

# 398 G. Spezia, Ueber das metallische Natrium als die angebliche

Gemessene Winkel:

$$T : M = 100 : 001 = 64^{\circ} 35'$$

$$M : i = 001 : \bar{1}02 = 34 \ 28$$

$$i : r = \bar{1}02 : \bar{1}01 = 29 \ 18$$

$$T : z. = 100 : 110 = 54 \ 53$$

$$\bar{1}00 : \bar{1}10 = 55 \ 5$$

$$z : z = 110 : \bar{1}10 = 70 \ 15$$

Die Kristalle sind nach der b-Achse gestreckt.

Spaltbarkeit nach M; senkrecht zur b-Achse tritt bei den Stengeln eine Absonderung auf.

Optisch zweiachsig, Achsenwinkel nahe an  $90^{\circ}$ , erste Mittellinie positiv; demnach gehört das Mineral bereits zum Klinozoisit. Starker Pleochroismus:  $\beta$  grauviolett,  $\alpha$  und  $\gamma$  gelblich.

Das Mineral wurde in einer größeren Linse von Kalkspat in den dortigen kristallinen Schiefen angetroffen. Mit dem Klinozoisit zusammen wurde noch Quarz, Muscovit, ein feinschuppiger Chlorit und dunkelrotbrauner Titanit von der gewöhnlichen Kristallform gefunden.

## Ueber das metallische Natrium als die angebliche Ursache der natürlichen blauen Farbe des Steinsalzes.

Mitteilung von **Giorgio Spezia**.

(Aus dem mineralogischen Laboratorium der Universität Turin.)

FR. FOCKE und JOS. BRUCKMOSER<sup>1</sup> haben im Jahre 1906 die bis zur Zeit über blaues Steinsalz vorhandene Literatur kritisch zusammengestellt. Indem sie dabei die negativen Resultate eigener Experimente und Beobachtungen berücksichtigten, mußten sie ihre Arbeit mit den Worten schließen: „So bleibt die Frage über die Ursache der Blaufärbung des Steinsalzes auch weiterhin eine offene und sie verlangt zu ihrer endgültigen Lösung das Zusammenwirken vieler einzelner Detailforschungen.“ In der genannten Publikation findet sich noch keine Besprechung einer während der Drucklegung derselben erschienenen Arbeit von H. SIEDENTOPF<sup>2</sup>, worin er die Ursache der blauen Farbe auf Grund ultramikroskopischer Beobachtungen und kraft der Tatsache, daß farbloses, der Einwirkung von Natriumdämpfen ausgesetztes Steinsalz blau wird, dem Vorhandensein von fein verteiltem Natriummetall zuschreibt.

H. SIEDENTOPF trug damals der Naturforscherversammlung in Meran die Resultate seiner ultramikroskopischen Beobachtungen

<sup>1</sup> FR. FOCKE und JOS. BRUCKMOSER, TSCHERMAK's Mineralog.-petrogr. Mitteil. 1906. p. 43.

<sup>2</sup> H. SIEDENTOPF, Physikal. Zeitschr. 1905. 855.

am blauen Steinsalz vor. Bei der darauffolgenden Diskussion, an welcher WARBURG, EHRENFIAFT und v. LANG teilnahmen, wurden nur die einschlägigen physikalischen Fragen erörtert, auf das chemische Gebiet wurde aber nicht eingegangen.

Ich unternahm deswegen einige chemische Experimente und gewann daraus die Überzeugung, daß die vermeintliche SIEDENTOPF'sche Lösung des Rätsels noch nicht die glückliche ist.

