

## Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz II

Von

Karl Przibram

(Mit 5 Textfiguren und 2 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1929)

In der ersten Mitteilung unter obigem Titel<sup>1</sup> war bereits darauf hingewiesen worden, daß die blaue Farbe im Steinsalz teils krystallographisch orientiert und begrenzt, teils ganz unregelmäßig verteilt ist. Neuerdings hat sich C. Doelter mit diesem Verhalten beschäftigt in einer Arbeit,<sup>2</sup> auf die noch mehrmals zurückgekommen werden wird. Im folgenden wird erst die Morphologie des blauen Steinsalzes eingehender behandelt, sodann weitere Aufklärung seiner Entstehung versucht und schließlich die energetische Seite der Frage erörtert.

### Zur Morphologie des blauen Steinsalzes.

Die morphologischen Elemente des blauen Steinsalzes lassen sich etwa in folgendes Schema einordnen:

#### A. Krystallographisch orientierte und begrenzte Färbung.

- a) Nach dem Würfel, 1. blaue Würfel,  
2. blaue Schichten parallel den  
Würfelflächen,
- b) nach den Rhombendodekaeder: 1. breite Bänder, be-  
grenzt durch Dodekaederflächen,  
2. feine Schichten  
nach diesen  
Flächen.

#### B. Nicht krystallographisch bestimmte Färbung.

- a) Unregelmäßig begrenzte blaue Gebiete, 1. ausgedehnte  
Gebiete,  
2. kleine Körner;
- b) farblose Gebiete in der blauen Farbe, 1. farblose Höfe,  
2. bläschenfö-  
rmige Vertei-  
lung der  
blauen Farbe.

<sup>1</sup> K. Przibram, Mitt. d. Ra-Inst., Nr. 212, Wiener Ber. IIa, 136, 685, 1927.

<sup>2</sup> C. Doelter, Wiener Ber. I, 138, 113, 1929.

Zu *A, a 1*. Blaue Würfel im farblosen Salz beschreibt Doelter, kleine, zum Teil mikroskopisch kleine blaue Steinsalzwürfel finden sich massenhaft in dem von F. Cornu<sup>1</sup> untersuchten Sylvin von Kalusz.

*A, a 2*. Blaue Streifen parallel den Würfelkanten sind frühzeitig erkannt worden, siehe Focke und Bruckmoser.<sup>2</sup> Ein schönes Beispiel liefert ein Stück aus Löderburg bei Staffurt im Naturhistorischen Museum in Wien (H. 853, 1901, XIV). Die Schichtung ist hier auch an nicht blau gefärbten Stellen durch das Abwechseln von klaren und trüben Streifen zu erkennen, die ebenso orientiert sind wie die blauen Streifen. Bisweilen finden sich abwechselnd blaue und rotviolette Streifen, so an einem Stück aus Staffurt, in der Sammlung des Radiuminstitutes (Fig. 1, Taf. I). Hier ist bemerkenswert, daß die blauen Streifen stets über die violetten hervorragen; auch wo dunkle und hellblaue Streifen abwechseln, ragen die dunklen vor. Wo eine Schar von Streifen einer anderen Schar, die zur ersten senkrecht orientiert ist, begegnet, findet keine Durchkreuzung statt, sondern nur ein Zusammenschluß zu einer Ecke, so daß das bekannte bilderrahmenähnliche Aussehen zustande kommt, das im Falle des Fluorits H. Steinmetz<sup>3</sup> in so schönen Bildern festgehalten hat.

*A, b 1*. Die Rolle der Rhombendodekaederflächen beim blauen Steinsalz ist ebenfalls schon von Focke und Bruckmoser hervorgehoben worden. Ein so begrenztes blaues Gebiet ist in der ersten Mitteilung (Fig. 3, 4) abgebildet. Ein violettes Steinsalz von Staffurt (Sammlung des Radiuminstitutes) zeigt auf violetterm Grund einen breiten blauen Streifen, der, obwohl nicht ganz regelmäßig begrenzt, deutlich nach den Gleitlinien verläuft.

*A, b 2*. Die »Mikrostruktur« Focke's und Bruckmoser's ist sehr weitverbreitet und manchmal von entzückender Regelmäßigkeit. Im Gegensatze zu den unter *A, a, 2* angeführten Schichten nach den Würfelflächen durchkreuzen sich zueinander senkrecht stehende Schichtscharen, so daß eine Art schottisches Muster entsteht. Ein besonders schönes Stück, das diese Musterung schon makroskopisch zeigt, wurde dem Verfasser von Herrn Steinmetz aus der Sammlung des Mineralogischen Institutes der Technischen Hochschule in München zur Verfügung gestellt (Fig. 2, Taf. I).

*B, a 1*. Steinsalzstücke mit getrennten großen unregelmäßig begrenzten blauen Gebieten im Inneren führt C. Doelter in der eingangs genannten Arbeit an. Der Verfasser hat eine große Zahl derartiger Stücke untersucht und konnte durchwegs Anzeichen dafür finden, daß die getrennten blauen Gebiete auch verschiedenen Krystallindividuen angehören. Die Betrachtung der Stücke zeigt nämlich,

<sup>1</sup> F. Cornu, N. Jahrb. f. Mineralogie usw., 1908, I, 32.

<sup>2</sup> F. Focke und J. Bruckmoser, Tschermsk. Min.-Petr. Mitt. (N. F.), 43, 1906.

H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krystallogr. 61, 380, 1925.

daß sich zwischen den blauen Gebieten makroskopische Störungsgebiete, Spaltflächen, Einschlüsse usw. hinziehen, so daß die blauen Gebiete oft geradezu von derartigen Störungszonen umschlossen erscheinen (Fig. 3, Taf. II, beziehungsweise Fig. 3a, schematisch). Wo ein derartig umschlossenes Gebiet von einer relativ frischen Spaltfläche getroffen wird, zeigt diese meist eine merklich andere Orientierung als die Umgebung. An älteren, ausgelaugten Oberflächen zeigt sich die Trennung der einzelnen Gebiete oft durch Furchen an. Längs der erwähnten Zonen makroskopischer Störung, die wir als Grenzen verschiedener Krystallindividuen auffassen möchten, zieht sich die »milchige Trübung« Fockes und Bruckmosers hin. Sie erfüllt somit die äußersten Schichten der hier angenommenen Einzelkrystalle.

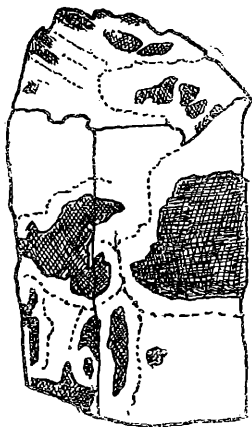


Fig. 3a.



Fig. 4.

*B, a 2.* Im verkleinerten Maßstabe erkennt man das geschilderte Verhalten an einem feinkörnigen blaupunktierten Steinsalz von Hallstatt, auf welches Herr Regierungsrat Morton den Verfasser unter Überlassung einer größeren Menge dieses Minerals freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die mikroskopische Untersuchung, bei der das Salz zur Aufhellung zweckmäßigerweise in Brombenzol eingebettet wird, zeigt, daß die einzelnen Körner des Salzes nur in ihrem Innern blau gefärbt sind, so daß das Präparat etwa an ein Zellengewebe mit blaugefärbten Kernen erinnert (Fig. 4).

*B, b 1.* In der früheren Mitteilung war schon darauf hingewiesen worden, daß die farblosen Höfe im blauen Steinsalze morphologisch durch einen farbzerstörenden, von einzelnen meist durch Störungen, Einschlüsse usw. kenntlichen Zentren ausgehenden Prozeß verständlich werden. Um ein Zentrum bilden sich kugelförmige (im Querschnitte kreisförmige) Höfe, um zwei benachbarte lemniskatische oder birnförmige, um Reihen von Zentren langgestreckte Höfe. Beim

weiteren Fortschreiten der Hofbildung nähern sich die von verschiedenen Zentren ausgehenden Höfe immer mehr, so daß schließlich nur schmale gekrümmte Streifen blauer Farbe oder kleine, vorwiegend konkav begrenzte Zwickel bestehen bleiben. Dadurch kommt es bisweilen zu einer ganz krausen Verteilung der blauen Farbe.

*B, b 2.* Eine besondere Form der Höfe stellen die von Focke und Bruckmoser beschriebenen blauen Bläschen dar, die in flächenhafter Projektion als blaue Ringe erscheinen. Sehr schön sind sie an einem Stück in der Sammlung des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Wiener Universität zu sehen, das wahrscheinlich auch die genannten Autoren in Händen gehabt haben. Das prismatische Handstück (Fig. 5, Taf. I) ist teilweise blau gefärbt. In diesem Teil sind dunkelblaue Ringe etwas elliptischer Form mit ihren Mittelpunkten längs Spaltebenen angeordnet; die große Achse der gestreckten Ellipsoide steht auf der Spaltfläche senkrecht. Außer diesen Ringen, die, wie man am besten bei Versenkung des Stückes in Brombenzol erkennt, einer hohlellipsoidischen Verteilung der Farbe entsprechen, finden sich kleine, dunkelblaue Ballen und farblose Höfe im blauen Gebiete. Das ganze blaue Gebiet ist umgeben von einer Zone milchiger Trübung, und auch hier finden sich die oben unter *B, a, 1* angeführten Zeichen, daß das blaue Gebiet einem anderen Krystallindividuum angehört als das von blauer Farbe freie. Rein morphologisch können die Ringe aufgefaßt werden als kugelförmige blaue Gebiete mit einem zentralen farblosen Hof. An einem anderen Stück von Staffurt (Sammlung des Radiuminstitutes) wurden auf blauvioletterm Gebiete farblose Höfe in einer Reihe angeordnet gefunden, die innen rotviolett eingesäumt erscheinen. Auch innen ganz rötlichviolette kreisrunde Flecken finden sich hier, die von einem dunkelblauen Saume umgeben sind. Es handelt sich hier wohl um etwas Ähnliches wie bei den oben beschriebenen Ringen.

