

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung  
Nr. 206

## Weitere Versuche über die Verfärbung gepreßter Salze

Von  
Karl Przibram

(Mit 3 Textfiguren)

Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1927)

Im folgenden werden einige Ergänzungen zu den früher gemachten Beobachtungen über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes<sup>1</sup> mitgeteilt und sodann die Versuche auf andere Mineralien und Salze ausgedehnt.

### Steinsalz.

Die früheren Versuche hatten ergeben, daß gepreßtes Steinsalz sich unter Radiumbestrahlung rascher gelb verfärbt als ungepreßtes und, eine hinreichende Deformation vorausgesetzt, bei nachfolgender Belichtung blau wird; partiell gepreßte Stücke lassen durch den Farbunterschied die Gebiete verschieden starker Beanspruchung erkennen. Die Verhältnisse werden hierbei kompliziert durch das Auftreten von Spaltebenen, welche die Spannungsverteilung stören. Solche Spaltebenen sind z. B. auf Fig. 3 und 5 der zitierten Mitteilung durch die von *a* und *b*, beziehungsweise von *a* vertikal nach abwärts verlaufenden Geraden angedeutet. Gelingt die Pressung, ohne daß derartige Spaltebenen auftreten, so färbt sich auch das von *a* nach außen liegende Dreieck blau, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist.

Die entlastende Wirkung von Spalten scheint sich bisweilen auch bei der Verfärbung natürlicher Steinsalzstücke zu äußern, wenigstens läßt sich der folgende Befund in diesem Sinne deuten: ein Spaltstück von Friedrichshall zeigte an einer Stelle ein unregelmäßiges System von Spaltebenen, wie dies in Fig. 2 angedeutet ist. Bei der Radiumbestrahlung färbte sich das Stück ungleichmäßig derart, daß eine an die Spaltflächen (*a, a*) anschließende Region (*b, b*) sich weit weniger, ein diesem Gebiete annähernd paralleler bogenförmiger Streifen (*c, c*) stärker verfärbte als die übrigen Teile.

Die Fortführung der Versuche mit polarisiertem Licht zeigte, daß das beobachtete Übergreifen der blauen Farbe zwischen gekreuzten Nicols auf Gebiete, die im gewöhnlichen Lichte gelb erscheinen, nicht so überzeugend ist, als erst angenommen wurde, da schon unverfärbte gepreßte und daher schwach doppelbrechend

<sup>1</sup> K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), 136, 43, 1927.

gewordene Stücke infolge der chromatischen Polarisisation zwischen gekreuzten Nicols im Graublau der ersten Ordnung erscheinen.

Zu neuen Ergebnissen führte die nähere Prüfung der Frage, ob das Pressen des verfärbten Steinsalzes eine der ausgepreßten Lichtsumme (Tribolumineszenz) entsprechende Abnahme der Färbung bewirke. Die Versuche von A. Smekal<sup>1</sup> über die Entfärbung durch wiederholtes Hin- und Herbiegen des verfärbten Steinsalzes können nicht, wie dies in der früheren Mitteilung in einer Anmerkung irrtümlicherweise geschehen war, als ein Beweis hierfür angesehen werden; sie zeigen nur die durch die Beanspruchung erhöhte Labilität der Farbzentren gegen Licht. Auch das Hellerwerden des verfärbten Steinsalzes beim Pulverisieren ist keine echte Entfärbung, sondern beruht nur auf der bekannten Wirkung der erhöhten Oberflächenreflexion des Pulvers. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man das fast weiße, nur schwach gelbliche Pulver in einer Pastillenpresse<sup>2</sup> wieder fest zusammenpreßt: die Pastille

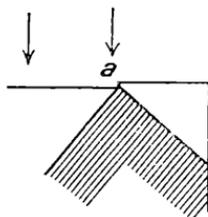


Fig. 1.

ist dann, soweit ein qualitativer Vergleich die Feststellung ermöglicht, gerade so tief gelb wie das ungepulverte verfärbte Steinsalzstück.

Es ist somit bisher nicht gelungen, eine Abnahme der Verfärbung durch Pressen festzustellen und daher anzunehmen, daß die Lumineszenzzentren der Tribolumineszenz solche sind, die nur wenig Licht absorbieren.

