

## Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung

Nr. 223

### Beiträge zur Salzverfärbung

Von

Karl Przibram

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1928)

Im folgenden werden einige Ergänzungen zu früheren Veröffentlichungen des Verfassers über Salzverfärbung mitgeteilt; sie betreffen die Druckwirkung bei Steinsalz, die Verfärbung der Alkali-halogenide im allgemeinen sowie einige vermischte Bemerkungen.

#### Druckwirkung.

Die in früheren Mitteilungen<sup>1</sup> angestellten Beobachtungen über den Einfluß einseitigen Druckes auf die Verfärbung des Steinsalzes konnten dank dem Entgegenkommen der Kali-Forschungsanstalt in Berlin, der auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei, mit einer 30-Tonnen-Betonpresse der Firma Losenhausenwerk, Düsseldorf, bestätigt und weitergeführt werden. Die Presse ist mit Manometer versehen, so daß der jeweilige Druck weit sicherer festgestellt werden konnte, als dies bei den früheren Versuchen möglich war.

Zunächst konnten die beiläufigen Grenzen für das Eintreten der verschiedenen Druckwirkungen, verstärkte Gelbfärbung, beziehungsweise Blaufärbung, wie sie früher bestimmt worden waren, bestätigt werden.

So wurden auf einer größeren Steinsalztafel von 8·9 mm Dicke drei Stellen, *a*, *b*, *c*, unter einem Stahlwürfel von 1 cm<sup>2</sup> Grundfläche mit verschiedenen Drucken, nämlich *a*) 100, *b*) 200 und *c*) 400 kg, gepreßt. Nach der Radiumbestrahlung erschien *a*) stellenweise dunkler als die ungepreßte Umgebung — eine vollkommen gleichmäßige Verteilung des Druckes ist schwer zu erzielen —, *b*) war im ganzen dunkler gelb, *c*) dunkler und mehr grünlich. Im Lichte blieben *a*) und *b*) gelb und wurden nur blässer, *c*) wurde bläulich. Die mikrometrische Ausmessung ergab Kompressionen von 0·22, 0·67 und 3·15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, die Ergebnisse ordnen sich somit hinreichend in die Tabelle l. c. 46 ein. Eine genauere Bestimmung der Druckgrenzen hätten bei den großen, von Krystall zu Krystall auftretenden Unterschieden nicht viel Zweck.

Druckversuche wurden nun auch mit aus der Schmelze gezogenen NaCl-Krystallen angestellt, die von den Herren F. Urbach

---

<sup>1</sup> K. Przibram, Wiener Ber., IIa, 136, 43, 435, 1927.

und F. Blank nach einem vereinfachten Kyropoulos-Verfahren<sup>1</sup> hergestellt worden waren. Während diese Krystalle, die sich sehr rasch und tief unter der Bestrahlung verfärben, wie jedes Steinsalz die blaue Druckfarbe annehmen, gelang es nicht durch mäßige Drucke an ihnen die stärkere Gelbfärbung nachzuweisen. Offenbar ist das Gitter bei diesen Krystallen, ihrer raschen Verförbarkeit entsprechend, schon so weit gestört, daß eine merkliche Vermehrung der Störungsstellen durch mäßige Drucke nicht mehr eintritt.

Eine größere Zahl von Versuchen wurde über die früher beschriebene Abnahme der Blauverfärbbarkeit bei hohen Drucken angestellt, die als Ausheilung der Gitterstörungen durch das Fließen des Salzes gedeutet worden war. Ist diese Deutung richtig, so sollte im Hinblick auf die Langsamkeit, mit der das Fließen erfolgt, die Zeit, während welcher der Druck wirkt, eine Rolle spielen. Dies trifft auch tatsächlich zu. Während bei den ersten Versuchen, bei denen auf den Zeitfaktor nicht besonders geachtet worden war, das Ergebnis der extremen Pressung kein ganz sicheres war, so daß bisweilen auch noch stark gepreßte Stücke sich blau färben ließen, verschwand diese Unsicherheit, als dafür gesorgt wurde, daß der hohe Druck hinreichend lange wirkte.