Aus dem Zusammenspiel der hier aufgezählten morphologischen Elemente erklärt sich wohl zur Genüge der verwirrende Formenreichtum des blauen Steinsalzes. Über den Mechanismus, der der Bildung des blauen Steinsalzes zugrunde liegt, ist damit aber noch nichts gesagt.

### Zur Genese des blauen Steinsalzes.

Im Hinblick auf die von autoritativer Seite, nämlich von Herrn C. Doelter neuerdings in seinem Artikel über das blaue Steinsalz im Handbuch der Mineralchemie<sup>1</sup> und in der eingangs zitierten Arbeit erhobenen Einwendungen möchte ich zunächst betonen, daß ich nach wie vor H. Siedentopfs Ansicht, die Färbung des Blausalzes sei durch Natriumteilchen bewirkt, teile, ebenso wie die Ansicht, daß die Natriumteilchen wahrscheinlich durch eine radioaktive Einwirkung gebildet worden sind. Die Argumente Siedentopfs

<sup>1</sup> Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, Lieferung 13 und 14, Dresden und Leipzig 1928.

scheinen mir heute ebenso stichhaltig wie vor 24 Jahren. Herrn Doelters Gegenargumente sind, so viel ich sehe, im wesentlichen folgende:

1. Die Entfärbungstemperatur des natürlichen Blausalzes liegt viel tiefer als die des mit Natriumdampf gefärbten Salzes.

2. Das natürliche Blausalz gibt eine neutrale Lösung, das durch Radiumstrahlen verfärbte eine schwach alkalisch reagierende.

3. Die Absorptionsspektren des natürlichen Blausalzes und das des durch Natriumdampf gefärbten Salzes sind verschieden.<sup>1</sup>

4. Die blaue Farbe des natürlichen Blausalzes bleibt beim Überschichten mit Wasser und anderen auf Natrium wirkenden Reagenzien bestehen.

5. Die Bedingungen, unter denen Steinsalz durch Bestrahlung blau wird, sind in der Natur überhaupt nicht gegeben.

Zu 1. ist zu bemerken, daß dieses Verhalten durch meine und Fräulein Belars Versuche<sup>2</sup> längst aufgeklärt ist: Die thermische Entfärbung verläuft beim natürlichen Blausalz genau so wie bei dem durch Radiumstrahlen und Erwärmen blau gefärbten, wobei in beiden Fällen Thermolumineszenz auftritt; das mit Dampf gefärbte entfärbt sich erst bei viel höheren Temperaturen (ohne Thermolumineszenz), weil hier ein Überschuß von Natrium vorhanden ist, während bei den erstgenannten Salzarten das Natrium durch gleichzeitig neutralisierte Chloratome kompensiert ist.<sup>3</sup>

Zu 2. Dies ist auch der Grund, weshalb das natürliche Blausalz im Gegensatz zu dem mit Dampf gefärbten eine neutrale Lösung gibt. Die von Herrn Doelter angegebene schwache, aber mit Phenolphthalein noch nachweisbare alkalische Reaktion des durch Radiumstrahlen verfärbten Salzes wäre kein Gegenargument, auch wenn sie sich bestätigen sollte. Beim Laboratoriumsversuch wird eine freie Oberfläche bestrahlt, so daß Chlor entweichen könnte, wie dies bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen sehr lebhaft erfolgt; im Salzlager kann aber das während der Bestrahlung gebildete Chlor nicht ohne weiters entweichen und wird sich, bis das Stück gebrochen wird, längst an stabileren Lagen festgesetzt haben. Indessen habe ich mich trotz zahlreicher Versuche nicht von der Richtigkeit der Doelter'schen Beobachtung überzeugen können; es scheint somit gewagt, auf so unsicherer Grundlage einen fundamentalen Unterschied zwischen dem natürlichen Blausalz und dem durch Bestrahlung gefärbten zu konstruieren.

Zu 3. Da die Farbe des dampfgefärbten Salzes von gelb über purpur bis tiefblau variiert, die des natürlichen Blausalzes von lila bis indigo, so ist es selbstverständlich, daß man aus den beiden Arten Farbsalz Stücke auswählen kann, deren Spektren sich nicht

<sup>1</sup> T. E. Phipps und W. R. Brode, Journ. phys. Chem. 30, 507, 1926.

<sup>2</sup> K. Prziбрам und M. Belar, Wr. Ber. IIa 132, 261, 1923.

<sup>3</sup> J. Schultzyky (Diss. Halle, 1926) glaubt, im natürlichen blauen Steinsalz freies Chlor in einem mit der Farbenintensität proportional anwachsenden Betrage von der Größenordnung  $10^{-6}$  nachgewiesen zu haben.

gleichen. Man vergleiche dagegen die Absorptionsspektren des durch Bestrahlung und Erwärmung gefärbten und des natürlichen violetten Salzes in der zitierten Arbeit des Verfassers und Fräulein Belars.<sup>1</sup>

Zu 4. Es ist richtig, daß man die blaue Farbe des natürlichen Blausalzes unter Wasser beobachten kann, bis das ganze Stück aufgelöst ist. Dies ist aber kein Argument gegen die Annahme von Natriumteilchen als Pigment, denn man kann denselben Versuch mit gleichem Erfolg auch mit dampfgefärbtem Salz anstellen, das doch sicher durch Natriumteilchen gefärbt ist. Der Versuch besagt eben nur, daß das Wasser während der Versuchsdauer nicht in jene Störungsstellen eindringt, an denen die Natriumteilchen sitzen. Beim Auflösen verschwindet, wie bekannt, die Farbe vollständig, was bei Natriumfärbung selbstverständlich ist.

Zu 5. Es ist richtig, daß im Laboratorium gewöhnliches Steinsalz erst beim Erhitzen auf zirka 200° nach der Bestrahlung blau wird oder gepreßtes Salz erst nach Belichtung. Allein die Untersuchung von Fräulein Zekert<sup>2</sup> haben im Absorptionsspektrum des verfärbten Steinsalzes schon bei viel tieferen Temperaturen (80°) Andeutungen der Verschiebung der Farbe gegen blau ergeben und, wie schon früher bemerkt, kann der in kurzer Zeit nur bei hoher Temperatur verlaufende Prozeß bei hinreichender Zeitdauer auch bei niedrigerer Temperatur zustande kommen, besonders wenn die Blaufärbung noch durch Gitterstörungen begünstigt wird. Daß in der Natur Belichtung zur Blaufärbung des gepreßten Salzes nicht nötig sein muß, wurde ebenfalls schon auf Grund des Prinzips der »natürlichen Auslese des Stabilsten« betont.<sup>3</sup>

Nach unserer Anschauung kommt also die Blaufärbung durch Einwirkung einer Strahlung auf Steinsalz, dessen Krystallgitter in passender Weise durch Druck oder Verunreinigungen<sup>4</sup> gestört ist, zustande. Der Grad der Störung, der für die Blaufärbung günstig ist, liegt wahrscheinlich zwischen sehr engen Grenzen, da sehr geringe Störung die Verfärbung erschwert, eine zu große Störung aber die Stabilität der Färbung verringert, wohl mit ein Grund für

<sup>1</sup> L. c. p. 268, Fig. 3a und b.

<sup>2</sup> B. Zekert, Wiener Ber. IIa, 136, 337, 1927. Neuere Messungen siehe bei P. Leroux; C. R. 188, 904, 1929.

<sup>3</sup> K. Prziham, Wiener Ber. IIa, 138, 488, 1929. Der früher (Wiener Ber. IIa, 136, 54, 1927) erwähnte Dauerversuch mit schwacher Bestrahlung eines gepreßten Steinsalzstückes ist durch die Entdeckung des Einflusses der Rekrystallisation auf die Verfärbung illusorisch geworden. Um Rekrystallisation zu vermeiden, müßte eine so geringe Pressung vorgenommen werden, daß Blaufärbung in absehbarer Zeit nicht zu erwarten wäre; die langen Zeiten geologischer Prozesse lassen sich eben im Laboratorium nicht ohne weiteres ersetzen.