Versuche über das Zusammenpressen von Pulvern wurden dann auch mit blauem Steinsalz ausgeführt, das durch Pressen, Bestrahlen und Belichten hergestellt worden war, im folgenden kurz als blaues Preßsalz bezeichnet. Das blaue Preßsalz lieferte beim Zerreiben ein weißliches, schwach bläuliches Pulver. Wurde dieses wieder zusammengepreßt, so trat wider Erwarten nicht die ursprüngliche blaue Farbe auf, die Pastillen waren vielmehr gelb und wurden erst im Lichte wieder blau! Wurde die blau gewordene Pastille wieder pulverisiert und neuerlich gepreßt, so erschien wieder die gelbe Farbe, die im Lichte in Graublau überging. Es gelang, den Vorgang auch noch ein drittes Mal zu wiederholen: wieder war die Pastille zunächst gelb, im Lichte zeigte sich aber dann nur mehr ein neutrales Grau, wie es auch an ungepreßtem Salz, nur bei viel längerer Lichteinwirkung, erhalten wird.

<sup>1</sup> A. Smekal, Wiener Anz., 17. März 1927.

Siehe Fig. 3 und den dazugehörigen Text.

In dem geschilderten Verhalten zeigt das blaue Preßsalz einen charakteristischen Unterschied gegenüber dem natürlichen Blausalz, das, wie A. Smekal<sup>1</sup> gezeigt hat, durch Pressen violett, nicht gelb wird. Die Beobachtung Smekal's konnte an verschiedenen natürlichen Blausalzen bestätigt werden. Natürliches violettes Salz (Sizilien, Hallein) ändert seinen Farbton beim Pressen kaum. Ein durch intensive Radiumbestrahlung und Erwärmen blau gewordenes Salz wurde beim Pressen ebenfalls mehr violett und nicht gelb, verhält sich also dem natürlichen ähnlicher als das gepreßte.

Und noch einen Unterschied gibt es zwischen dem blauen Preßsalz und dem natürlichen Blausalz, der wohl mit dem oben angegebenen zusammenhängt und ihn erklärt: Die Farbe des Preßsalzes ist weit labiler als die des natürlichen Blausalzes. Für die gelbe Farbe war dies schon in der ersten Mitteilung angegeben worden, die weitere Beobachtung hat dies aber auch für die blaue Farbe erwiesen.

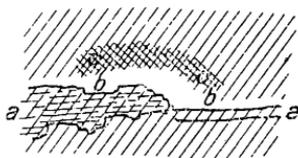


Fig.

Das Blau des gepreßten Salzes geht im Lichte langsam zurück, das des natürlichen Blausalzes nicht. Beim gleichzeitigen Erhitzen entfärbt sich ersteres rascher, beziehungsweise bei niedrigerer Temperatur als letzteres. Derartige Vergleiche wurden sowohl mit Staßfurter Blausalz als auch mit sizilischem und Halleiner violettem Salze durchgeführt. So wurde ein blaues Preßsalz bei zweistündigem Erhitzen auf zirka 180° ganz entfärbt, in derselben Zeit ein sizilisches Salz nicht merklich verändert. Bei einer ähnlichen Gelegenheit wurde beobachtet, daß das violette sizilische Salz bei Erhitzen auf 200° vor der Entfärbung blau wird (Teilchenvergrößerung).

Die blaue Farbe des Preßsalzes ist sogar labiler als die gelbe des ungepreßten: wird ein partiell gepreßtes Stück, dessen gepreßte Stelle blau geworden ist, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt oder erwärmt, so wird schließlich die gepreßte Stelle farblos, während die ungepreßten Partien noch gelb sind.

Aus diesen Versuchen wird man schließen dürfen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Labilität der Färbung und dem Wiedergelbwerden beim neuerlichen Zusammenpressen. Im Sinne der früher entwickelten Anschauungen wäre anzunehmen, daß durch Pressen die färbenden Teilchen zerkleinert werden — Übergang von Blau zu Violett — und daß diese Zerkleinerung bei

<sup>1</sup> A. Smekal, I.

hinreichend labilen Zentren bis zur Auflösung in einzelne Atome führt, die dann an das Gitter adsorbiert werden und so zur Gelbwirdung Anlaß geben. Die verschiedene Stabilität könnte auf Größenunterschieden beruhen, doch bestünde dann keine eindeutige Beziehung zwischen Grösse und Farbe, da dieselbe Farbe verschiedene Stabilitätsgrade aufweisen kann. An einer früheren Stelle<sup>1</sup> ist bereits darauf hingewiesen worden, daß hier die von W. Pauli sen.<sup>2</sup> nachgewiesene Rolle von Ionen im Aufbau kolloidaler Komplexe von Bedeutung sein dürfte.

Es könnte aber auch die Umgebung der färbenden Komplexe maßgebend sein, derart, daß sie von ungestörtem, rekrySTALLISIERTEM Gitter umgeben stabil, von einer Störungszone umgeben labil wären.