Folgende herausgegriffene Beobachtungen mögen dies illustrieren:

Natriumchlorid von Kahlbaum. Zur Analyse mit Garantieschein.				
Protokoll-Nr.	Maximaldruck in $kg/cm^2$	Zeitlicher Verlauf	Farbe	
			nach d. Bestrahlung im Dunkeln	im Licht
218	8,000	10 Minuten gepreßt	graugelb	blau.
209	13,000	Binnen 20 Sek. gepreßt und entlastet		blau.
213	13,000	Wie 209	graugrün	blau, mit helleren Stellen.
210	13,000	Maximaldruck in 10 Min. erreicht, 1 Min. belassen, in 1 Min. entlastet	graugelb	gelb, mit blaugrauen Stellen.
214	13,000	Maximaldruck in 20 Sek. erreicht, 7 Min. belassen, in 10 Sek. entlastet	grünlichgelb	zum größeren Teil gelblich, mit bläulichen Stellen.
221	20,000	Maximaldruck 10 Min. belassen		teils gelblich, teils bläulich.
216	13,000	4 Salzpastillen, jede 2 Min. lang mit Maximaldruck gepreßt, aufeinandergelegt, Maximaldruck in 2 Min. erreicht, 25 Min. belassen	teils grünlich gelb, teils rein gelb	gelblichgrau, nicht eine Spur blau

<sup>1</sup> S. Kyropoulos, Zeitschr. f. anorg. Chem., 154, 308, 1926.

Die Bestrahlungs- und Belichtungsverhältnisse wurden bei den Stücken, die miteinander verglichen werden sollten, tunlichst gleich gehalten. Der unmittelbare Anblick einer so erhaltenen Reihe wirkt naturgemäß überzeugender in seiner Abstufung, als die Beschreibung in Schlagworten, wie sie das Protokoll enthält, vermag.

Es ist früher bemerkt worden, daß blaues Preßsalz bei neuerlichem Pressen wieder gelb und hierauf im Lichte wieder blau wird. Auch hierüber wurden weitere Ergebnisse erhalten, wobei versucht wurde, quantitative Angaben über die in Betracht kommenden Drucke zu gewinnen. Ein Stück Steinsalz von Friedrichshall (Nr. 188) wurde mit rund  $700 \text{ kg/cm}^2$  gepreßt, mit  $610 \text{ mg}$  Ra in zirka  $1 \text{ cm}$  Abstand durch 2 Tage bestrahlt und hierauf durch Belichtung blau gefärbt. Ein Teil wurde grob zerkleinert und hierauf unter einem  $1\text{-cm}$ -Stahlwürfel gepreßt. Mit  $100 \text{ kg}$  wurde ein weißliches Pulver erhalten, bei Steigerung des Druckes auf  $200 \text{ kg}$  — einzelne Körner mögen hierbei einen wesentlich höheren Druck auszuhalten gehabt haben — erscheinen einzelne gelbe Stellen, bei  $500 \text{ kg}$  wurde die nun wieder zusammenhängende Masse deutlich gelb, im Lichte blau.

Ein mehrere Monate lang mit  $610 \text{ mg}$  bestrahltes Preßsalz (Nr. 217, fast schwarz) wurde im Lichte dunkelblau. Es wurde hierauf unter dem  $1\text{-cm}$ -Stahlwürfel mit stufenweise gesteigertem Drucke gepreßt, wobei folgende Änderungen eintraten:  $100 \text{ kg}$  keine,  $200 \text{ kg}$  keine,  $400 \text{ kg}$  keine,  $500 \text{ kg}$  Oberfläche bräunlich, nochmals  $500 \text{ kg}$ : Zusammenbruch, Bruchstücke wieder mit  $500 \text{ kg}$  gepreßt: stellenweise gelb, im Lichte blau. Zur Wiederherstellung des gelben Stadiums scheint nach diesen Versuchen etwa der gleiche Druck zu genügen, der die Blaufärbung bewirkt.