<sup>4</sup> Daß die für die Verfärbung günstigen Gitterstörungen ausschließlich durch Druck bewirkt werden, wie man der Darstellung meiner Arbeiten in Herrn Doelters Artikel im Handbuch der Mineralchemie entnehmen könnte, habe ich nie behauptet, sondern stets auch auf die mögliche Rolle von Verunreinigungen hingewiesen (Wiener Ber. IIa, 136, 55, 1927); sie ist durch die Versuche von E. Jahoda (Wiener Ber. IIa, 135, 688, 1926) bewiesen. Quantitative Angaben über den Einfluß von »Fremdionen« auf die Verfärbung siehe neuerdings bei A. Smakula, Göttinger Nachr. 1929. 110.

die relative Seltenheit des blauen Steinsalzes. Als Strahlenquelle kommt wahrscheinlich, wie Doelter zuerst bemerkt hat, das Kalium, für die Zerstörung der Farbe (Höfe usw.) Rekrystallisation und vielleicht auch eine allerdings sehr langsam erfolgende Diffusion von Feuchtigkeit oder Sauerstoff in Betracht. Auf Grund dieser Vorstellungen sind die eingangs angeführten morphologischen Elemente des blauen Steinsalzes folgendermaßen zu verstehen:

*A, a.* Die Begrenzung durch Würfelflächen, beziehungsweise die Schichtung parallel zu diesen ist, wie dies ja auch C. Doelter tut, sicher als Schichtkrystallbildung aufzufassen. Nicht zu entscheiden ist vorläufig, ob die blauen Partien einen größeren Reichtum an strahlender Substanz (Kalium?) oder nur an einer gitterstörenden und daher für die Strahlung sensibilisierenden Verunreinigung aufweisen, als die ungefärbten Teile. Das Vorragen der dunkelblauen Schichten über die hellblauen und violetten ist auf den gegen die farbigen Teile vorschreitenden Farbzerstörungsprozeß zurückzuführen, dem die heller oder durch kleinere labilere Teilchen violett gefärbten Partien weniger widerstehen können als die stabiler dunkelblau gefärbten.<sup>1</sup>

*A, b.* Das Auftreten der Rhombendodekaderflächen als Begrenzung der blauen Farbe deutet auf einseitigen Druck (plastische Deformation, Translation) hin. Die Annahme, es sei ein Farbstoff zwischen die durch Translation gebildeten Gleitflächen eingedrungen, scheint vorläufig eine überflüssige Hypothese zu sein, da ja experimentell erwiesen ist, daß geglittene Gebiete in Steinsalz schon an sich zur Verfärbung prädisponiert sind.

Daß derartige Stücke tatsächlich einem deformierenden Druck ausgesetzt waren, ist bisweilen an Knickungen der Oberfläche zu erkennen, so an dem auf Taf. II in Fig. 6 im durchfallenden, in Fig. 7 von der entgegengesetzten Seite aus im reflektierten Licht abgebildeten tiefblauen Stücke vom Kaliwerk Asse bei Braunschweig. Eine Seitenfläche dieses Stückes zeigt eine eigenartige Knickung in zwei Stufen, in Fig. 7 an der verschiedenen Intensität des reflektierten Lichtes kenntlich, die beistehende Skizze, Fig. 8, in einem idealen Querschnitt wiedergibt. Die Knickung setzt sich durch das ganze Stück fort, wie an dem Flächenstück *h, g* zu erkennen ist, das dem Flächenstück *b, c* auf der anderen Seite entspricht. Die Fläche, längs welcher die Knickung erfolgt ist, läßt sich auch an einer Furche in der Oberfläche *a, e, f, i* längs *b, h* erkennen.

<sup>1</sup> Die Schichtung ist bei dem in Fig. 1 abgebildeten Stück auch an einer leichten Riefelung der Oberfläche zu erkennen. Dieser Befund erinnert an den von H. Michel und dem Verfasser bei Radiumbestrahlung des blauen Zirkons von Siam erhaltenen (Wiener Anz., 5. März 1925); es ergab sich eine streifige Verfärbung, die einer Riefelung der Oberfläche entsprach. Auch bei Bestrahlung von natürlichem farblosen Steinsalz erhält man häufig streifige Verfärbung, besonders nach dem thermischen Blauanschlag (M. Belar, Wiener Ber. IIa, 135, 192, 1926): man kann daher nicht, wie Herr Doelter dies in der eingangs zitierten Arbeit tut, die Streifung der natürlichen Färbung als Argument gegen einen radioaktiven Ursprung dieser Färbung anführen.

gleichen. Man vergleiche dagegen die Absorptionsspektren des durch Bestrahlung und Erwärmung gefärbten und des natürlichen violetten Salzes in der zitierten Arbeit des Verfassers und Fräulein Belars.<sup>1</sup>

Zu 4. Es ist richtig, daß man die blaue Farbe des natürlichen Blausalzes unter Wasser beobachten kann, bis das ganze Stück aufgelöst ist. Dies ist aber kein Argument gegen die Annahme von Natriumteilchen als Pigment, denn man kann denselben Versuch mit gleichem Erfolg auch mit dampfgefärbtem Salz anstellen, das doch sicher durch Natriumteilchen gefärbt ist. Der Versuch besagt eben nur, daß das Wasser während der Versuchsdauer nicht in jene Störungsstellen eindringt, an denen die Natriumteilchen sitzen. Beim Auflösen verschwindet, wie bekannt, die Farbe vollständig, was bei Natriumfärbung selbstverständlich ist.

Zu 5. Es ist richtig, daß im Laboratorium gewöhnliches Steinsalz erst beim Erhitzen auf zirka 200° nach der Bestrahlung blau wird oder gepreßtes Salz erst nach Belichtung. Allein die Untersuchung von Fräulein Zekert<sup>2</sup> haben im Absorptionsspektrum des verfärbten Steinsalzes schon bei viel tieferen Temperaturen (80°) Andeutungen der Verschiebung der Farbe gegen blau ergeben und, wie schon früher bemerkt, kann der in kurzer Zeit nur bei hoher Temperatur verlaufende Prozeß bei hinreichender Zeitdauer auch bei niedrigerer Temperatur zustande kommen, besonders wenn die Blaufärbung noch durch Gitterstörungen begünstigt wird. Daß in der Natur Belichtung zur Blaufärbung des gepreßten Salzes nicht nötig sein muß, wurde ebenfalls schon auf Grund des Prinzips der »natürlichen Auslese des Stabilsten« betont.<sup>3</sup>

Nach unserer Anschauung kommt also die Blaufärbung durch Einwirkung einer Strahlung auf Steinsalz, dessen Krystallgitter in passender Weise durch Druck oder Verunreinigungen<sup>4</sup> gestört ist, zustande. Der Grad der Störung, der für die Blaufärbung günstig ist, liegt wahrscheinlich zwischen sehr engen Grenzen, da sehr geringe Störung die Verfärbung erschwert, eine zu große Störung aber die Stabilität der Färbung verringert, wohl mit ein Grund für

<sup>1</sup> L. c. p. 268, Fig. 3a und b.

<sup>2</sup> B. Zekert, Wiener Ber. IIa, 136, 337, 1927. Neuere Messungen siehe bei P. Leroux; C. R. 188, 904, 1929.

<sup>3</sup> K. Prziham, Wiener Ber. IIa, 138, 488, 1929. Der früher (Wiener Ber. IIa, 136, 54, 1927) erwähnte Dauerversuch mit schwacher Bestrahlung eines gepreßten Steinsalzstückes ist durch die Entdeckung des Einflusses der Rekrystallisation auf die Verfärbung illusorisch geworden. Um Rekrystallisation zu vermeiden, müßte eine so geringe Pressung vorgenommen werden, daß Blaufärbung in absehbarer Zeit nicht zu erwarten wäre; die langen Zeiten geologischer Prozesse lassen sich eben im Laboratorium nicht ohne weiters ersetzen.

<sup>4</sup> Daß die für die Verfärbung günstigen Gitterstörungen ausschließlich durch Druck bewirkt werden, wie man der Darstellung meiner Arbeiten in Herrn Doelters Artikel im Handbuch der Mineralchemie entnehmen könnte, habe ich nie behauptet, sondern stets auch auf die mögliche Rolle von Verunreinigungen hingewiesen (Wiener Ber. IIa, 136, 55, 1927); sie ist durch die Versuche von E. Jahoda (Wiener Ber. IIa, 135, 688, 1926) bewiesen. Quantitative Angaben über den Einfluß von »Fremdionen« auf die Verfärbung siehe neuerdings bei A. Smakula, Göttinger Nachr. 1929. 110.



die relative Seltenheit des blauen Steinsalzes. Als Strahlenquelle kommt wahrscheinlich, wie Doelter zuerst bemerkt hat, das Kalium, für die Zerstörung der Farbe (Höfe usw.) Rekrystallisation und vielleicht auch eine allerdings sehr langsam erfolgende Diffusion von Feuchtigkeit oder Sauerstoff in Betracht. Auf Grund dieser Vorstellungen sind die eingangs angeführten morphologischen Elemente des blauen Steinsalzes folgendermaßen zu verstehen:

*A, a.* Die Begrenzung durch Würfelflächen, beziehungsweise die Schichtung parallel zu diesen ist, wie dies ja auch C. Doelter tut, sicher als Schichtkrystallbildung aufzufassen. Nicht zu entscheiden ist vorläufig, ob die blauen Partien einen größeren Reichtum an strahlender Substanz (Kalium?) oder nur an einer gitterstörenden und daher für die Strahlung sensibilisierenden Verunreinigung aufweisen, als die ungefärbten Teile. Das Vorragen der dunkelblauen Schichten über die hellblauen und violetten ist auf den gegen die farbigen Teile vorschreitenden Farbzerstörungsprozeß zurückzuführen, dem die heller oder durch kleinere labilere Teilchen violett gefärbten Partien weniger widerstehen können als die stabiler dunkelblau gefärbten.<sup>1</sup>

*A, b.* Das Auftreten der Rhombendodekaderflächen als Begrenzung der blauen Farbe deutet auf einseitigen Druck (plastische Deformation, Translation) hin. Die Annahme, es sei ein Farbstoff zwischen die durch Translation gebildeten Gleitflächen eingedrungen, scheint vorläufig eine überflüssige Hypothese zu sein, da ja experimentell erwiesen ist, daß geglittene Gebiete in Steinsalz schon an sich zur Verfärbung prädisponiert sind.