Wie immer dem auch sein mag, so darf es nicht wundernehmen, daß das natürliche Blausalz stabiler ist als das Preßsalz, wenn auch, wie etwa beim Halleiner Fasersalz, nicht bezweifelt werden kann, bei jenem der Druck ebenfalls bei der Färbung mitgespielt hat. Wie früher auseinandergesetzt, können eben bei den geringen in der Natur vorkommenden Strahlungsintensitäten nur die stabilsten Farbzentren sich überhaupt ausbilden. Durch den Druck wird die Ausbildung der blauen Farbzentren begünstigt, von denen es, wie das von allen bisher eingehender untersuchten Verfärbungen gilt, solche der verschiedensten Lebensdauer geben wird; im künstlichen, stark bestrahlten Preßsalz überwiegen weitaus die kurzlebigen, im natürlichen die langlebigen.<sup>3</sup>

Es sei hier noch hervorgehoben, daß der Verfasser von Anfang an den Druck nicht für alle natürlichen Blausalze verantwortlich gemacht und gleich betont hat, daß der Druck nur indirekt durch Störung des Gitters auf die Verfärbung wirkt, daß solche Störungen aber auch auf anderem Wege, etwa durch Verunreinigungen, bewirkt sein könnten. Die Existenz von aufgewachsenen, also sicher nicht unter einseitigem Druck gestandenen, teilweise blauen Steinsalzkrystallen, die anläßlich eines Vortrages des Verfassers in der Wiener mineralogischen Gesellschaft am 4. April 1927 von den Herren Hofrat Becke und Professor A. Himmelbauer zur Sprache gebracht wurde und dem Verfasser auch aus eigener Anschauung bekannt ist, widerspricht daher nicht der von ihm vertretenen Auffassung.

### Andere Mineralien (Quarz, Fluorit, Kalzit).

Bei der Ausdehnung der Untersuchung auf andere Mineralien wird man zunächst solche auswählen, die in der Natur in verschied-

<sup>1</sup> K. Prizbram und M. Belar, Wiener Ber. (IIa), 132, 271, 1923.

<sup>2</sup> W. Pauli, Wiener Anz., 57, 185, 1920, Die Naturwissenschaften, 12, 421-548, 1924.

<sup>3</sup> Im Sinne einer Mitwirkung mechanischer Beanspruchung bei der Blaufärbung auch des Stassfurter Salzes kann vielleicht die Bemerkung von I. Schultzký (Diss. Halle, 1926, p. 5) gedeutet werden, daß im Stassfurter Revier die Blaufärbung meist an Verwerfungen gebunden auftritt.

denen Färbungen vorkommen und unter Radiumbestrahlung charakteristische Farben annehmen. Als solche wurden zunächst Quarz, Fluorit und Kalzit gewählt.

Ein ganz hellbräunlicher Bergkrystall aus Brasilien, der sich unter Bestrahlung langsam tiefer verfärbt, zeigte nach dem Pressen, sei es partiell oder in der Pastillenpresse, keine merkliche Änderung in seinem Verhalten, ebensowenig wie gewöhnliches sich braun verfärbendes Glas.

Dagegen werden Fluorite, die sich unter Radiumbestrahlung blau färben, nach dem Pulverisieren bestrahlt, violett. Dies zeigte sowohl ein farbloser Fluorit vom Sarntal, der sich sonst nur langsam hellblau färbt, als auch ein helltürkisblauer Fluorit von Oberkirch in Baden, der sich sonst tiefindigoblau färbt. Die violette Farbe des gepreßten Fluorits erweist sich als wesentlich stabiler als die blaue des ungepreßten. Wiederholt ist festgestellt worden, daß das Blau des ungepreßten Fluorits spontan oder durch Erwärmen in ein stabileres Violett übergeht<sup>1</sup>, wie es auch in der Natur vorkommt (Wölsendorf usw.). Der Druck fördert hier die Ausbildung dieser stabileren Zentren. Licht schien für die Violettfärbung des gepreßten Fluorits nicht erforderlich, es wäre denn, daß die Lichtempfindlichkeit so groß ist, daß die geringste zur Erkennung des Farbtones erforderliche Lichtmenge schon momentan die Verfärbung bewirkt.