Länger dauernder hoher Druck verhindert auch hier wieder das Blauwerden:  $15000 \text{ kg}$  durch 10 Minuten belassen: gelb, im Lichte grau, nur der vorgequollene Rand bläulich.

Da natürliches blaues Steinsalz abweichend vom geschilderten Verhalten des blauen Preßsalzes durch Druck violett,<sup>1</sup> beziehungsweise durch starke Drucke oberhalb der Fließgrenze entfärbt wird,<sup>2</sup> so wurden verschiedene verfärbte Steinsalze auf den Einfluß des Druckes hin untersucht.

Eines der von Frl. Belar<sup>3</sup> untersuchten Stücke, durch Radiumbestrahlung und Erhitzen blauviolett geworden, ergab auf zirka  $10000 \text{ kg/cm}^2$  gepreßt eine neutral graue Oblate, jedenfalls ohne gelben Farbton. Im Lichte wurde die Oblate ein wenig mehr bläulich.

Ein mit Na-Dampf gefärbtes Stück, in der Aufsicht rotviolett, in der Durchsicht blau, wurde unter  $6500 \text{ kg/cm}^2$  deutlich gelb,

<sup>1</sup> F. Cornu, N. Jahrb. f. Min., 1907, 166, 1908, 32; A. Smekal, Wiener Anz., 17. März 1927.

<sup>2</sup> A. Geller, Zeitschr. f. Kristallogr., 60, 414, 1924.

<sup>3</sup> M. Belar, Wiener Ber., IIa, 135. 194, 1926.

im Lichte graublau, beim abermaligen Pressen wieder gelb, im Lichte bläulichgrau, weniger blau als beim ersten Versuch.

Ein dampfgefärbtes Stück, das durch Erhitzen über der Flamme größtenteils rein blau (im auffallenden Licht ziegelrot) geworden, stellenweise aber noch purpurrot war, wurde unter  $10000 \text{ kg/cm}^2$  teilweise blau bis violett, teilweise gelblich, im Lichte bläulich.

Ein ausgesucht rein blaues Stück mit starker roter Pseudo-fluoreszenz wurde bei  $10000 \text{ kg/cm}^2$  bläulich bis lila, nicht gelb, im Lichte nicht stark verändert.<sup>1</sup>

Es scheint, daß eine weitgehende thermische Behandlung (Teilchenvergrößerung?) die Wiederherstellung der gelben Färbung erschwert.

Daß das künstliche blaue Preßsalz jedenfalls wesentlich kleinere Teilchen enthält als das natürliche Blausalz, konnte ultramikroskopisch festgestellt werden. Der Verfasser hat Herrn F. Urbach für die Ausführung dieser Versuche zu danken. Während die zum Vergleiche herangezogenen natürlichen Blausalzstücke den bekannten ziegelroten Tyndallkegel zeigten,<sup>2</sup> ließ sich an sorgfältig ausgewählten Preßsalzstücken, die zur Herabsetzung der Lichtzerstreuung an den unvermeidlichen Sprüngen in Brombenzol eingebettet, beziehungsweise mit dieser Substanz befeuchtet wurden, bei aller Aufmerksamkeit kein Tyndallkegel nachweisen, obwohl ein weit geringerer als im natürlichen Blausalz unbedingt bemerkt werden mußte; das Preßsalz zeigt im blauen Zustande keine anderen optischen Inhomogenitäten als es schon vor der Verfärbung aufwies.

Dieser negative Befund, der mit dem Fehlen von Pleochroismus in diesem Falle<sup>3</sup> in Beziehung gebracht werden kann, rührt nun aber an einem Problem weittragender Bedeutung, der Frage nach dem Zusammenhang von Teilchengröße und Farbe.