Daß derartige Stücke tatsächlich einem deformierenden Druck ausgesetzt waren, ist bisweilen an Knickungen der Oberfläche zu erkennen, so an dem auf Taf. II in Fig. 6 im durchfallenden, in Fig. 7 von der entgegengesetzten Seite aus im reflektierten Licht abgebildeten tiefblauen Stücke vom Kaliwerk Asse bei Braunschweig. Eine Seitenfläche dieses Stückes zeigt eine eigenartige Knickung in zwei Stufen, in Fig. 7 an der verschiedenen Intensität des reflektierten Lichtes kenntlich, die beistehende Skizze, Fig. 8, in einem idealen Querschnitt wiedergibt. Die Knickung setzt sich durch das ganze Stück fort, wie an dem Flächenstück *h, g* zu erkennen ist, das dem Flächenstück *b, c* auf der anderen Seite entspricht. Die Fläche, längs welcher die Knickung erfolgt ist, läßt sich auch an einer Furche in der Oberfläche *a, e, f, i* längs *b, h* erkennen.

<sup>1</sup> Die Schichtung ist bei dem in Fig. 1 abgebildeten Stück auch an einer leichten Riefelung der Oberfläche zu erkennen. Dieser Befund erinnert an den von H. Michel und dem Verfasser bei Radiumbestrahlung des blauen Zirkons von Siam erhaltenen (Wiener Anz., 5. März 1925); es ergab sich eine streifige Verfärbung, die einer Riefelung der Oberfläche entsprach. Auch bei Bestrahlung von natürlichem farblosen Steinsalz erhält man häufig streifige Verfärbung, besonders nach dem thermischen Blauanschlag (M. Belar, Wiener Ber. IIa, 135, 192, 1926): man kann daher nicht, wie Herr Doelter dies in der eingangs zitierten Arbeit tut, die Streifung der natürlichen Färbung als Argument gegen einen radioaktiven Ursprung dieser Färbung anführen.

Außerdem sind die Knickflächen im Innern des Krystalls durch etwa millimeterbreite farblose Zonen kenntlich (siehe Fig. 6, Tafel II), über die noch zu reden sein wird. Sie sind ebenso wie die Furche *b*, *h* leicht gekrümmt. Die Kanten der Knickungen verlaufen parallel der Würfelflächendiagonale.

Derartige Knickungen sind auch an einem violetten Steinsalzstück von Staßfurt zu sehen, nur verlaufen in diesem Falle die Kanten der Knickungen parallel zu einer Würfelkante. Auch hier ist die Knickfläche durch eine farblose Zone gekennzeichnet. Dieses Stück läßt den erfolgten Druck besonders deutlich durch das Auftreten von Gleitlinien nach den Würfelflächendiagonalen erkennen, längs welcher sich auch, wie schon erwähnt, verschieden gefärbte Bänder hinziehen. Die Orientierung der Knickung nach der Würfelkante läßt es aber hier zweifelhaft erscheinen, ob die Knickung durch Druck bewirkt oder nicht primär durch Änderung der Wachstumsrichtung bedingt ist.

Die beiden beschriebenen Stücke unterscheiden sich noch in einem Punkte: das erstgenannte, wohl sicher durch Druck geknickte,

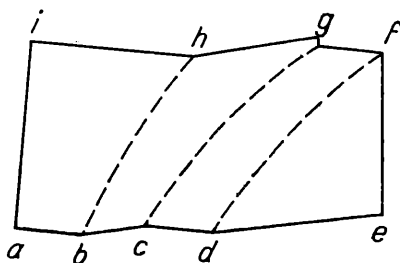


Fig. 8.

zeigt keinen Pleochroismus, das zweite, das die Druckwirkung an den Gleitlinien erkennen läßt, zeigt deutlichen Pleochroismus zwischen Blau und Violett. Hieraus kann man folgern, daß der Druck im ersten Falle vor der Blaufärbung gewirkt hat — dann fällt ja die Veranlassung zum Pleochroismus nach Siedentopf, die Gleichrichtung der nadel- oder blättchenförmigen Natriumteilchen durch den Druck, weg<sup>1</sup> — im zweiten Fall aber auch nach der Blaufärbung; hier muß der Druck schon auf die ausgeschiedenen Natriumteilchen gewirkt haben, und hiemit kann auch die violette Farbe dieses Stückes in Zusammenhang gebracht werden, da ja natürliches blaues Steinsalz durch Druck auch künstlich violett gefärbt wird.<sup>2</sup> Mit dem späteren Eintritt der Pressung dieses Stückes mag auch

<sup>1</sup> Herr C. Doelter (Handbuch d. Mineralchemie, IV., p. 1117) erblickt im Fehlen des Pleochroismus beim natürlichen Blausalz ein Argument gegen meine Annahme, die Färbung könne in manchen Fällen als Druckwirkung aufzufassen sein. Er scheint da den Unterschied zwischen einer Pressung vor und nach der Verfärbung nicht berücksichtigt zu haben.

<sup>2</sup> F. Cornu, N. Jahrb. f. Min., 1907, 166, 1908, 32, A. Smekal, Wiener Anz., 64, 47, 1927.

die Deutlichkeit der Gleitlinien zusammenhängen, die im erstgenannten Stücke ganz fehlen und wohl durch Rekrystallisation verwischt worden sind.

Daß schon im natürlichen Steinsalz plastische Deformationen so jungen Datums vorkommen, daß sie sich durch Rekrystallisation noch nicht ausgeglichen und auch trotz der Nähe von Kalisalzen keine Färbung bewirkt haben, ließ sich an einem Steinsalzstück aus dem Werke Wilhelmshall in Anderbeck, Kreis Aschersleben, nachweisen. Bruchstücke davon wurden der Radiumbestrahlung unterworfen und färbten sich dabei graugelb; im Lichte wurden sie rasch blau wie künstlich gepreßtes Steinsalz und nicht langsam neutral grau wie das meiste natürliche Steinsalz. Dieses Verhalten machte zuerst auf die anormale Natur dieses Handstückes aufmerksam, das nach dem früher angegebenen Schema<sup>1</sup> als abnorm hoher Gehalt an Verfärbungszentren dritter Art (V. Z. 3) zu bezeichnen wäre; man erkennt aber auch schon bei seiner bloßen Betrachtung, daß es weitgehend verquetscht sein muß, da es fast rhomboedrischen Habitus aufweist. Wurde ein Stück dieses Salzes durch zwei Tage auf zirka 200° erhitzt und dann bestrahlt, so wurde es reiner gelb und behielt diese Farbe viele Tage lang; es war also weitgehend Rekrystallisation eingetreten.

Durch das Studium des Blausalzes, insbesondere seines Pleochroismus, sowie der Verfärbungserscheinungen am farblosen Steinsalze müßte es möglich sein, einigen Aufschluß über die Geschichte der Salzlager zu erhalten. Erforderlich wäre nur eine genauere Festlegung der Lage der gefördertten Stücke im geologischen Profil des betreffenden Werkes. Die drei angeführten Fälle zeigen schon, wie Druckwirkungen vor und nach der Blaufärbung sowie solche wahrscheinlich sehr jungen Datums zu unterscheiden sind.

*B, a.* Unregelmäßig begrenzte blaue Gebiete geben sich, rein morphologisch betrachtet, wie oben bemerkt, als getrennten, selbst unregelmäßig begrenzten Krystallindividuen angehörig zu erkennen. Man kann sich die Bildung solchen unregelmäßig gefleckten Blausalzes etwa folgendermaßen vorstellen: das blaugefärbte Salz wird durch tektonische und sonstige Vorgänge zertrümmert, wobei auch an die Möglichkeit gedacht werden muß, daß vielleicht gerade diese Zertrümmerung die zur Verfärbung disponierenden Gitterstörungen geschaffen haben könnte. Die Bruchstücke bleiben mehr weniger gegeneinander verdreht liegen und werden durch eindringende Mutterlauge durch farbloses Salz wieder zusammengekittet.<sup>2</sup> Diese neue Abscheidung erfolgt also von den blauen Teilen auswärts. An den äußersten Stellen, an den »Korngrenzen«, werden sich alle Verunreinigungen der Mutterlauge, Gaseinschlüsse usw. ablagern, und hier finden wir denn auch die milchige Trübung, deren Verlauf somit eine einfache Erklärung findet. Der ultramikroskopische Befund an der milchigen Trübung, zahlreiche farblose helle Einzelteilchen

<sup>1</sup> K. Przibram, Wiener Ber., II a, 138, 483, 1929.