Um diese Lösung annehmen zu können, müßte man nämlich nachweisen, daß die chemischen Eigenschaften des natürlich blauen Steinsalzes die gleichen sind wie die des durch Natriumdämpfe künstlich blau gefärbten, was nicht der Fall ist, und man müßte die unwahrscheinliche Voraussetzung machen, daß das fein verteilte oder das in kolloidalen Lösungen befindliche metallische Natrium sich in chemischer Hinsicht anders verhält wie das gewöhnliche. Ich glaube, daß meine diesbezüglichen Bemerkungen nicht ganz unnütz sein werden, auch wenn F. CORNU<sup>1</sup> in einer Publikation, die im vorigen Jahre erschienen ist, behauptet, daß SIEDENTOPF das Problem der Ursache der natürlich blauen Farbe des Steinsalzes endgültig gelöst hat.

Das Material, mit welchem ich meine Versuche anstellte, stammt aus Staßfurt. Es enthält unregelmäßig verwachsene farblose und hell- sowie sattblau gefärbte Teile, bei welchen einige so dunkelblau sind, daß daraus gespaltene Plättchen von 2 mm Dicke sich als sehr wenig durchsichtig erweisen.

Will man nun das Vorhandensein von metallischem Natrium im Steinsalz annehmen, so darf man nicht die spezifische Eigenschaft des Natriums, das Wasser alkalisch zu machen, außer acht lassen.

Das blaue Steinsalz, auch dasjenige, welches die dunkelste Farbe hat, löst sich in Wasser klar auf und die Lösung ist, wie bekannt, völlig farblos. Verdampft man diese Lösung und läßt sie auskristallisieren, so erhält man wieder Natriumchloridkristalle, aber nur in farblosem Zustande. Die Lösung soll nach einigen Experimentatoren neutral, nach andern leicht alkalisch reagieren; deswegen stellte ich darüber eigene Versuche an und kam zu dem Resultat, daß, wenn man eine Alkalinität nachweisen kann, sie nicht von dem blauen Steinsalzpigment abhängt. Zu diesem Ende spaltete ich aus einem und demselben Steinsalzexemplar einige farblose und einige dunkelblaue Stücke ab, löste gleiche Gewichtsteile der ersteren und der letzteren je in einem gleichen Quantum Wasser getrennt für sich auf und in ein drittes Gefäß füllte ich nur reines Wasser. In diese drei Gefäße legte ich je ein aus einem einzigen Streifen herausgeschnittenes Streifchen roten Lackmuspapiers. In den zwei Steinsalzlösungen zeigte sich das Papier

<sup>1</sup> F. CORNU, N. Jahrb. f. Min. etc. 1908. p. 32.

nach einer Stunde immer noch rot, nach zwei Stunden fing es an etwas bläulichrot zu werden, und nach 24 Stunden war die Farbe hellblau, immer noch mit einem Stich ins Rötliche, und zwar mit gleicher Nuance in beiden Lösungen: d. h. also kleine Spuren von Alkalinität gaben sich ebenso beim farblosen wie bei dem blauen Steinsalz kund. Das Kontrollstreifenchen im dritten Gefäß zeigte nach der gleichen Versuchszeit unverändert die ursprüngliche rote Farbe.

Diese Spur von Alkalinität, die erst nach einiger Zeit wahrzunehmen ist, beobachtete ich beim farblosen Steinsalz einiger anderer Lokalitäten, jedoch fand ich auch einige Vorkommen von Steinsalz, welches ganz neutral reagiert. Daraus kann man also schließen, daß die Spuren von Alkalinität im blauen Steinsalz nicht vom Pigment abhängig sind und daß wässrige Lösungen sowohl von farblosem wie von blauem Steinsalz nach den verschiedenen Beobachtern richtig als neutral anzusehen sind.

Diese Tatsache ist nach meiner Meinung unvereinbar mit der Annahme, daß metallisches Natrium im blauen Steinsalz den Farbstoff bilde, weil schon die geringsten Spuren von Natrium das Wasser alkalisch machen, wie folgender Versuch zeigt. Mit destilliertem Wasser und metallischem Natrium bereitete ich mir eine Natriumhydroxydlösung, wo das Verhältnis  $\text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 100\,000$  war, und diese Lösung gab eine sehr deutliche alkalische Reaktion. Leichte Spuren von Alkalinität wurden sogar in einer Lösung im Verhältnis  $\text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1\,000\,000$  wahrgenommen.