Schon früher<sup>4</sup> war bezweifelt worden, ob z. B. bei dem durch Radiumbestrahlung und Erwärmung blaugefärbten Steinsalz die Färbung ausschließlich durch die in diesem Falle nicht sehr dicht auftretenden Ultramikronen bedingt ist. Im Preßsalz haben wir nun eine Blaufärbung, die nicht durch Ultramikronen bewirkt ist, während die unter ganz ähnlichen Bedingungen (Belichtung) in dem mit Na-Dampf gelbgefärbten Salze auftretende Blaufärbung<sup>5</sup> unzweifelhaft von den Ultramikronen herrührt. Im Hinblick auf die

<sup>1</sup> Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß ein durch starkes Erhitzen wieder gelb gewordenen dampfgefärbtes Stück nach dem Pressen im Lichte lilablau wurde, also sich ähnlich verhält wie ein im ersten Stadium gelbes, dampfgefärbtes nach Smekal, l. c.

<sup>2</sup> Auch ein durch Na-Dampf gelb gefärbtes, im Sonnenlicht blaugrau gewordenes Stück, während ein mit Radiumstrahlen gelbgefärbtes, im Sonnenlichte grau gewordenes sich als optisch leer erwies. Es waren dies die von Fr. Belar (l. c.) untersuchten Stücke. Wie schon an anderer Stelle bemerkt, haben wir mit Radiumbestrahlung ungepreßter Stücke im Licht nie Blaufärbung erhalten.

<sup>3</sup> F. Cornu, l. c.

<sup>4</sup> K. Przißram und M. Belar, Wiener Ber., IIa, 132, p. 267, Anm. 1924.  
H. Siedentopf, Zeitschr. f. Elektrochem., 12, 635, 1906.

gleiche Entstehungsweise der Blaufärbung in den beiden genannten Fällen durch Belichtung aus dem optisch leeren, gelben Zustande wird man kaum annehmen wollen, daß sie wesentlich verschiedener Natur sei. Es sei hier auch bemerkt, daß der Farbton des Preßsalzes in die Variationsbreite der Farbe der natürlichen blauen und der Na-gefärbten Steinsalzstücke fällt; so bestimmte Herr F. Urbach folgende Wellenlängen der Absorptionsmaxima: blaues Steinsalz von Staßfurt 615  $m\mu$ , blaues Preßsalz 565  $m\mu$ , violettes sizilisches Salz 555  $m\mu$ .

Es hat den Anschein, als hätte im vorliegenden Falle die Größe der Teilchen nicht jenen ausschlaggebenden Einfluß auf die Farbe, die ihr in anderen Fällen nach der so bewährten Mie'schen Theorie zukommt. Der Verfasser möchte immer noch weitgehend befreite Na-Atome für die Blaufärbung verantwortlich machen, die im blauen Preßsalz entweder einzeln oder jedenfalls nur in mikroskopischen Komplexen auftreten, während sie in den großen kolloidalen Teilchen einander nicht stark gegenseitig beeinflussen oder diese Teilchen locker gebunden gleichsam als Pigment begleiten.<sup>1</sup>

Das blaue Preßsalz wäre dann als eine Zwischenstufe zu betrachten, die sich zwischen das gelbe Stadium und das kolloidal gefärbte Blausalz einschiebt. Der ultramikroskopische Befund sowie die leichtere Rückkehr des Preßsalzes in den Gelbzustand steht hiermit in Einklang.

### Die Verfärbung der Alkalihalogenide und ihre Stabilität.

In einer früheren Mitteilung<sup>2</sup> war auf eine gewisse Regelmäßigkeit in der Verschiebung der Absorptionsmaxima, beziehungsweise der Farbe der bestrahlten Alkalihalogenide aufmerksam gemacht worden, die sich darin äußert, daß in einer nach Kation und Anion eingeteilten Tabelle dieser Verbindungen die in einer Diagonalreihe liegenden Glieder ähnliche Färbung aufweisen. Eine neuere Arbeit von H. Ottmer<sup>3</sup> in Göttingen bringt ein wesentlich erweitertes Beobachtungsmaterial, an dem sich die genannte Diagonalregel weiter bestätigt, siehe die Tabelle I. Neu sind hierbei die Wellenlängen für die Fluoride und die Lithiumsalze und für KJ. Das ältere Material, aus dem die Regel abgeleitet worden war, ist durch stärkere Umrahmung kenntlich gemacht.