Farbloser Kalzit (isländischer Doppelspat) wird bekanntlich durch Radiumstrahlung gelb. Unter Druck pulverisiert und dann bestrahlt, wird er aber violett. Es gelingt auch, wenn auch viel schwerer als bei Steinsalz, einen Kalzitkrystall partiell zu pressen: die gepreßten Stellen werden violett, während die ungepreßten gelb bleiben. Besonders hübsch zeigte sich diese Wirkung, als ein Kalzit-spaltstück zwischen den gezahnten Backen eines Parallelschraubstockes gepreßt wurde. Nach der Bestrahlung erschienen die von den Zähnen herrührenden quadratischen Vertiefungen in der Kalzitoberfläche violett auf gelblichweißem Grund (der Krystall war im ganzen durch zahllose Spalten weißlich opak geworden). Unmittelbar nach der Bestrahlung im Dunkeln ist die Farbe der gepreßten Stellen lilagrau und wird erst im Licht, allerdings sehr rasch, violett.

Diese Beobachtungen an Kalzit sind von Interesse im Hinblick auf das von Headden<sup>2</sup> eingehend studierte Vorkommen von farblosem, gelbem und violetter Kalzit von Missouri. Wie Headden festgestellt hat, wird ein durch Erhitzen entfärbter violett gewesener Kalzit durch Radiumbestrahlung nicht wieder violett, sondern gelb wie die anderen Kalzite, und es liegt daher nahe, die violette Färbung einer Gitterstörung, wie sie durch den Druck bewirkt wird, zuzu-

<sup>1</sup> C. Doelter und J. Nagler, *Centralbl. f. Min.*, 1924, 673; H. Leitmeier, *Tschermak's Min. u. Petr. Mitt.* 38, 591, 1925; M. Henglein, *N. Jahrb. f. Min.*, 1926, A, 54.

<sup>2</sup> W. P. Headden, *Amer. Journ. of Science*, 6, 247, 1923.

schreiben, die durch das Erhitzen (Rekrystallisation) beseitigt wird. Es sei hier, um Mißverständnissen vorzubeugen, nochmals daran erinnert, daß diese Gitterstörungen nicht gerade durch Druck bewirkt sein müssen.

Aus Headden's Beobachtungen kann man eine gewisse Analogie zwischen dem gelben und violetten Kalzit einerseits, dem gelben und blauen, beziehungsweise violetten Steinsalz andererseits ableiten: die gelben Stadien zeigen Radiophotolumineszenz, die violetten (blauen) nicht, beide aber Thermolumineszenz. Das gelbe Stadium kann nach der Entfärbung durch Radiumbestrahlung regeneriert werden, das violette nicht ohne weiteres (Druck, Erhitzen). Das violette Stadium wird durch Druck begünstigt. Ein Unterschied zwischen den beiden Mineralien besteht nur darin, daß das gelbe Stadium mancher Kalzite<sup>1</sup> so stabil ist, daß es sich in der Natur ausbilden kann, das des Steinsalzes dagegen nicht.

Dank der außerordentlichen Gleitfähigkeit des Kalzits kann man an ihm versuchen, ob reine Gleitung allein auf die Verfärbung von Einfluß ist. Durch Aufdrücken einer Messerschneide auf die stumpfe Kante eines Kalzitpaltstückes können bekanntlich Gleitzwillinge erzeugt werden. Der Verfasser verdankt Herrn Hofrat Köchlin die Anleitung zu ihrer Herstellung sowie Herrn Direktor Michel das nötige Krystallmaterial. Derartige Gleitzwillinge wurden der Radiumbestrahlung ausgesetzt; auch nach wochenlanger Bestrahlung hoben sich die umgeklappten Teile in keiner Weise vom übrigen Krystall ab. Das Ganze war gleichmäßig gelb geworden. Auch ein nochmaliges Zurückklappen, das mit einiger Vorsicht manchmal zu erzielen ist, bleibt ohne Einfluß auf die Verfärbung. Bloße Gleitung ohne sonstige Störungen ist also, wenigstens im Falle des Kalzits, unwirksam.

### »Chemisch reine« Salze.

Eine größere Zahl als »chemisch rein« im Handel erhältlicher Salze wurde auf den Einfluß des Druckes auf die Verfärbung hin untersucht und zu diesem Zwecke vor der Bestrahlung in einer Pastillenpresse einem hohen Drucke ausgesetzt. Für die Presse, die einen hohen Druck aushalten und ein rasches Auswechseln der Substanzen sowie leichte Reinigung gestatten muß, erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgende Form als zweckmäßig (Fig. 3). Drei rechteckige Stahlplatten ( $40 \times 32 \times 7$  mm) sind mit je vier Bohrungen zur Aufnahme von Schrauben, deren Köpfe in der Grundplatte versenkt werden, versehen; zwei Platten tragen überdies eine zentrale Bohrung von 6 mm Durchmesser. In diese paßt ein Stempel aus gehärtetem Stahl von der in der Figur angegebenen Form. Nach dem Zusammenschrauben der drei Platten wird die zentrale Bohrung bis nahe an den oberen Rand mit dem