Aus den Versuchen von SIEDENTOPF ist nicht ersichtlich, in welcher Menge das Natrium an der Hervorrufung der blauen Farbe im Steinsalz Anteil nimmt; er gibt nur an, daß die Natriummetallteilchen nicht größer seien als  $0,4\ \mu$ . Aus seiner Publikation ersieht man indessen, daß er die unter dem Ultramikroskope sichtbaren Teilchen als metallisches Natrium auf Grund eines analogen Schlusses bestimmte wie beim Goldrubinglas, welches nach den ultramikroskopischen Beobachtungen die rote Farbe den fein in seiner Masse verteilten Goldmetallteilchen verdankt. Danach könnte man sich ein ungefähres Bild von der Menge des im Steinsalz fein verteilten metallischen Natriums verschaffen, wenn man einen Vergleich der Intensität der blauen Farbe des Steinsalzes mit der der roten Farbe des Goldrubinglases anstellen würde. Nach den Versuchen von MÜLLER und KNAPP vermag das Glas nur kleine Quantitäten von metallischem Golde aufzulösen, und um eine schöne und gleichmäßige rote Farbe zu erhalten, genügen bereits 20 mg Gold auf 1 kg bleihaltigen Glases; man kann also sagen, daß der Goldgehalt im Goldrubinglase  $\frac{2}{100\,000}$  beträgt. Wenn man nun die Farbenintensität des Goldrubinglases mit derjenigen des blauen Steinsalzes vergleicht, so ist die Durchsichtigkeit einer 24 mm dicken Glasplatte ungefähr gleich derjenigen einer 2 mm dicken

Platte von dunkelblauem Steinsalze. Hiernach könnte man den Schluß ziehen, daß, wenn die blaue Farbe des Steinsalzes von Natriummetailteilchen analog wie die rote Farbe des Goldrubinglases von den Goldmetallteilchen bedingt wird, das blaue Steinsalz wegen der entsprechend größeren Farbenintensität etwa 12mal so viel Natrium enthalten müßte als das Goldrubinglas Gold, d. h.  $\frac{2^3}{100\ 000}$  Natrium. Aber den möglichen Entgegnungen Rechnung tragend, daß z. B. die Natriummetailteilchen verschieden groß, anders fein verteilt, weniger lichtdurchlässig etc. etc. wie die Goldmetallteilchen sind, können wir wohl annehmen, daß das blaue Steinsalz nur  $\frac{2}{100\ 000}$  Natriummetail enthalte, d. h. ebensoviel wie das Goldrubinglas Gold.

Nach dieser Voraussetzung führte ich zwei Versuche aus. Der erste sollte ein Vergleichsversuch zwischen dem blauen Steinsalz und einer solchen Substanz sein, die das Wasser, mit welchem sie in Berührung kommt, wegen eines dem im blauen Steinsalz angenommenen gleichkommenden Gehalts an metallischem Natrium ebenso alkalisch macht, wie es das blaue Steinsalz selbst machen müßte, wenn es wirklich metallisches Natrium enthielte. Eine hierzu passende Substanz ist das Natriumamalgam. Um es darzustellen, löste ich 10 mg Natrium in 100 g Quecksilber, d. h. 1 Na auf 10 000 Hg. Von diesem ersten Amalgam nahm ich 1 g und verdünnte es mit Hg so weit, bis ein neues Amalgam mit  $\frac{1}{100\ 000}$  Na entstand. Zu dieser Menge Amalgam, in welcher das so fein verteilte Natrium die Verteilung des fraglichen Pigments des blauen Steinsalzes nachahmen sollte, fügte ich 10 g  $H_2O$  hinzu und schüttelte das Ganze im Gefäße tüchtig. Das Wasser zeigte hier eine sehr deutliche alkalische Reaktion.

