch Pressung gegen grün stattfinden, der mit freiem Auge jedoch nicht merklich ist. Dies ist aber nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß die Zahl der befreiten Teilchen (siehe *2 a*) merklich kleiner ist als die der bloß gestörten, die der gestörten wiederum klein gegen die Zahl der Gitterionen. Durch nachträgliches Pressen wird daher nur sehr selten der Fall eintreten, daß gerade ein »gelbes« Atom befreit (blau) wird. Die Belichtung bewirkt die Blaufärbung auf dieselbe Art wie bei *2 a*. Das anfängliche Zurückbleiben der Thermolumineszenz gegen ungepreßte Stellen rührt hier von der schon bei der Deformation zur Aussendung gelangten Lichtsumme her, der eine bisher noch nicht feststellbare Abnahme der gelben Farbe entsprechen sollte,² das spätere hellere Aufleuchten von den übriggebliebenen stabileren Zentren.

¹ Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. 35, 411, 1926. Verfasser hat versucht, diesen Befund zu deuten als Auseinanderrücken von Anregung und Ionisation bei zunehmender Befreiung der Teilchen (K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), 135, 222, 1926). Die von R. Pohl und E. Rupp (Ann. d. Phys. (4), 81, 1161, 1926) angekündigte Entdeckung ultraroter, lichtelektrisch unwirksamer Absorptionsbanden macht diese Deutung aber wohl hinfällig.

² Ann. b. d. Korr.: Diese Vermutung findet ihre Bestätigung durch die von A. Smekal beobachtete Entfärbung des gelbgefärbten Steinsalzes durch wiederholtes Hin- und Herbiegen.

Der Unterschied zwischen den rein blauen und den mehr violetten Farbtönen wird wohl durch verschiedene Größe der Teilchen (Natriumkomplexe) bedingt sein, indem größere Teilchen für erstere, kleinere für letztere verantwortlich gemacht werden können.¹ Damit stimmt überein, daß alles, was die primäre Zentrenzahl vermindert, die Farbe nach violett verschiebt: vorhergegangene Erwärmung, starke Belichtung, schwache Bestrahlung, da es dann weniger leicht zur Bildung größerer Komplexe kommt. Es ist möglich, daß die violette Farbe von einzelnen Natriumatomen oder noch wahrscheinlicher von Natriummolekeln, wie im Dampfe, herrührt. Eine ultramikroskopische Untersuchung war bisher wegen der starken Zerklüftung der gepreßten Stücke nicht möglich.

Das Verhalten der blauen Partien im polarisierten Lichte deutet darauf hin, daß der Einfluß des Gitters zwar zu gering ist, um die Gelbfärbung zu bewirken, aber doch stark genug, um den Farbteilchen (Atome, Molekel oder Komplexe) seine Anisotropie aufzuzwingen. Falls die Farbe von größeren Komplexen herrührt, wäre auch an eine von der Kugelform abweichende Gestalt zu denken, wie sie von Siedentopf als Ursache des Pleochroismus des gepreßten blauen Steinsalzes nachgewiesen worden ist. Jedenfalls beweist das Vorherrschen der blauen Töne zwischen gekreuzten Nicols, daß die blaufärbenden Teilchen gerade an den stark deformierten Stellen sitzen.

3. Bei extrem hohen Drucken nimmt die Verfärbbarkeit (wenigstens die Blauverfärbbarkeit) wieder ab, ein Verhalten, das durch ein Wiederzuschließen der gestörten Stellen² und den damit wachsenden Einflusse des Gitters auf die Atome erklärbar erscheint.

Allseitiger Druck, bei dem kein Gleiten eintritt, bringt die geschilderten Wirkungen nicht hervor, wenigstens zeigte ein 400 Atmosphären ausgesetztes Stück gegenüber nicht gedrückten kein abweichendes Verhalten.³

Die Aufhebung der Druckwirkung durch Erwärmung kann, wie die analoge Erscheinung bei den Phosphoren nach A. Smekal,⁴ als Rekrystallisation gedeutet werden.

Der Unterschied zwischen gepreßtem und ungepreßtem Steinsalz ist, wenigstens was die Gelbfärbung betrifft, lediglich ein quantitativer und kein qualitativer, denn auch im ungepreßten Salz sind schon früher besonders rasch sich verfärbende, labile Zentren

¹ Vgl. Th. Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen, Dresden 1909, p. 481.

² Vgl. F. Rinne, Zeitschr. f. Krystallogr. 61, 390, 1925.

Auch diesen Versuch verdanke ich Herrn Prof. Ludwik. Für die Sulfide ist das Fehlen der Druckwirkungen bei allseitigem Druck im Heidelberger Radiologischen Institut bis zu außerordentlich hohen Drucken nachgewiesen worden (Kuppenheim, Ann. d. Phys. (4) 70, 113, 1923).