Wie man sieht, entspricht jetzt das gelbe KF dem gelben NaCl; NaF und LiCl werden beide als schwach gelb angegeben; bei LiF rückt die Absorptionsbande schon so weit ins Ultraviolette, daß es farblos erscheint. Wie schon früher, erfordert wieder das

<sup>1</sup> Man vergleiche die sehr geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums von Farbstoffen beim Übergang vom molekulardispersen zum kolloidalen Zustand nach Svedberg und Pihlblad (Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig, 1912, p. 51 u. f.).

<sup>2</sup> K. Przißram, *Ia*, 135, 213, 1926.

<sup>3</sup> W. Ottmer, *Zeitschr. f. Phys.*, 46, 798, 1928.

Verhalten der Jodide eine besondere Erörterung. Die Bestrahlungsversuche des Verfassers mit Radiumstrahlen hatten für alle Alkali-jodide eine sehr stabile Gelbfärbung ergeben, während Bayley<sup>1</sup> an KJ mit Röntgenstrahlen eine grüne Farbe erhielt. Letztere Beobachtung ist von Ottmer an aus der Schmelze gezogenen Krystallen

Tabelle 1.

Wo nicht anders vermerkt, nach W. Ottmer. Die Zahlen sind die Wellenlängen der Absorptionsmaxima in  $\mu$ .

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	farblos 250	farblos bis schwach gelb 335	gelb 455	purpur (Bayley)	grünlichblau (Bayley)
Cl	schwach gelb 385	bernsteingelb 470	blauviolett 563	seegrün 609	blau 560 (Jahoda)
Br		violett 540	tiefblau 630	grünlichblau (Bayley) (Przibram)	blau (Bayley)
J			grün 720		

bestätigt worden. Wir haben deshalb auch einen derartig hergestellten KJ-Krystall der Radiumbestrahlung unterworfen und erhielten eine türkisblaue Farbe, die wohl mit der von den genannten Autoren als grün bezeichneten identisch sein wird. Sie erweist sich als außerordentlich labil, wie dies auch Ottmer angibt, und dies erklärt, weshalb sie von uns an aus der Lösung auskrystallisiertem Material nicht erhalten worden war, da ja nach den Befunden E. Jahoda's<sup>2</sup> die Verfärbung aus der Lösung auskrystallisierter Alkalihalogenide — außer im Falle des NaCl — weit labiler ist als die aus der Schmelze erstarrter. Wurde das aus der Schmelze gezogene KJ längere Zeit bestrahlt und die grünblaue Farbe durch Belichtung zerstört, so verblieb eine wesentlich stabilere gelbliche Färbung, wie sie früher vom Verfasser an den Jodiden allein erhalten worden war.

Eine ähnliche Gelbfärbung ist auch von F. Urbach und F. Blank<sup>3</sup> an ihren Goldsolen in Alkalijodidkrystallen beobachtet

<sup>1</sup> P. L. Bayley, Phys. Rev., (2) 24, 495, 1924.

<sup>2</sup> E. Jahoda, Wiener Ber., IIa, 135, 675, 1926.