<sup>2</sup> Vgl. hierzu die weiter unten mitgeteilten Äußerungen E. Fuldas.

mit stark polarisiertem Lichte, also jedenfalls sehr geringer Größe, ist mit der Annahme von Gasbläschen durchaus verträglich. Die einzelnen Teilchen sind manchmal ganz unregelmäßig, manchmal in geraden Reihen angeordnet, in letzterem Falle oft nach der Würfel-flächendiagonale orientiert, bisweilen aber auch in geschlängelten Linien. Man hätte auch vermuten können, daß die milchige Trübung ebenfalls durch Natriumteilchen, nur durch weit größere als die blaue Farbe, bewirkt sein könnte. Dagegen spricht aber neben der starken Polarisation des abgelenkten Lichtes auch das Fehlen einer Thermolumineszenz sowie die Tatsache, daß zwölfstündiges Erhitzen auf fast  $500^{\circ}$  das Aussehen der milchigen Trübung nicht merklich verändert; auch beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt tritt keine Färbung auf. Auch an ein Entmischungsdispersoid des Systems NaCl—KCl wäre zu denken, wie sie von R. Lorenz und W. Eitel<sup>1</sup> an aus der Schmelze erstarrten Mischkrystallen beobachtet worden sind. Doch spricht die Verteilung der milchigen Trübung eher für obige Deutung.

*B, b.* In der ersten Mitteilung waren verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für die schon von Focke und Bruckmoser beschriebenen, aber nicht gedeuteten farblosen Höfe im blauen Steinsalz angeführt worden: 1. durch Wirkung einer Strahlung, 2. durch Sammelkrystallisation der Natriumteilchen, 3. durch Rekrystallisation des Steinsalzes, 4. durch Diffusion von Gas- oder Flüssigkeitseinschlüssen. Durch die künstliche Herstellung von Entfärbungshöfen durch Rekrystallisation<sup>2</sup> gewinnt die Erklärung 3 wohl sehr an Wahrscheinlichkeit. Daß die Höfe in natürlichem Blausalze meist abgerundet, die künstlichen meist deutlich von Krystallflächen begrenzt sind, ist kein Gegenargument, denn 1. ist dieser Unterschied, wie das »meist« schon andeutet, kein scharfer, es finden sich natürliche Höfe mit teilweise geraden Begrenzungen und künstliche mit krummen, und 2. läßt das von O. Mügge eingehend dargelegte Prinzip des gehemmten Krystallwachstums bei sehr langsamer Rekrystallisation die Bildung abgerundeter Formen erwarten.<sup>3</sup> Man braucht also bloß anzunehmen, daß die Rekrystallisation im natürlichen Blausalz seinem geringen Störungsgrade entsprechend nur sehr langsam vor sich geht, wie ja schon aus seiner bloßen Existenz in Form Jahrzehnte alter Sammlungsstücke folgt.

Ganz abzuweisen ist aber deshalb die Erklärung 4 durch Diffusion nicht. In vielen Fällen trifft sie sogar ziemlich sicher zu, so bei der Bildung farbloser Zonen an länger exponierten Oberflächen des

<sup>1</sup> R. Lorenz und W. Eitel, Die Pyrosole, Leipzig, 1926.

<sup>2</sup> K. Prizibram, Wiener Ber., IIa, 138, 353, 1929. Anm. b. d. Korr.: Weitere Versuche zeigen, daß die Bildung größerer Rekrystallisationshöfe bei reinem, aus der Schmelze gezogenem NaCl bei gleichem Druck wesentlich schwerer erfolgt, als bei natürlichem Steinsalz.

<sup>3</sup> Das Müggesche Prinzip des gehemmten Krystallwachstums kann als ein Spezialfall des vom Verfasser (Naturwissenschaften, 8, 103, 1920) angegebenen allgemeineren morphologischen Prinzips betrachtet werden, wonach bei einer ganzen Reihe von Ausbreitungs- und Wachstumsvorgängen sich um so abgerundete Formen bilden, je langsamer der Vorgang erfolgt.

Blausalzes. Diese Erscheinung ist sehr deutlich an dem oben beschriebenen Stücke vom Werke Asse bei Braunschweig zu sehen. Dieses Handstück ist zum Teil von künstlichen, relativ frischen Spaltflächen begrenzt, zwei aneinander grenzende Würfelflächen zeigen aber deutlich die Einwirkung längerer Exposition (matterer Glanz, Lösungsgruben usw.). Blickt man nun parallel zu diesen durch das Stück, so erkennt man einen vielfach den Unregelmäßigkeiten der Oberfläche folgenden, 1 bis 2 *mm* breiten farblosen Saum, während, parallel zu den Spaltflächen betrachtet, die Farbe bis an die Oberfläche reicht. Hier ist wohl die naheliegendste Annahme die, daß die Natriumteilchen durch Wasser, das aus feuchter Luft oder aus einer gesättigten NaCl-Lösung in das Salz eingedrungen ist, oder auch durch atmosphärischen Sauerstoff wieder in den Ionenzustand übergeführt worden sind. Daß in mikroskopisch kleinen Steinsalzkrystallen eine Zerstörung der Farbe auch vom Zentrum aus nach außen zu stattfinden kann, zeigen die blauen Einschlüsse im Sylvin von Kalusz (Fig. 9, *a, b, c*). Hier wird man eher an Rekrystallisationswirkung zu denken haben, während das Fig. 9 *d*

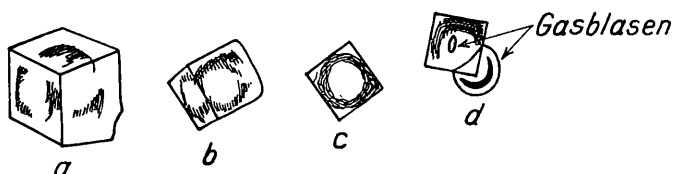


Fig. 9.

abgebildete Würfelchen, das an eine Gas- oder Flüssigkeitsblase angrenzt, eher auf Farbzerstörung durch Diffusion von dieser Blase aus deutet. Sehr oft finden sich als Zentren der Entfärbungshöfe Gas- oder Flüssigkeitseinschlüsse, von denen aus Diffusion stattgefunden haben kann.

Das Zustandekommen der blauen Bläschen (Ringe), für welches in der Literatur anscheinend noch kein Erklärungsversuch zu finden ist, kann auf Grund der hier dargelegten Anschauungen etwa folgendermaßen verstanden werden. Unter dem Einfluß einer Becquerelstrahlung hat sich ein Teil des Stückes, in dem die Bedingungen hierfür günstig waren (Gitterstörungen), blau gefärbt. An gewissen Stellen, die auf Spaltflächen sitzen, waren die Bedingungen besonders günstig, so daß sich dunklerblaue Ballen bildeten. Mit der Zeit setzte aber in diesen stärker gestörten Partien Rekrystallisation ein, die die Farbe von innen nach außen zerstörte, beziehungsweise vor sich herschob. Auch bei der Bildung der Ringe wird man aber an die Möglichkeit einer Diffusion von gewissen Zentren auf der Spaltfläche aus denken müssen.

Die oben beschriebenen farblosen Zonen an den Knickflächen des blauen Steinsalzes können auf die an diesen stärkst gestörten Stellen besonders rasch erfolgende Rekrystallisation zurückgeführt werden.

mit stark polarisiertem Lichte, also jedenfalls sehr geringer Größe, ist mit der Annahme von Gasbläschen durchaus verträglich. Die einzelnen Teilchen sind manchmal ganz unregelmäßig, manchmal in geraden Reihen angeordnet, in letzterem Falle oft nach der Würfel-flächendiagonale orientiert, bisweilen aber auch in geschlängelten Linien. Man hätte auch vermuten können, daß die milchige Trübung ebenfalls durch Natriumteilchen, nur durch weit größere als die blaue Farbe, bewirkt sein könnte. Dagegen spricht aber neben der starken Polarisation des abgebeugten Lichtes auch das Fehlen einer Thermolumineszenz sowie die Tatsache, daß zwölfstündiges Erhitzen auf fast 500° das Aussehen der milchigen Trübung nicht merklich verändert; auch beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt tritt keine Färbung auf. Auch an ein Entmischungsdispersoid des Systems NaCl—KCl wäre zu denken, wie sie von R. Lorenz und W. Eitel<sup>1</sup> an aus der Schmelze erstarrten Mischkrystallen beobachtet worden sind. Doch spricht die Verteilung der milchigen Trübung eher für obige Deutung.

*B, b.* In der ersten Mitteilung waren verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für die schon von Focke und Bruckmoser beschriebenen, aber nicht gedeuteten farblosen Höfe im blauen Steinsalz angeführt worden: 1. durch Wirkung einer Strahlung, 2. durch Sammelkrystallisation der Natriumteilchen, 3. durch Rekrystallisation des Steinsalzes, 4. durch Diffusion von Gas- oder Flüssigkeitseinschlüssen. Durch die künstliche Herstellung von Entfärbungshöfen durch Rekrystallisation<sup>2</sup> gewinnt die Erklärung 3 wohl sehr an Wahrscheinlichkeit. Daß die Höfe in natürlichem Blausalze meist abgerundet, die künstlichen meist deutlich von Krystallflächen begrenzt sind, ist kein Gegenargument, denn 1. ist dieser Unterschied, wie das »meist« schon andeutet, kein scharfer, es finden sich natürliche Höfe mit teilweise geraden Begrenzungen und künstliche mit krummen, und 2. läßt das von O. Mügge eingehend dargelegte Prinzip des gehemmten Krystallwachstums bei sehr langsamer Rekrystallisation die Bildung abgerundeter Formen erwarten.<sup>3</sup> Man braucht also bloß anzunehmen, daß die Rekrystallisation im natürlichen Blausalz seinem geringen Störungsgrade entsprechend nur sehr langsam vor sich geht, wie ja schon aus seiner bloßen Existenz in Form Jahrzehnte alter Sammlungsstücke folgt.