⁴ A. Smekal, Phys. Zeitschr. 27, 839, 1926. Über Rekrystallisation bei Steinsalz und Sylvin, siehe F. Rinne, l. c.

festgestellt worden,¹ nur in relativ kleiner Zahl, wie sie bei schwacher Pressung in großer Zahl gebildet werden. Auch das Grauwerden des gewöhnlichen gelbverfärbten Steinsalzes im Licht² und die Verbreiterung des Absorptionsmaximums³ mit zunehmender Bestrahlungsdauer, die schon früher als Bildung stabilerer, mehr langwelliges Licht absorbierender Zentren gedeutet wurde, kann mit der Blaufärbung des gepreßten Salzes verglichen werden, doch spielt hier wohl auch die »Erregung« mit.

Anwendung auf das natürliche blaue Steinsalz.

Es liegt nun nahe, die am gepreßten Steinsalz gemachten Erfahrungen mit dem natürlichen Vorkommen von blauem Steinsalz in Zusammenhang zu bringen, d. h. nachzusehen, ob nicht Anzeichen dafür vorhanden sind, daß das natürliche blaue Salz einmal Druckwirkungen ausgesetzt gewesen ist, die unter Einwirkung irgendeiner Becquerelstrahlung zur Blaufärbung Anlaß geben. Zunächst mag als Hindernis auf diesem Wege die Tatsache auffallen, daß die Radiumbestrahlung im Laboratorium auch bei gepreßtem Steinsalz nicht direkt zur blauen Farbe führt, daß diese sich vielmehr erst bei Tagesbelichtung einstellt. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß man es in der Natur nur mit außerordentlich schwachen Strahlungsintensitäten zu tun hat, die infolge der Dunkelreaktion der gelben Zentren überhaupt keine merkliche Gelbfärbung erzeugen können, während die an den stark gestörten Stellen bestehenden blauen Zentren bei ihrer großen Stabilität auch bei geringer Intensität sich anhäufen können, so daß schon während der Becquerelbestrahlung sich die blaue Farbe an Stelle der bei starker Bestrahlung entstehenden grüngelben ausbilden sollte. Ein Versuch zur experimentellen Prüfung mittels schwacher Bestrahlung, der naturgemäß längere Zeit in Anspruch nimmt, ist im Gange.

Eine Reihe von Umständen läßt sich nun tatsächlich dahin deuten, daß das natürliche blaue Salz einer Pressung ausgesetzt war. Am klarsten liegt die Sache wohl im Falle des violetten Halleiner Fasersalzes, das als Ausfüllung enger Klüfte auftritt und dessen Faserstruktur (im wesentlichen nach den Rhombendodekaeder-gleitflächen) schon anzeigt, daß ein Druck senkrecht zur Kluftebene gewirkt hat. Sehr naheliegend ist auch die Annahme starker innerer Spannungen bei dem blauen Steinsalz von Kalusz, das als feinkörnige Einsprengung im Sylvin auftritt, so daß schon Temperaturschwankungen im Hinblick auf die Inhomogenität des Materials zum Auftreten beträchtlicher Druckkräfte führen können.

Weniger klar liegt der Fall beim Staßfurter Blausalz. Zwar lassen sich im polarisierten Licht häufig doppelbrechende Streifen,

¹ M. Bělař, Wiener Ber. (IIa) 135, 189, 1926, K. Przißram, ebenda, p. 203.
E. Goldstein, Wied. Ann. 54, 380, 1895.
M. Bělař, l. c.
K. Przißram, l.
M. Bělař, l. c.

wie bei dem künstlich gepreßten Salz nachweisen; allgemein gilt dies aber wohl nicht. Deutlich zeigt die aufhellenden Streifen nach den Rhombendodekaederflächen ein violettes Steinsalz von Sizilien. Für das Staßfurter Salz hat Siedentopf bereits bemerkt, daß die Ultramikronen häufig nach diesen Flächen angeordnet sind und es ist vielleicht kein Zufall, daß auf der seiner bekannten Arbeit¹ von 1905 beigegebenen Farbentafel gerade das natürliche Salz (Fig. 3) diese Anordnung zeigt, die zwei künstlich mit Natriumdampf gefärbten Stücke aber eine ganz unregelmäßige aufweisen. Es wäre verlockend, die von W. Ewald² gefundene größere Festigkeit des natürlichen violetten Salzes auf eine Verfestigung unter Druck zurückzuführen. Ewald lehnt eine derartige Deutung für den von ihm gefundenen Festigkeitsunterschied zwischen den farblosen Steinsalzen von Staßfurth und Wieliczka ab, mit dem Hinweis auf die optische Isotropie der von ihm untersuchten Stücke. Es geht aus der Abfassung der Arbeit nicht hervor, ob dasselbe für das farbige Salz gilt oder nicht; zwingend dürfte aber das Argument auch im bejahenden Falle nicht sein.³

Sehr schön stimmt mit den Beobachtungen an künstlich gepreßtem Salz die von Ludewig und Reuther⁴ gefundene raschere Gelbfärbung farbloser Salzstücke aus der Umgebung der von Natur aus blauen Partien bei Radiumbestrahlung im Vergleich mit gewöhnlichem farblosen Salze überein. Man hätte es da eben mit Stellen zu tun, die in der Natur zwar auch gepreßt worden sind, aber so schwach, daß es nicht zur Blaufärbung, sondern nur zur rascheren Gelbverfärbbarkeit kommt. Auch die früher⁵ beobachtete Ausbildung von purpurnen Säumen um die blauen Partien von Staßfurter Salz bei künstlicher Radiumbestrahlung kann im Sinne vorstehender Anschauungen gedeutet werden. Man hätte es hier mit einer Region zu tun, in der die Störung derart ist, daß durch die Radiumbestrahlung weitgehend freie, kleinere labile violette Teilchen gebildet werden, aber noch nicht stabilere größere blaue, wie sie eben in den stärker gestörten Partien die blaue Farbe bewirken.