Der zweite Versuch wurde von mir durchgeführt, um von vornherein den Einwand zu beseitigen, daß die geringen Mengen von metallischem Natrium, die im blauen Steinsalze enthalten sind, wegen eintretender Sättigung des das Steinsalz auflösenden Wassers dieses nicht mehr alkalisch zu machen vermögen. Es handelte sich hier also darum, zu prüfen, ob eine mit Kochsalz gesättigte wässrige Lösung alkalisch wird, wenn man ihr metallisches Natrium zugibt. Eigentlich ist kein chemischer Grund vorhanden, um einen solchen Einwand zu machen, aber ich führte doch das Experiment aus und nahm 1 l einer gesättigten, ganz neutral reagierenden Kochsalzlösung, legte darin 10 mg Natrium und rührte fleißig um. Diese Lösung nun, worin das Natrium im Verhältnis von  $\frac{1}{100\ 000}$  enthalten war, gab mit rotem Lackmuspapier sogleich eine deutliche alkalische Reaktion.

Auf Grund der Resultate beider Versuche bleibt es wirklich unbegreiflich, wie das dunkelblaue Steinsalz, welches nach dem Vergleich mit dem Goldrubinglas an  $\frac{2}{100\ 000}$  fein verteilte, nach den Messungen SIEDENTORF's sogar  $0,4\ \mu$  große Natriumteilchen ent-



halten müßte, bei der Lösung keine alkalische Reaktion geben kann, während dieselbe von  $\frac{1}{100\,000}$  Na erhalten wird, sowohl beim Versuch mit dem Amalgam wie bei demjenigen mit gesättigter Kochsalzlösung.

Ein weiterer von mir angestellter Versuch zeigt ebenso, daß die natürliche blaue Farbe des Steinsalzes wohl nicht vom metallischen Natrium herrührt. Ich bereitete mir feinsten Steinsalzstaub, indem ich das Salz unter absolutem Alkohol zerrieb, es in Alkohol suspendierte und davon nur den Teil verwandte, der nach 15 Minuten noch schwamm. Durch eine zweitägige Operation sammelte ich mir eine gewisse Menge Staub, dessen Körnchen unter dem Mikroskop eine Größe von  $1-0,5\ \mu$  aufwiesen. Der durch Verdampfung des Alkohols getrocknete Staub hatte eine grauliche Farbe, wenn man denselben aber einem sehr hohen Druck aussetzte, so veränderte sich die grauliche Farbe in eine hellviolette. Wenn also im blauen Steinsalz metallisches Natrium enthalten wäre, so müßte in dem daraus bereiteten feinen Staub das Natrium nach zweitägiger Berührung mit dem Alkohol sich gegenseitig umgesetzt und das Salz selbst müßte sich entfärbt haben. Der Alkohol hätte eine alkalische Reaktion zeigen müssen, er blieb aber ganz neutral.

Außer den angegebenen Versuchen, deren Resultat mit der SIEDENTOPF'schen Annahme, „daß die natürliche blaue Farbe im Steinsalz von fein verteilten Natriummetallteilchen herrühre,“ nicht zusammenstimmt, stellte ich noch einen Vergleich zwischen dem Verhalten des künstlich durch Natriumdampf gefärbten Steinsalzes und dem des natürlich blauen an. SIEDENTOPF stützt nämlich seine Annahme auf die Tatsache, daß das Steinsalz die blaue Farbe annimmt, wenn man es der Einwirkung von Natriumdämpfen aussetzt.