<sup>1</sup> Über eine merkliche Dunkelreaktion des verfärbten Doppelspates siehe L. Groeger, Wiener Sitz.-Ber. (IIa), 135, 705, 1926.

zu untersuchenden Pulver gefüllt, der Stempel eingesetzt und das Ganze zwischen die Backen einer Spindelpresse gebracht. Aus dem mit einer Federwage bestimmten angewandten Zug und den Dimensionen der Pressenschraube ergibt sich ein wirksamer Druck von etwa 20.000 *kg* pro Quadratcentimeter, auf den Stempelquerschnitt bezogen. Nach dem Pressen befindet sich die Substanz in Form einer Pastille ganz innerhalb der Bohrung der mittleren Platte und kann nach Zerlegung des Apparates mittels der Schraubenschraube aus der Öffnung, in der sie feststeckt, herausgepreßt werden. Die Beanspruchung beim Pressen ist so stark, daß sich allmählich eine Einbuchtung der untersten Platte unter der zentralen Bohrung ausbildet, eine Verwerfung der Platten stattfindet und der Stempel aus gehärtetem Stahl nach einer längeren Versuchsreihe an der

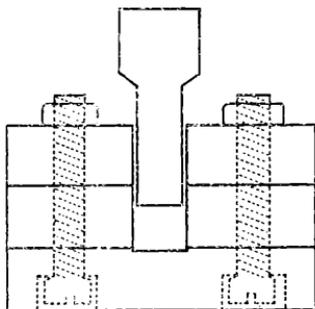


Fig. 3.

Verjüngungsstelle abbricht; immerhin lassen sich 10 bis 20 Pressungen ohne Ausbesserung des Apparates durchführen.

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die untersuchte Verbindung, die zweite ihre Herkunft und nähere Bezeichnung, die dritte die Verfärbung im ungepreßten, die vierte im gepreßten Zustand. »Nichts« bedeutet, daß nach mehrtägiger Bestrahlung mit 610 *mg* Radiumelement in zirka 1 *cm* Abstand von der Präparatachse keine Verfärbung bemerkt werden konnte. Für einige Substanzen ist in der letzten Spalte die Verfärbung angegeben, die sie aus der Schmelze erstarrt bei Bestrahlung annehmen.

Aus der Tabelle können zunächst folgende Ergebnisse abgelesen werden:

1. Von den untersuchten Alkalihalogeniden zeigt außer Na Cl nur Na F eine Beeinflussung der Verfärbung durch Druck (graublau Druckfarbe).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> In der ersten Mitteilung (l. c. p. 56) war eine wenig ausgesprochene Veränderung der Farbe des gepreßten, bestrahlten Sylvins bei der Belichtung gegen graublau angegeben worden, die nicht sehr überzeugend wirkte; dagegen hat A. Smekal (l. c.) am mit Kaliumdampf gefärbten Sylvins eine blaue Druckfarbe festgestellt. Es werden wohl die verschiedenen Stabilitätsverhältnisse diesen Unterschied bedingen.

Tabelle.

Substanz	Herkunft und nähere Bezeichnung	Verfärbung		
		ungepreßt	gepreßt	aus der Schmelze erstarrt <sup>1</sup>
NaF	Kahlbaum	nichts	graublau	—
NaCl	Kahlbaum, z. Anal. m. Garantiesch.	gelb	graublau	—
KCl	Kahlbaum, z. Anal. m. Garantiesch.	purpurviolett	purpurviolett	—
NaBr	Kahlbaum	nichts	nichts	—
KBr	Kahlbaum	hellblau	schwach bläul.	—
NaJ	Kahlbaum	gelblich	gelblich	—
KJ	Kahlbaum	gelblich	gelblich	—
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kahlbaum	nichts	nichts	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kahlbaum, zur Analyse	nichts	rötlichlila	lilafleischfarben (Gold- stein, St. Meyer und K. Przibram)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kahlbaum, zur Analyse	nichts	bläulichlila	violett bis grünlichblau (Goldstein, St. Meyer und K. Przibram)
CaCO <sub>3</sub>	Kahlbaum, zur Analyse	nichts	rötlichviolett	—
SrCO <sub>3</sub>	Kahlbaum, chem. rein	nichts	nichts	—
BaCO <sub>3</sub>	Kahlbaum, zur Analyse	nichts	türkisblau	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kahlbaum, z. Anal. m. Gar., wasserhältig	nichts	nichts	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kahlbaum, z. Anal. m. Gar., entwässert	nichts	bläulichgrau	bläulichgrau bis violett (Goldstein, St. Meyer und K. Przibram)
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Kahlbaum, z. Anal. m. Garantiesch.	ganz schwach milchig- bläulich	purpurviolett	grün bis grünblau (Goldstein und K. Przibram)
SrSO <sub>4</sub>	Kahlbaum	nichts	schwach lila	lila u. blau (St. Meyer und K. Przibram)
BaSO <sub>4</sub>	Kahlbaum	nichts	schwach grau	grün, blau (St. Meyer und K. Przibram)
CaF <sub>2</sub>	Schuchardt, purissimum	nichts	nichts	—