<sup>3</sup> F. Blank und F. Urbach, Die Naturwissensch., 15, 700, 1927.

worden. Es verstärkt sich der Verdacht, daß hier eine Ausscheidung von Jod vorliegt.<sup>1</sup>

Für die Stabilität der Verfärbung waren folgende Faktoren in Betracht gezogen worden: die Ionisierungsspannung des Metallatoms, die Elektronenaffinität des Halogens und der Auflockerungsgrad des Gitters. Als sicher konnte an der Hand des damals vorliegenden Materials die Abnahme der Stabilität mit zunehmender Ordnungszahl des Alkalimetalls (abnehmende Ionisierungsspannung) bei gleichem Gitterbau angesehen werden. Auch hierzu bringt die Arbeit von Ottmer weitere Bestätigungen. Tabelle 2 gibt die Reihenfolge zunehmender Stabilität nach Ottmer. Daneben ist wieder die Lage des Absorptionsmaximums angegeben.

Tabelle 2.

(Nach W. Ottmer.)

	Substanz	Absorptionsmaximum bei $\lambda$ in $\mu\mu$
Zunehmende Stabilität ↓	NaJ	—
	KJ	720
	KBr	630
	KCl	563
	NaBr	540
	NaCl	470
	LiCl	385
	KF	455
	NaF	335
	LiF	250

Die Ottmer'schen Beobachtungen sind an sehr reinen und offenbar gleichmäßig behandelten Kristallen angestellt worden, so daß sie wohl das derzeit homogenste Material für den Stabilitätsvergleich liefern, der wohl als verlässlich betrachtet werden kann. Es zeigt sich — von den Jodiden abgesehen — wieder Abnahme der Stabilität in der Reihe  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ .

Daß für die Stabilität der Verfärbung die Festigkeit maßgebend ist, mit der das Valenzelektron an das Metallatom gebunden ist, zeigt sich auch darin, daß die Stabilität um so größer ist, je kurzwelliger das Absorptionsmaximum der betreffenden Substanz ist, siehe Tabelle 2. Nur bei LiCl und KF tritt hier eine Vertauschung ein.

Der früher vermutete Einfluß der Elektronenaffinität des Halogens besteht nicht in merklichem Maße, er wird — im Sinne

<sup>1</sup> Siehe auch F. Urbach, Wiener Ber., IIa, 137, 153, 1928. Die Zersetzung von JK in wässriger Lösung durch Radiumstrahlen ist von S. C. Lind (De Radium, 8, 289, 1911) und A. Kailan (Wiener Ber., IIa, 120, 1373, 1911) studiert worden.

der früheren Darstellung gesprochen — vom Einfluß der Auflockerung weitaus überdeckt. Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß bei größerem Auflockerungsgrad die Halogenatome leichter in die Lage kommen, auf das Metallatom einzuwirken, auch wenn ihre Elektronenaffinität geringer ist, wobei die Einwirkung einerseits eine Verschiebung der Absorptionsmaximis nach längeren Wellen, andererseits eine Abnahme der Stabilität zur Folge hat; doch ist kaum anzunehmen, daß das Problem so einfach liegt.

An anderer Stelle<sup>1</sup> ist schon darauf hingewiesen worden, daß nach Messungen von L. A. Müller<sup>2</sup> die Ultraviolettabsorption der Alkalihalogenide sowohl im Dampf als auch in wässriger Lösung ganz denselben Gang mit der Ordnungszahl von Metall und Halogen zeigt<sup>3</sup> wie die Absorption der verfärbten Substanzen im sichtbaren Gebiet und auch die Stabilität, wobei insbesondere auf die in allen Fällen beobachtete Anomalie des Caesiums aufmerksam gemacht wurde.

Für die Wechselwirkung von Metall und Halogen wird man also einen sehr allgemeinen Mechanismus anzunehmen haben, etwa im Sinne einer Fajans'schen Elektronenhüllendeformation, der an Ionen und neutralen Atomen im gleichen Sinne wirken müßte, ja gewisse Beobachtungen von F. Urbach und F. Blank über die Farbe von Goldsolen in verschiedenen Alkalihalogenidkristallen scheinen darauf hinzudeuten, daß ein ähnlicher Einfluß auch auf kolloide Teilchen eines anderen Metalls ausgeübt wird.

Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß die Unterschiede der Brechungsexponenten der verschiedenen Alkalihalogenide nicht zur Erklärung der Verschiebungen der Absorptionsmaximis genügen.

### Vermischte Bemerkungen.

Es wurde oben erwähnt, daß die Jodide oder zumindest das KJ zwei verschieden stabile Verfärbungen zeigen. Daß auch reine Substanzen von einheitlicher Färbung, wie etwa NaCl, Farbzentren sehr verschiedener Lebensdauer besitzen, ist wiederholt festgestellt worden, siehe etwa die Zusammenfassung II in der Zeitschrift für Physik.<sup>4</sup> Noch mehr gilt dies für Stoffe komplizierter Zusammensetzung, wie natürliche Mineralien (Fluorit, Kunzit) oder Gläser, und von diesem Gesichtspunkte verschiedener Stabilität aus werden manche ältere Beobachtungen verständlich.

S. C. Lind erwähnt noch in der 2. Auflage seines sehr wertvollen Buches »The Chemical effects of  $\alpha$ -particles and electrons«, p. 56, als der Deutung Schwierigkeiten bereitend die Beobachtung

<sup>1</sup> K. Przibram, Die Naturwissensch., 16, 27, 1928.

L. A. Müller, Ann. d. Phys., (4) 82, 39, 1927.

<sup>3</sup> Der Einfluß des Anions macht sich im gleichen Sinne auch bei der Ultraviolettabsorption in den Kristallen der Th- und Pb-Halogenide sowie in den Th- und Pb-Alkalihalogenidphosphoren bemerkbar, siehe R. Hilsch, Zeitschr. f. Phys., 44, 860, 1927; H. Lorenz, ebenda, 46, 558, 1928; R. Hilsch und R. Pohl, ebenda, 48, 384, 1928.

<sup>4</sup> K. Przibram, Zeitschr. f. Phys., 41, 833, 1927.

S. C. Lind, New-York, 1928.

von St. Meyer und dem Verfasser,<sup>1</sup> daß bisweilen ein und dasselbe Glas unter verschiedener Bestrahlungsintensität verschiedene Färbung (violett und braun) annimmt, während im allgemeinen der Farbton von der Intensität unabhängig ist. Ein Beispiel, das sich durch mehr als 16 Jahre merklich unverändert erhalten hat, liefern die an der genannten Stelle angeführten Radiumstandardröhrchen des Instituts für Radiumforschung: die Röhrchen sind an dem Ende, in dem für gewöhnlich das Radiumsalz ruht (die Röhrchen werden stehend aufbewahrt), braun, in den übrigen Teilen violett. Nun ist im allgemeinen die violette Farbe der Gläser wesentlich stabiler als die braune.<sup>2</sup> Bei schwacher Bestrahlung muß eine labile Färbung gegen die stabilere zurücktreten — so wie im oben zitierten Falle des KJ —, daher die Violettfärbung der vom Ra-Salz entfernteren Glasteile. Von diesem Gesichtspunkte aus müßte angenommen werden, daß in dem anderen, an gleicher Stelle beschriebenen Falle einer Flasche, die Radiumlösung enthalten hatte und die, soweit sie mit Flüssigkeit gefüllt war, bräunlich, darüber (stärkere Bestrahlung wegen größerer Konzentration der Emanation im Luftraum) aber violett geworden war, die violette Farbe die labilere gewesen sei.<sup>3</sup> Leider kann dies nicht nachgeprüft werden, da die Flasche abhanden gekommen und der Effekt bisher an keiner anderen aufgetreten ist.

Eine andere, ältere Beobachtung, die auf Grund der neueren Erkenntnisse verständlich wird, ist die von O. Hönigschmid<sup>4</sup> gemachte, daß reine Radiumsalze, die bei etwa 200° getrocknet worden waren, sich nur sehr langsam verfärben, während auf Rotglut erhitzt gewesene in wenigen Tagen schwarz werden. Man wird wohl kein Bedenken tragen, dies auf größere Gitterstörungen zurückzuführen.