Künstlich gefärbtes Steinsalz kann leicht erhalten werden, wenn man nach KREUTZ' Angaben Bruchstücke von farblosem Steinsalz mit metallischem Natrium einige Minuten lang in einem kleinen Probezylinder glüht, die so braun gewordenen Stücke von dem an ihrer Oberfläche anhaftenden Natrium in Alkohol abwäscht und von neuem in einem Rohr erhitzt. Das Steinsalz nimmt hierbei anfänglich eine violette Farbe, dann erst die blaue an, und oft, wenn die blaue Farbe sehr kräftig ist, wird es auch mit einer rötlichen Farbe im auffallenden Licht und einer blauen im durchfallenden fluoreszierend. Das nach diesem einfachen Verfahren erhaltene blaue Steinsalz war viel besser gefärbt als zwei Exemplare, die von mir bei der Firma Zeiß käuflich erworben und dort nach einem komplizierten Verfahren hergestellt worden waren.

Ein Unterscheidungsmerkmal zwischen künstlich und natürlich blauem Steinsalz fand ich in der Temperatur ihrer Entfärbung. Das natürlich blaue Steinsalz entfärbt sich bei  $275^{\circ}$ , während das künstlich blaue seine Farbe bei  $400^{\circ}$  noch behielt. Hier muß

erwähnt werden, daß SIEDENTOPF als Stütze seiner Behauptung, daß das Pigment im natürlich blauen Steinsalz von metallischem Natrium herrühre, die Tatsache der Entfärbung des künstlich blauen Steinsalzes bei der Verdampfungstemperatur des metallischen Natriums anführt. Von dieser Temperatur liegen aber verschiedene Werte vor; wir nehmen den niedrigsten, den von CARNELLY und WILLIAMS zu  $742^{\circ}$  gefundenen, an. Wenn also die natürlich blaue Farbe des Steinsalzes bei  $275^{\circ}$  verschwindet, so ist es klar, daß die Ursache dieser Farbe eine andere sein muß wie beim künstlich blauen Steinsalze. Und dies erhellt ebenso aus folgendem Versuch: Ich nahm ein Spaltungsstück von natürlichem dunkelblauem Steinsalze und teilte es in drei Teile. Der erste, mit metallischem Natrium, wie oben beim farblosen Steinsalz angegeben, erhitzt und mit Alkohol gewaschen, zeigte die braune Farbe. Dieses braune Stück weiter in einem Röhrchen mit dem zweiten Teil des Steinsalzes erhitzt. Bei der Temperatur, wo dieser letztere farblos wurde, wechselte seine Farbe ins Blaue (im durchgehenden Licht) und ins Rötliche (im auffallenden Licht), d. h. er wurde fluoreszierend. Der hierbei entfärbte zweite Teil, weiter mit metallischem Natrium erhitzt und mit Alkohol gewaschen, zeigte ebenso die typische braune Farbe, und als ich ihn danach in einem Rohr zusammen mit dem dritten Spaltungsstück des natürlich blauen Steinsalzes erhitzte, nahm er wieder die blaue Farbe an, während sich das dritte Stück entfärbte. Dieser Versuch zeigt, daß das natürlich blaue Steinsalz sich gegen das metallische Natrium ganz wie das farblose verhält und somit meine Meinung bekräftigt, daß das natürliche Pigment des blauen Steinsalzes und das durch Natriumdampf verursachte künstliche weder chemische Verwandtschaft zeigen, noch irgend einen merkbaren Einfluß aufeinander ausüben. Ebenso kam FOCKE (l. c.) zu dem Schluß, nachdem er als charakteristischen Unterschied für das natürlich blaue Steinsalz und das durch Natriumdämpfe künstlich blau gefärbte ein verschiedenes Absorptionsspektrum gefunden hatte, daß beide Färbungen nicht dieselbe Ursache haben können.