<sup>1</sup> Siehe die Zusammenstellung bei St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), 123, 656, 1914.

2. Eine Reihe anderer Salze,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (wasserfrei),  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{BaSO}_4$ , die sich ohne besondere Vorbehandlung nicht oder nur sehr schwach verfärben, verfärben sich nach dem Pressen.

3. Das reinste käufliche  $\text{CaCO}_3$  verfärbt sich nach dem Pressen ebenso violett wie natürlicher Kalzit, obwohl ein Gelbwerden im ungepreßten Zustand bei jenem nicht beobachtet wird.

4. Die Druckfarbe, sofern sie von der Verfärbung des ungepreßten Salzes überhaupt verschieden ist, variiert bei den verschiedensten Salzen nur zwischen Türkisblau und Violett.

5. Reinstes  $\text{CaF}_2$  zeigt im Gegensatz zum natürlichen Fluorit keine Druckfarbe.

6. Die Druckfarbe stimmt in einigen Fällen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ) mit der Farbe überein, die das aus der Schmelze erstarrte Salz bei Bestrahlung annimmt, beim Kahlbaum'schen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aber nicht.

Zu diesen einzelnen Punkten ist folgendes zu bemerken:

Zu 1. Unter Beeinflussung ist hier eine Änderung des Farbtones oder eine Verfärbung einer Substanz, die sich sonst nicht merklich verfärbt, verstanden; daß die Geschwindigkeit der Verfärbung wesentlich durch Druck gesteigert wird, ist schon früher auch am Sylvin festgestellt worden. Eine eingehendere Untersuchung des  $\text{NaF}$  wäre im Hinblick auf die interessante Arbeit von T. Barth und G. Lunde<sup>1</sup> über das in der Natur vorkommende  $\text{NaF}$  (Villauvit) angezeigt.

Zu 2. Daß an diesen Substanzen, die im ungeschmolzenen und ungepreßten Zustand wasserfrei nur als Pulver zur Untersuchung gelangten, keine Verfärbung beobachtet wurde, könnte auf die schon einmal hier erwähnte, der Beobachtung schwacher Verfärbungen ungünstige optische Beschaffenheit des Pulvers geschoben werden, so daß dann die Wirkung des Druckes lediglich in der Zurückdrängung des Anteiles an zerstreutem weißem Lichte bestände. Um dies zu prüfen, wurden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  erst als Pulver bestrahlt, und zwar dreimal so lange als zur Verfärbung der gepreßten Salze nötig war, und dann gepreßt. Bis auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , bei dem die Beobachtung durch die starke Hydroskopie beeinträchtigt wird und das nach dem Pressen vielleicht eine Spur grauviolett erschien, waren alle Pastillen nach dem Pressen rein weiß, so daß wenigstens bei diesen Substanzen eine echte Druckwirkung vorliegt.

Zu 3. Aus dem Verhalten des käuflichen »chemisch reinen«  $\text{CaCO}_3$  ist selbstverständlich nicht zu schließen, daß die Verfärbung des natürlichen gepreßten Kalzits nicht einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, sondern nur, daß, wenn eine Verunreinigung mitspielt, ihre Menge so gering sein kann, daß die chemische Reinigung zu ihrer Beseitigung nicht ausreicht. Headden<sup>2</sup> hat übrigens natürliche

<sup>1</sup> T. Barth und G. Lunde, Centralbl. f. Min., 1927, A. 57:

<sup>2</sup> H. P. Headden, Proc. Colorado Scient. Soc., 1, 420, 1923.

Kalzite gefunden, die durch Radiumbestrahlung nicht beeinflusst werden sollen.