Es sei noch ausdrücklich betont, daß Druck nicht das einzige Mittel zur Störung des Gitters ist, so daß die beschriebenen Wirkungen und das Verhalten des natürlichen Farbsalzes auch auf anderem Wege, etwa durch Verunreinigungen, bewirkt werden könnten. Es wäre in jedem einzelnen Falle eine physikalisch-mineralogische Untersuchung nötig, ob die Druckwirkung allein im Verein mit einer Becquerelstrahlung zur Erklärung genügt. Die Notwendigkeit des Zusammenwirkens von Radioaktivität und

¹ H. Siedentopf, Phys. Zeitschr. 6, 855, 1905.

W. Ewald, Zeitschr. f. techn. Phys. 7, 352, 1926.

Siehe A. Smekal, Phys. Zeitschr. 27, 842, 1926.

⁴ P. Ludewig und F. Reuther, Zeitschr. f. Phys. 26, 54, 1924.

⁵ K. Przißbram und M. Bělař, Wiener Ber. (IIa) 132, 269, 1923; siehe auch C. Doelter, Tschermak's Min. und Petr. Mitt. 38, 460. 1925.

passender Gitterstörungen, welche Ursache immer diese haben mögen, erklärt wohl zur Genüge die Seltenheit des blauen Salzes.

Außer Steinsalz ist bisher nur noch Sylvin auf die Druckwirkung untersucht worden, wobei unter den gleichen Bedingungen wie bei Steinsalz eine geringe Verschiebung des Farbtones von violett nach graublau beobachtet wurde. Der Effekt ist jedenfalls viel weniger auffallend als bei Steinsalz.¹ Es läßt sich daher auch noch nicht sagen, ob der Druck bei anderen in der Natur auftretenden Färbungen, besonders der streifig angeordneten (Fluorit, Quarz, Turmalin usw.), eine Rolle spielt; es sei hier nur auf die Möglichkeit hingewiesen.

Zusammenfassung.

Einseitig schwach gepreßtes Steinsalz verfärbt sich unter Becquerelstrahlung rascher gelb als ungepreßtes, die Färbung ist aber labiler.

Einseitig stark gepreßtes Steinsalz (über 400 kg pro cm^2) färbt sich bei der Bestrahlung grünlichgelb bis schwarz und wird dann bei Belichtung mit Tageslicht blau. Die Reihenfolge von Druck und Bestrahlung ist für die Blaufärbung gleichgültig.

Bei Drucken über 5000 kg pro cm^2 nimmt die Verfärbbarkeit, insbesondere die Fähigkeit blau zu werden, wieder ab.

Mäßiges Erhitzen vor der Belichtung, intensive Belichtung oder schwache Bestrahlung ergeben mehr violette Töne.

Erhitzung auf etwa 200° hebt die Druckwirkung auf.

Partiell gepreßte Krystalle lassen nach Bestrahlung und Belichtung durch den Farbunterschied die Gebiete verschieden starker Beanspruchung deutlich erkennen, die durch Rhombendodekaeder-gleitflächen voneinander getrennt sind.

Bestrahlte Krystalle leuchten beim plötzlichen Pressen hell auf.

Gepreßte Stellen zeigen nach der Bestrahlung bedeutend verstärkte Thermolumineszenz und Radiophotolumineszenz, nach der Bestrahlung gepreßte verringerte Radiophotolumineszenz und eine anfangs schwächere, bei starkem Erhitzen stärkere Thermolumineszenz als ungepreßte.

Die Erscheinungen lassen sich ungezwungen durch die früher gemachten Annahmen erklären, daß gestörte Stellen des Gitters für die Verfärbung in Betracht kommen und daß die gelbe Farbe von Natriumatomen herrührt, die irgendwie stärker durch das Gitter beeinflusst sind, die blauviolette von Natriumatomen, Molekeln oder Komplexen, die ganz oder nahezu vom Gittereinfluß befreit sind.

Schließlich wird erörtert, welche Umstände dafür sprechen, daß das natürliche Blausalz einer die Blaufärbung erklärenden Druckwirkung ausgesetzt war, die in einigen Fällen, wie dem violetten Halleiner Fasersalz, als sichergestellt zu betrachten ist.

¹ Anm. b. d. Korr.: Nach neueren Versuchen ist die stärkere Verfärbung gepreßter Stellen auch bei Sylvin sehr deutlich; Unterschiede der Stabilität konnten bisher noch nicht festgestellt werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1927

Band/Volume: [136_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Przibram Karl

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 196. Über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes. 43-56](#)