Ebensowenig kann, nach meiner Meinung, als Stütze der Behauptung von SIEDENTOPF die Tatsache gelten, daß, wie er anführt, SVEDBERG<sup>1</sup> durch elektrische Zerstäubung von metallischem Natrium unter Ligroine eine blaue kolloidale Lösung des Metalls erhalten hat. Mit der auch bereits von ELSTER und GEITEL herrührenden Hypothese, daß nämlich die natürliche blaue Farbe im Steinsalz von einer festen kolloidalen Lösung von metallischem Natrium in Chlornatrium her stammt, steht die oben erwähnte Tatsache nur scheinbar in Einklang: die blaue kolloidale Lösung SVEDBERG's ist auch in dem an und für sich sauerstofffreien Ligroin

<sup>1</sup> Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1905. p. 3619.

außerordentlich instabil und „ließ sich deshalb bisher nur im Entstehungsmoment beobachten,“ währenddessen das sehr fein pulverisierte natürliche blane Steinsalz seine Farbe schön beibehält, wenn man es in konzentrierte Salpetersäure legt.

Was dann weiter die Vermutung SIEDENTOPF's betrifft, daß nämlich auch jetzt noch fortdauernd die von außen kommende, den Erdboden durchziehende Becquerel-Strahlung im Innern der großen Steinsalzlager teilweise absorbiert und zur partiellen Ionisierung des Chlornatriums verbraucht wird, so erlaube ich mir zu bemerken, daß in diesem Falle das blane Steinsalz, statt als eine Seltenheit zu erscheinen, eine in der Natur viel größere Verbreitung erreichen müßte, weil sonst unverständlich bleibt, wie die Becquerel-Strahlung nur auf einige Stellen des Steinsalzlagers und auch ungleichmäßig auf dieselben wirken konnte. Bekanntlich zeigen selbst die Handstücke unserer Mineraliensammlungen blaue und farblose Stellen unregelmäßig nebeneinander. Diese exogene Ursache der Becquerel-Strahlung paßt auch nicht zu der von WITTJEN und PRECHT<sup>1</sup> beschriebenen Art der Lagerung des blauen Steinsalzes. Nach denselben findet sich das blaue Steinsalz auf dem Neustaßfurter Lager am Liegenden der jüngsten Steinsalzschieht im Kontakt mit dem Anhydrit und zwar an denjenigen Stellen, wo durch Verwerfungen im Anhydrit Spalten und Hohlräume sich gebildet haben, so daß man danach, statt an eine exogene, eher an eine endogene Ursache denken könnte.

Also bleibt die Frage nach der Ursache der natürlichen blauen Farbe des Steinsalzes und, wie ich glaube, ebenso nach derjenigen des Fluorits, welcher, und zwar durch Erhitzen mit metallischem Calcium, gleichfalls künstlich blau gefärbt werden kann, leider weiterhin wie zuvor eine offene.

Es liegt mir fern, die Bedeutung des Ultramikroskops in Zweifel zu ziehen, mit dessen Hilfe man die Existenz, wenn auch nicht die Natur submikroskopischer Teilchen wunderbar ermitteln kann, wie dies das Beispiel des Goldrubinglases zeigt. Aber beim Goldrubinglase, wo man weiß, daß Gold darin enthalten ist und daß dieses in freiem Zustande viel stabiler wie in seinen Verbindungen ist, verhält sich die Sache ganz anders wie beim natürlich blauen Steinsalz, in welchem das Pigment chemisch unbekannt ist. Wenn man hier auf Grund ultramikroskopischer Beobachtungen, analog wie beim Goldrubinglase, auf das Vorhandensein von metallischem Natrium schließen will, während das freie Natrium für sich sehr instabil ist und sichere chemische Reaktionen auf dessen Abwesenheit im natürlich blauen Steinsalze hinweisen, so schenkt man damit, nach meiner Ansicht, dem Ultramikroskop doch eine größere Bedeutung, als ihm zukommt.

<sup>1</sup> Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1883. p. 1454.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1909

Band/Volume: [1909](#)

Autor(en)/Author(s): Spezia Giorgio

Artikel/Article: [Ueber das metallische Natrium als die angebliche Ursache der natürlichen blauen Farbe des Steinsalzes. 398-404](#)