Zu 4. Die geringe Variation der Druckfarbe sowie der Umstand, daß z. B. in der Reihe der Erdalkali-Carbonate  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  eine Druckfarbe zeigen,  $\text{SrCO}_3$  aber nicht, wofür, wenn es sich nicht um zufällige Beimengungen handelt, kaum ein Grund angegeben werden könnte, spricht für die Mitwirkung einer Verunreinigung. Es liegt nahe, an Spuren von Natriumsalzen zu denken. Daß die Verunreinigung nicht etwa durch das Pressen hineingebrachte Eisenspuren sind, geht daraus hervor, daß verschiedene und dabei sonst ähnlich gebaute Substanzen (vgl. z. B. die Erdalkalikarbonate) charakteristische Unterschiede aufweisen — die Versuche wurden natürlich mehrmals wiederholt — und daß derartige Verunreinigungen, die sich oberflächlich nicht vermeiden lassen, doch nicht in das Innere eindringen können, während ein Querschnitt durch die Pastille stets eine Färbung durch die ganze Masse zeigt.

Es sei hervorgehoben, daß die Farben der gepreßten Kalzium-, Strontium- und Bariumsalze nicht den Lenard'schen Druckfarben der entsprechenden Sulfide gleich sind (Ca bräunlichfleischrot, Sr kirschrot, Ba grün).<sup>1</sup> Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, daß die hier untersuchten Substanzen nach dem Pressen sich ohne Radiumbestrahlung im Tageslicht allein nicht verfärben, wie durch eigene Kontrollversuche festgestellt wurde.

Zu 5. Sichergestellt ist die Mitwirkung einer Verunreinigung beim natürlichen Fluorit durch das Fehlen der Verfärbung beim gepreßten  $\text{CaF}_2$  purissimum. Die große Mannigfaltigkeit der Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen, oft innerhalb eines einzigen kleinen Fluoritkrystallstückchens, hat ja schon immer zu diesem Schlusse gedrängt.

Zu 6. Besonders auffallend ist das Verhalten des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  von Kahlbaum. Wie Goldstein nachgewiesen hat, wird käufliches  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , das sich sonst kaum merklich verfärbt, nach dem Erstarren aus der Schmelze bestrahlt grün, ein Verhalten, das das hier untersuchte Produkt auch zeigte. Nach Goldstein<sup>2</sup> sind hierfür Spuren von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verantwortlich. Wird aber das  $\text{K}_2\text{SO}_4$  statt geschmolzen gepreßt, so wird es durch Bestrahlung grell purpurviolett. Wird aus der Schmelze erstarrtes Salz gepreßt und bestrahlt, so wird es mehr bläulichviolett, und auch wenn man das nach dem Schmelzen bestrahlte grüne Salz preßt, wird es blau und unter Einwirkung des Tageslichtes blauviolett. Die zuerst auftretende blaue Farbe scheint ohne Einwirkung des Lichtes zu entstehen, es wäre denn, daß auch hier die Lichtempfindlichkeit des grünen gepreßten Salzes so groß ist, daß schon die geringste zur Beobachtung der Farbe

<sup>1</sup> Siehe z. B. die Zusammenstellung bei R. Tomaschek, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von E. Tiede und F. Richter. 4. Bd., 2. Hälfte, p. 336.

<sup>2</sup> E. Goldstein, Phys. Zeitschr. 3, 149, 1902.

erforderliche Lichtmenge wirksam ist. Man hat es hier wohl mit ähnlichen Verhältnissen zu tun wie beim gepreßten Steinsalz: das Grün entspräche der gelben Farbe des ungepreßten Steinsalzes, das Blau der durch die Radiumbestrahlung bewirkten schwärzlichgelben des gepreßten Salzes und das Violett der durch Belichtung aus jener hervorgehenden blauen Farbe. Das mittlere Stadium stellt ein Gemisch aus der Farbe der weniger und der mehr gestörten Zentren dar, aus dem dann das Licht die letzteren allein auswählt.

Die Frage, ob bei der Druckwirkung Verunreinigungen mitwirken oder nicht, kann natürlich nur gelöst werden, wenn es gelingt, absolut reine Salze herzustellen. Goldstein erhielt durch Umkrystallisierung ein  $K_2SO_4$ , das sich auch nach dem Schmelzen nicht verfärbte. Die Herstellung eines derartigen Produktes ist uns bisher noch nicht gelungen, doch hat Herr F. Hecht, Demonstrator am Institut für analytische Chemie (Prof. A. Franke), dem ich für seine Mühe bestens danken möchte, aus mit heißem Wasser digeriertem Kaliumtartrat (zur möglichen Beseitigung von etwa anwesenden Natriumspuren) durch wiederholtes Abdampfen mit Schwefelsäure ein Präparat erhalten, das sich nach dem Schmelzen wesentlich weniger grün färbte als das Kahlbaum'sche Präparat, während nach dem Pressen beide Präparate sich merklich gleich purpurviolett färbten.