Ganz abzuweisen ist aber deshalb die Erklärung 4 durch Diffusion nicht. In vielen Fällen trifft sie sogar ziemlich sicher zu, so bei der Bildung farbloser Zonen an länger exponierten Oberflächen des

<sup>1</sup> R. Lorenz und W. Eitel, Die Pyrosole, Leipzig, 1926.

<sup>2</sup> K. Przibram, Wiener Ber., IIa, 138, 353, 1929. Anm. b. d. Korr.: Weitere Versuche zeigen, daß die Bildung größerer Rekrystallisationshöfe bei reinem, aus der Schmelze gezogenem NaCl bei gleichem Druck wesentlich schwerer erfolgt, als bei natürlichem Steinsalz.

<sup>3</sup> Das Müggesehe Prinzip des gehemmten Krystallwachstums kann als ein Spezialfall des vom Verfasser (Naturwissenschaften, 8, 103, 1920) angegebenen allgemeineren morphologischen Prinzips betrachtet werden, wonach bei einer ganzen Reihe von Ausbreitungs- und Wachstumsvorgängen sich um so abgerundete Formen bilden, je langsamer der Vorgang erfolgt.

Blausalzes. Diese Erscheinung ist sehr deutlich an dem oben beschriebenen Stücke vom Werke Asse bei Braunschweig zu sehen. Dieses Handstück ist zum Teil von künstlichen, relativ frischen Spaltflächen begrenzt, zwei aneinander grenzende Würfelflächen zeigen aber deutlich die Einwirkung längerer Exposition (matterer Glanz, Lösungsgruben usw.). Blickt man nun parallel zu diesen durch das Stück, so erkennt man einen vielfach den Unregelmäßigkeiten der Oberfläche folgenden, 1 bis 2 *mm* breiten farblosen Saum, während, parallel zu den Spaltflächen betrachtet, die Farbe bis an die Oberfläche reicht. Hier ist wohl die naheliegendste Annahme die, daß die Natriumteilchen durch Wasser, das aus feuchter Luft oder aus einer gesättigten NaCl-Lösung in das Salz eingedrungen ist, oder auch durch atmosphärischen Sauerstoff wieder in den Ionenzustand übergeführt worden sind. Daß in mikroskopisch kleinen Steinsalzkrystallen eine Zerstörung der Farbe auch vom Zentrum aus nach außen zu stattfinden kann, zeigen die blauen Einschlüsse im Sylvin von Kalusz (Fig. 9, *a, b, c*). Hier wird man eher an Rekrystallisationswirkung zu denken haben, während das Fig. 9 *d*

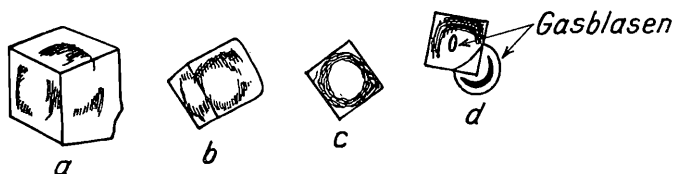


Fig. 9.

abgebildete Würfelchen, das an eine Gas- oder Flüssigkeitsblase angrenzt, eher auf Farbzerstörung durch Diffusion von dieser Blase aus deutet. Sehr oft finden sich als Zentren der Entfärbungshöfe Gas- oder Flüssigkeitseinschlüsse, von denen aus Diffusion stattgefunden haben kann.

Das Zustandekommen der blauen Bläschen (Ringe), für welches in der Literatur anscheinend noch kein Erklärungsversuch zu finden ist, kann auf Grund der hier dargelegten Anschauungen etwa folgendermaßen verstanden werden. Unter dem Einfluß einer Becquerelstrahlung hat sich ein Teil des Stückes, in dem die Bedingungen hierfür günstig waren (Gitterstörungen), blau gefärbt. An gewissen Stellen, die auf Spaltflächen sitzen, waren die Bedingungen besonders günstig, so daß sich dunklerblaue Ballen bildeten. Mit der Zeit setzte aber in diesen stärker gestörten Partien Rekrystallisation ein, die die Farbe von innen nach außen zerstörte, beziehungsweise vor sich herschob. Auch bei der Bildung der Ringe wird man aber an die Möglichkeit einer Diffusion von gewissen Zentren auf der Spaltfläche aus denken müssen.

Die oben beschriebenen farblosen Zonen an den Knickflächen des blauen Steinsalzes können auf die an diesen stärkst gestörten Stellen besonders rasch erfolgende Rekrystallisation zurückgeführt werden.

Ob eine Röntgenuntersuchung eine Entscheidung darüber gestatten wird, ob Rekrystallisation im Spiele ist oder nicht, scheint fraglich, da derzeit noch nicht entschieden werden kann, ob die Veränderungen im Krystallgefüge, die zur Vernichtung oder Verschiebung der kolloiden Natriumteilchen führen, röntgenographisch nachweisbar sind oder nicht.<sup>1</sup> Eine Beobachtung sei hier noch angeführt, die eher für Rekrystallisation als für Diffusion oder dergleichen spricht: An der Grenze zwischen dem blauen und dem milchig getrübbten Gebiet findet man bei ultramikroskopischer Untersuchung bisweilen Höfe, die, von größeren Einschlüssen ausgehend, sich einerseits in das blaue Gebiet, andererseits in die milchige Trübung hineingefressen haben, wie dies Fig. 10 zeigt. Dies ist kaum anders zu verstehen als durch einen Prozeß, der sowohl die Farbteilchen wie die Gasbläschen verdrängt, wie dies bei Rekrystallisation eines durch den Einschluß stark gestörten Gebietes wohl angenommen werden kann.

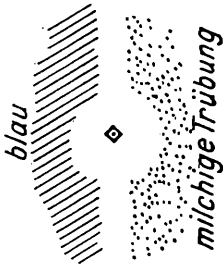


Fig. 10.

Eine wertvolle Feststellung über das Vorkommen des Blausalzes in den deutschen Salzlagerstätten hat E. Fulda gemacht. Herr Fulda hatte die Freundlichkeit, seine Anschauungen dem Verfasser in folgender Form brieflich zur Verfügung zu stellen: »In sehr mächtigen und weitverbreiteten primären Steinsalzlagerstätten hat man keine Spur von blauem Steinsalz gefunden. Das Blausalz kommt im allgemeinen nur in der Nachbarschaft von Kalisalzen vor, und zwar an solchen Stellen, an denen man eine sekundäre Umkrystallisation unter dem Einflusse von gesättigten Lösungen vermuten darf. Solche Stellen sind besonders die sogenannten Hutbildungen der Kalilager (sekundäre Kainitgesteine) und durch Salzneubildungen verheilte tektonische Störungen. Im Werragebiet kommen außerdem Durchtränkungszone der Kalilager unter dem Einfluß vulkanischen Wasserdampfes in der Nähe von basaltführenden Spalten in Betracht. Die Lösungen, in deren Gegenwart die Umkrystallisation unter Blausalzbildung stattfand, enthielten vermutlich in der Hauptsache Chlormagnesium, daneben Chlorkalium und Chlornatrium, außerdem in geringerer Menge die entsprechenden Sulfate. Die Anwesenheit dieser Lösungen scheint eine notwendige Vorbedingung für die Entstehung von Blausalz in der Natur zu sein.«

Es erscheint durchaus plausibel, daß das aus derartigen Lösungen ausgeschiedene Steinsalz zunächst durch Anwesenheit der anderen Salze stark gestört sein wird. Daß in den alten primären Salzlagerstätten kein Blausalz auftritt, kann darauf zurückgeführt werden,

<sup>1</sup> Dies ist nicht zu verwechseln mit dem Einfluß der Rekrystallisation auf die amikroskopische Blaufärbung. Die vom Verf. aus den Verfärbungserscheinungen gezogenen Schlüsse auf die Rekrystallisation des Steinsalzes bei Zimmertemperatur sind von Herrn G. Ortner durch Röntgenaufnahmen schon weitgehend bestätigt worden.



daß im Laufe der Zeit durch Rekrystallisation<sup>1</sup> etwaige Störungen durch Druck ausgeglichen und die Färbungen zerstört worden sind und auch eine Selbstreinigung des Steinsalzgitters stattgefunden haben wird, derart, daß die Verunreinigungen nach so groben Störungsstellen verschoben wurden, daß sie auf die Verfärbungsvorgänge keinen Einfluß mehr haben. Aber auch die von Mügge und Geller nachgewiesene Entfärbung des natürlichen blauen Steinsalzes durch Belastung über den Fließdruck hinaus kann hier mitgespielt haben.<sup>2</sup>

Die Fulda'schen Anschauungen finden eine gewisse Bekräftigung auch durch die Untersuchung des schon erwähnten eigentümlichen Blausalzvorkommens von Hallstatt. Es ist dies ein feinkörnig krystallines, zum Teil leicht zerbröckelndes, ziemlich unreines, weiß bis grau gefärbtes Steinsalz, in dem sich häufig zonenweise angeordnet kleine tiefblau gefärbte Kryställchen finden, die diesen Zonen im ganzen ein bläuliches Aussehen verleihen. Auffallend ist die starke Hydroskopie dieses Minerals, die schon auf wesentliche Verunreinigungen hinweist. Das mineralogisch-petrographische Institut der Universität Wien (Prof. A. Himmelbauer) besitzt ein solches Stück mit dem Vermerk »Steinsalz mit Syngenit«. Da Syngenit ein Kalium-Kalziumsulfat ist, so ist die Anwesenheit von Kalium gegeben. Eine größere Zahl von Proben, deren Durchführung ich Herrn cand. chem. Edgar Lederer verdanke, hat nun ergeben, daß im allgemeinen der Kalziumgehalt gerade in den blaupunktieren Zonen besonders groß — einige Zehntelprozent — ist. Aber auch Magnesium findet sich, und zwar bis zu einigen Prozenten, in weißen Krusten, die sich gerade an jenen blaupunktieren Zonen gebildet haben. Die Analogie zu den von E. Fulda geschilderten Verhältnissen scheint somit gegeben.

Im Hinblick auf die Rolle, welche das Kalium aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Blaufärbung des Steinsalzes spielt, ist es von Interesse, die Beziehungen von Steinsalz und Sylvin näher zu betrachten. In Sammlungen findet man bisweilen Handstücke aus Staßfurt, die zur Hälfte aus tiefblauem Steinsalz, zur Hälfte aus farblosem Sylvin bestehen. Bekannt ist ferner das Vorkommen von blauen und violetten Steinsalzkryställchen im sogenannten Sylvinit und im Sylvin von Kalusz. An anderen Fundorten kommen aber auch ganz farblose Steinsalzeinschlüsse in Sylvin vor, wie durch Verfärbungsversuche aufgedeckt wurde. Sylvin von dem schon oben genannten Werke Wilhelmshall wurde gepreßt und bestrahlt. Bei der Belichtung zeigten sich blaue Flecken von großer Stabilität, die noch nach Wochen, nachdem sich die übrigen Teile längst wieder entfärbt hatten, kaum verblaßt waren. Die blaue Farbe und die große Stabilität erweckten den Verdacht, daß es sich hier um Steinsalzeinschlüsse handle. In der Tat konnten an einem

<sup>1</sup> Über die mögliche Rolle der Rekrystallisation den Salzlagern siehe F. Rinne, Zeitschr. f. Krystallogr., 61, 408, 1925.

<sup>2</sup> O. Mügge und Geller, Göttinger Nacht. 1. August 1924.

ungepreßten Stücke nach Bestrahlung gelbe würfel- bis bläschenförmige Einschlüsse mit mäßiger Vergrößerung festgestellt werden. Nachdem die Aufmerksamkeit einmal auf sie gelenkt war, konnten sie auch am geringen Unterschiede der Brechungsexponenten in unverfärbten Stücken aufgefunden werden. Ob hier noch eine Bedingung zur Blaufärbung (Druck, Verunreinigungen) gefehlt hat, ob das Stück zu alt ist, so daß sich die Farbe durch Rekrystallisation wieder zurückgebildet haben kann, oder zu jung, so daß sie noch nicht entstanden ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Jedenfalls zeigen aber diese Beobachtungen, daß die schon 1914 von Stefan Meyer und dem Verfasser<sup>1</sup> vorgeschlagene Bestrahlungsmethode zur Untersuchung von Salzmineralien auch zur Aufdeckung feinerer mineralogischer Details geeignet ist.

### Zur Energetik der Blausalzbildung.

Daß die Färbung des Blausalzes unter Energieaufnahme, aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Strahlung großer Energiequanten vor sich gegangen ist, zeigt am deutlichsten seine Thermolumineszenz, die durch die Versuche des Verfassers und Fräulein Belar's sichergestellt und neuerdings durch F. C. Guthrie<sup>2</sup> bestätigt worden ist. Im Institut für Radiumforschung ist eine große Zahl natürlicher Steinsalzproben von den verschiedensten Fundorten auf Thermolumineszenz geprüft worden. Blaue Stücke erwiesen sich stets als thermolumineszent, glasklare farblose Stücke nie. Eine Ausnahme schien ein farbloses Steinsalz von Friedrichshall zu bilden, das etwa 2 Jahre vor den Versuchen aus dem Naturhistorischen Museum ins Radiuminstitut gebracht worden war. Ein zum Vergleich frisch aus dem Museum bezogenes Stück von derselben Stufe zeigte keine Spur von Thermolumineszenz, so daß nicht daran gezweifelt werden kann, daß der positive Ausfall an dem alten Stück nur auf radioaktive Einwirkung im Institut zurückzuführen ist, ein Beweis, daß wenigstens in diesem Falle sehr geringe Strahlungsintensitäten zur Erregung der Thermolumineszenz hinreichen, da das Stück nie einer beabsichtigten Bestrahlung durch ein genähertes Präparat ausgesetzt war. An teils blauen, teils farblosen Stücken von Staßfurt konnte gezeigt werden, daß die farblosen Teile aus nächster Nähe der blauen schon nicht thermolumineszieren. Hingegen sind opak weiße Stücke bald thermolumineszent, bald auch nicht. In diesen Fällen wird die Thermolumineszenz entweder auf eine durch die Trübung verdeckte Blaufärbung oder wahrscheinlicher auf Beimengungen von Gips oder dergleichen zurückzuführen sein.

Die zunehmende Wahrscheinlichkeit, daß die Blaufärbung des Steinsalzes durch Kaliumstrahlen bedingt ist, zwingt zu der Überlegung, ob die Energie der Strahlung des im Steinsalz vorkommenden Kaliums überhaupt zur Verfärbung ausreicht. Kalium ist wohl

<sup>1</sup> Stefan Meyer und K. Prziham, Wiener Ber., II a, 123, 653, 1914.

<sup>2</sup> F. C. Guthrie, Nature, 123, 130, 1929.

in jedem Steinsalz zugegen. T. Barth und G. Lunde<sup>1</sup> schließen aus der Abweichung der Gitterkonstante des natürlichen Salzes und des reinen NaCl auf einen geringen Kaliumgehalt des ersteren. Nach einer Zusammenstellung von A. Schnabel<sup>2</sup> kann im Steinsalz des österreichischen Salzkammergutes mit einem Kaliumgehalt von einigen Promille gerechnet werden, desgleichen, außer in reinsten Stücken, im Steinsalz von Staßfurt. Für die folgende Rechnung sei deshalb der Kaliumgehalt des Steinsalzes zu 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> angenommen.

Die Energie eines  $\beta$ -Strahles von Kalium kann nach A. Holmes und R. W. Lawson<sup>3</sup> zu  $7 \cdot 10^{-7}$  Erg angenommen werden, die Halbwertszeit des Kaliums zu  $10^{12}$  Jahren. Aus letzter Zahl ergibt sich die Zahl der während der Zeit  $t$  zerfallenen K-Atome  $N_z$ , also die Zahl der emittierten  $\beta$ -Teilchen nach der Formel  $N_z = N_0 \cdot \lambda \cdot t$  zu  $N_0 \cdot 0,7 \cdot 10^{-12} \cdot t$ , wo  $t$  in Jahren zu messen ist. Die für einen Elementarprozeß der Steinsalzverfärbung erforderliche Energie kann aus der langwelligen Verfärbungsgrenze, die etwa bei 200  $m\mu$  liegt, geschätzt werden zu etwa 6 Volt = 0,02 es. E. oder rund  $10^{-11}$  Erg. Ein  $\beta$ -Teilchen des Kaliums kann daher  $\frac{7 \cdot 10^{-7}}{10^{-11}}$ , das sind  $7 \cdot 10^4$  Teilchen, färben. Die Zahl der Farbteilchen  $n$

ist somit, wenn das Verhältnis K zu Na mit  $a$  bezeichnet wird und die Zahl der Na-Ionen mit  $M$

$$n = 0,7 \cdot 10^{-12} \cdot t \cdot 7 \cdot 10^4 \cdot a \cdot M$$

und da nach obigen Angaben  $a$  von der Größenordnung  $10^{-3}$  angenommen werden kann,

$$n = 0,7 \cdot 10^{-12} \cdot 7 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3} \cdot t \cdot M = 5 \cdot 10^{-11} \cdot t \cdot M$$

oder

$$t = \frac{n}{M} \cdot 0,2 \cdot 10^{11}.$$

Da man annehmen kann, daß bei einem Verhältnisse  $\frac{n}{M} = 10^{-6}$

schon kräftige Färbung eintritt, so ergibt sich als notwendige Bestrahlungsdauer ein Zeitraum von 20,000 Jahren, also eine geologisch betrachtet sehr kurze Zeit. Nun ist freilich noch zu berücksichtigen, daß ja neben der Verfärbung auch eine Entfärbung einhergeht, die Farbteilchen wieder vernichtet.<sup>4</sup> Der Spielraum zwischen

<sup>1</sup> T. Barth und G. Lunde, Zeitschr. f. phys. Chemie, 126, 417, 1927.

<sup>2</sup> A. Schnabel, Chemische Untersuchungen der wichtigsten Roh-, Halb- und Endprodukte des österreichischen Salinenbetriebes, Wien, 1904. Verfasser verdankt den Hinweis auf dieses wertvolle Tabellenwerk Herrn Oberbergrat Stern von der Salinenverwaltung Bad Aussee.

<sup>3</sup> A. Holmes und R. W. Lawson, Nature, 117, 620, 1926.