Nach Goldstein erhält man eine violette Farbe beim Bestrahlen, wenn man  $K_2SO_4$  mit einer Spur  $NaCl$  schmilzt, ein Verhalten, das hier reproduziert werden konnte.

Rührt die violette Farbe des gepreßten  $K_2SO_4$  auch von einer Verunreinigung, so muß angenommen werden, daß der Druck entweder eine andere, etwa  $Na$ , aktiviert als das Schmelzen (Carbonat) oder aber dieselbe Verunreinigung auf eine andere Weise. Diese Aktivierung könnte in einem Absprennen von Ionen aus ihren Bindungen beruhen, wie es im Falle des Steinsalzes angenommen worden ist und wie sie der Lenard'schen Auffassung<sup>1</sup> der Druckfarben der Sulfide entspricht. Es wäre aber auch an die Möglichkeit zu denken, daß durch den innigeren Kontakt in der gepreßten Substanz gewisse die Verfärbung begünstigende Komplexe gebildet werden; derartige Reaktionen und Umlagerungen unter Druck wären nichts Auffallendes, konnten doch L. Vegard und Th. Hauge<sup>2</sup> vor kurzem die Bildung von Mischkrystallen durch innigen Kontakt fester Phasen nachweisen.

Eine Reinigung wurde auch beim  $NaCl$  versucht, und zwar durch Fällung mit Chlorwasserstoffgas aus konzentrierter wässriger Lösung. Das Präzipitat verhielt sich aber, auch was die Verfärbung nach dem Pressen betrifft, nicht anders als das Ausgangsmaterial (Kahlbaum, zur Analyse, mit Garantieschein). Im Falle des  $NaCl$  ist es im Hinblick auf die außerordentlich tiefe Verfärbung (schwarz),

<sup>1</sup> P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift, p. 684, 1904.

L. Vegard und Th. Hauge, Zeitschr. f. Phys., 42, 1, 1927

die man durch Druck erhalten kann, höchst unwahrscheinlich, daß man es hier mit Verunreinigungen zu tun hat, wie denn überhaupt die reinsten bisher dargestellten NaCl-Präparate sich ebenso verfärben ließen wie weniger reine.<sup>1</sup>

### Zusammenfassung.

Die Fortsetzung der Untersuchung über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes ergibt unter anderem, daß ein blau gewordenes Preßsalz nach Pulverisieren und neuerlichem Zusammenpressen gelb und hierauf im Lichte wieder blau wird, während natürliches Blausalz (A. Smekal) und durch Radiumbestrahlung und Erhitzen blau gewordenes Steinsalz beim Pressen violett und nicht gelb wird. Diese Tatsachen werden mit der größeren Labilität der Farbe (auch der blauen) des Preßsalzes in Beziehung gesetzt.

Fluorit, der sonst durch Bestrahlung blau wird, und Kalzit, der sonst gelb wird, werden, nach dem Pressen bestrahlt, violett. Beim Kalzit kann gezeigt werden, daß reine Gleitung den Verfärbungsprozeß nicht beeinflusst.

Bei der Untersuchung einer größeren Zahl von käuflichen »chemisch reinen« Salzen ergeben sich Druckfarben, die, sofern sie überhaupt von der Färbung der ungepreßten Substanz abweichen, nur zwischen Violett und Türkisblau variieren. Bei manchen Substanzen wirkt Druck im selben Sinne auf die Verfärbbarkeit wie Glühen oder Schmelzen, bei anderen nicht. Insbesondere wird gefunden, daß ein  $K_2SO_4$ , das sich ohne Vorbehandlung kaum merklich verfärbt, nach dem Erstarren aus der Schmelze bestrahlt aber grün wird (Spuren von  $K_2CO_3$  nach Goldstein), gepreßt statt geschmolzen sich violett verfärbt. Die Frage der »Aktivierung« von Verunreinigungen durch Druck statt durch thermische Behandlung wird erörtert.

---

<sup>1</sup> E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann., 64, 78, 1898, E. Goldstein, l. c., H. Leitmeier, l. c.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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 des Institutes für Radiumforschung Nr. 206. Weitere Versuche über die Verfärbung gepreßter Salze. 435-446](#)