<sup>4</sup> Die Anwendung der vollständigen Theorie der Verfärbung (K. Przibram, Wiener Ber., II a, 135, 197, 1926. 136, 679, 1927) läßt sich hier noch nicht durchführen, da die erforderlichen Konstanten wohl für die labileren, aber nicht für die hier in Betracht kommenden stabilsten Farbzentren bekannt sind.

der oben berechneten Zeitspanne und den geologisch noch zulässigen weit längeren Zeiten, während der die Strahlung gewirkt haben kann, ist aber wohl groß genug, um von dieser Seite her keine ernstlichen Bedenken gegen die energetische Möglichkeit der Färbung durch die Kaliumstrahlung aufkommen zu lassen.<sup>1</sup>

Die Photographie für Fig. 5 wurde von dem photographisch geschulten Personal des Röntgeninstitutes meines verehrten Freundes Primarius Dr. J. Robinsohn hergestellt, die übrigen verdanke ich Herrn Georg Schwarz. Schließlich sei allen jenen Persönlichkeiten und Korporationen bestens gedankt, die diese Untersuchungen durch Beistellung von Material gefördert haben. Es sind dies: Herr A. Berger, Mödling bei Wien, Prof. E. Dittler, Wien, Bergrat Dr. E. Fulda, Berlin, Prof. A. Himmelbauer, Wien, Direktor J. Hofmann, Wien, die Kaliforschungsanstalt in Berlin, Frau Doktor Kara-Michailova, Wien, Prof. H. Leitmeier, Wien, Direktor Prof. H. Michel, Wien, Frau Dr. Mirskaja, derzeit in Edinburgh, Reg. Rat Dr. F. Morton, Hallstatt und die Salinenverwaltung Ebensee.

---

### Zusammenfassung.

Als morphologische Elemente treten im natürlichen blauen Steinsalze auf: 1. Würfel, beziehungsweise Schichtung nach den Würfelflächen; 2. Streifung nach den Rhombendodekaederflächen; 3. unregelmäßig begrenzte blaue Gebiete; 4. Entfärbungshöfe in den blauen Gebieten. Von der Siedetopfschen Auffassung der Steinsalzfärbung ausgehend, an der entgegen den Einwendungen C. Doelter's festgehalten wird, ist 1. durch Schichtkrystallbildung zu erklären, 2. durch Druckwirkung. Eine systematische Untersuchung des natürlichen Blausalzes auf Pleochroismus und des natürlichen farblosen Salzes auf Verfärbung könnte Beiträge zur Geschichte der Salzlager liefern. Stücke, welche mehrere getrennte der unter 3. genannten unregelmäßig begrenzten blauen Gebiete enthalten, erweisen sich als aus mehreren Krystallindividuen bestehend, deren Inneres eben jene blauen Gebiete bilden; die »milchige Trübung«, die als bei der Krystallisation verdrängte Gaseinschlüsse u. dgl. aufgefaßt wird, zieht sich an den Korngrenzen hin. Die Entfärbungshöfe 4. deuten nach den neueren Versuchen an gepreßtem

---

<sup>1</sup> Bei dieser Berechnung ist die von W. Kolhörster (Naturwissensch., 16, 28, 1928) gefundene  $\gamma$ -Strahlung des Kaliums noch gar nicht berücksichtigt. Man könnte auch die Frage aufwerfen, ob nicht die Heß'sche Höhenstrahlung bei der Verfärbung des Steinsalzes mitgespielt haben kann, allein eine rohe Überschlagsrechnung zeigt, daß die per sec. in einem Material von der Dichte 2 absorbierte Höhenstrahlungsenergie an der Erdoberfläche um eine Zehnerpotenz kleiner ist als die Energie der Kalium- $\beta$ -Strahlung bei der hier gemachten Annahme eines Kaliumgehaltes von 10/100, in 10 m Tiefe unter der Erdoberfläche schon um zwei Zehnerpotenzen, so daß ihre Wirkung kaum in Betracht kommt.

Salz auf Rekristallisation, es kann aber auch eine Diffusion von Feuchtigkeit oder dergleichen mitspielen. Die Beziehungen zwischen Steinsalz und Sylvin werden näher betrachtet und die von E. Fulda in den deutschen Salzlagerstätten gemachten Feststellungen, daß das Blausalz sich stets nur an Stellen sekundärer Umkristallisation aus K- und Mg-haltigen Mutterlaugen findet, mit dem Nachweis von Mg in einem blaupunktierten Salze von Hallstatt und mit den hier vertretenen Anschauungen überhaupt in bezug gebracht. Nach weiteren Angaben über die Thermolumineszenz des natürlichen Blausalzes wird durch eine Überschlagsrechnung gezeigt, daß die im Steinsalz stets vorhandenen Kaliumspuren energetisch zur Verfärbung durch ihre  $\beta$ -Strahlen innerhalb geologisch zulässiger Zeiträume ausreichen.

---



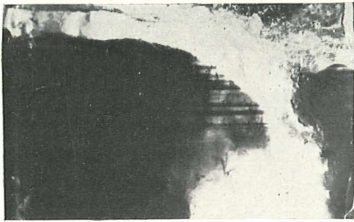


Fig. 1 (nat. Größe).

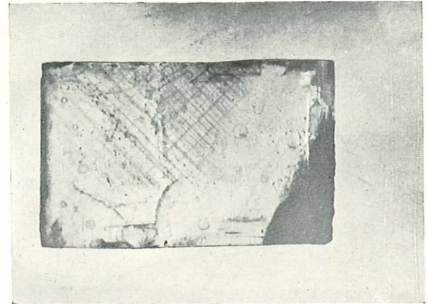


Fig. 2 (nat. Größe).

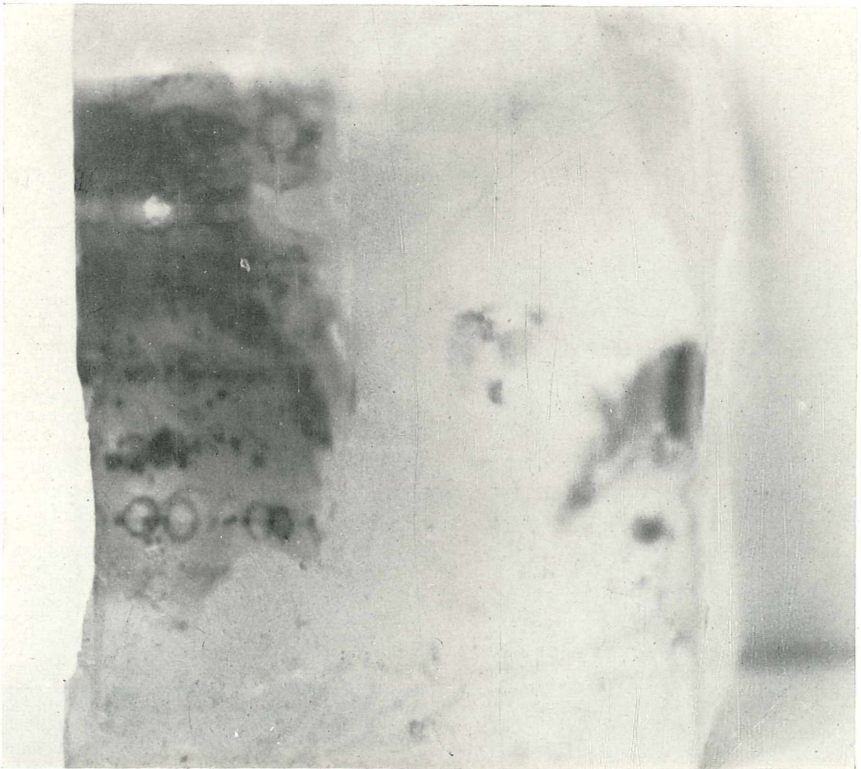


Fig. 5 ( $\frac{8}{3}$  nat. Größe).





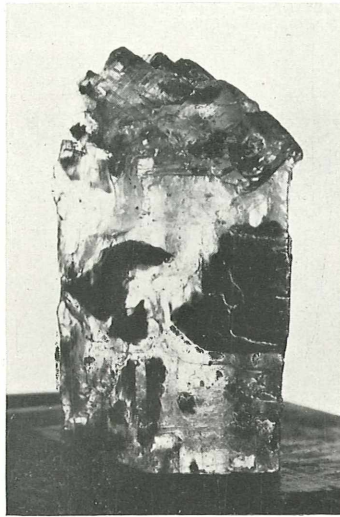


Fig. 3 (verkleinert).



Fig. 6 (nat. Größe).

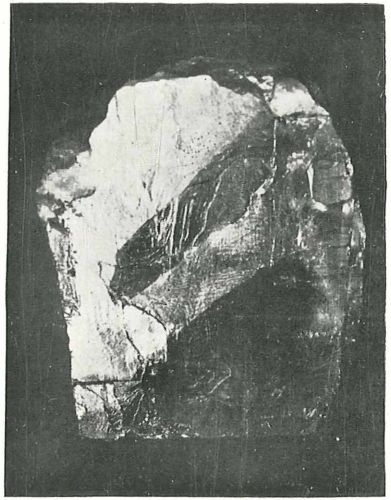


Fig. 7 (nat. Größe).

# 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: 1929

Band/Volume: [138\\_2a](#)

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

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 245. Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz II. 781-797](#)