An Förderung der Verfärbung durch gestörtes Krystallwachstum kann man auch bei der Deutung der Blaufärbung denken, die bisweilen an dem chilenischen Rohsalpeter, der Caliche, beobachtet wird. Herr Dr. A. Küpper, Direktor der chilenischen Salpeterforschungsanstalt, hatte die Freundlichkeit, den Verfasser auf dieses interessante Mineral aufmerksam zu machen und ihm auch einige Proben durch die Vermittlung des Komitees für Chilesalpeter in Berlin (Direktor Dr. P. Bertram) zukommen zu lassen, wofür auch hier herzlichst gedankt sei.

Die blaue Caliche bildet eine feinkrystalline Masse, deren hell blauviolette Farbe an das blaue Halleiner Faseralz erinnert, ohne dessen Faserstruktur zu zeigen. Die Caliche enthält stets einen

<sup>1</sup> St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber., IIa, 121, 1414, 1912.

Dieselben, I. c., und Wiener Ber., IIa, 131, 429, 1922.

Es wäre denn, daß es sich um eine Lösung mit einem Überschuß von RaD gehandelt hätte, in welchem Falle die Intensitätsverhältnisse auch die umgekehrten gewesen sein könnten.

<sup>4</sup> O. Hönigschmid, Wiener Ber., IIa, 121, 1979, 1912, vgl. S. C. Lind, I. c., p. 51, 52.

beträchtlichen Prozentsatz NaCl, bis zu einigen 30%.<sup>1</sup> Es liegt daher nahe, die blaue Färbung auch hier dem NaCl zuzuschreiben, das hier durch gestörtes Wachstum in ähnlicher Weise zur Verfärbung prädisponiert ist wie das Halleiner Fasersalz, wenn auch die Störung bei ersterem durch die Beimischung des Salpeters, bei letzterem durch die Art der Entstehung (Ausblühen), möglicherweise unter Mitwirkung des Gesteinsdruckes, bewirkt ist.<sup>2</sup> Für das NaCl als Träger der Färbung spricht das Verhalten der Caliche gegen Radiumbestrahlung. Durch Erhitzen entfärbte Caliche nimmt bei Bestrahlung eine gelbliche Farbe an und zeigt die blaue Druckfarbe ganz so wie Steinsalz. Zwingend ist der Schluß aber nicht, da reines Natriumnitrat von Kahlbaum, zur Analyse, mit Garantieschein (in 10 g Substanz chemisch kein Chlorid nachweisbar) bei Radiumbestrahlung stellenweise deutlich bläulich wird, und zwar im gepreßten wie auch im ungepreßten Zustande. Merkwürdigerweise unterbleibt in diesem Falle die Verfärbung, auch die Druckfarbe, wenn die Substanz aus der Schmelze erstarren gelassen wird. Dies könnte seine Erklärung entweder in einer geringeren Stabilität der Verfärbung in den aus der Schmelze erstarrten Krystallen, wie es bei NaCl zutrifft, oder in einer Selbstreinigung der Schmelze finden.

Trägt die Gitterstörung durch Vermischung mehrerer Na-Salze zur Verfärbbarkeit bei, so wird es wohl überhaupt nicht leicht möglich sein, die Farbe der einen oder der anderen Komponente zuzuschreiben, insbesondere wenn, wie bisher angenommen, Na-Atome für sie verantwortlich sind.

Die Art des Vorkommens der Caliche gibt Veranlassung, einige Möglichkeiten zu untersuchen, wie die Blaufärbung zustande gekommen sein könnte. Abgesehen von einer auch sonst zur Erklärung der Blaufärbung des Steinsalzes herangezogenen Radioaktivität (etwa des Kaliums) käme noch die intensive Sonnenbestrahlung sowie elektrische Entladung in Betracht. Falls angenommen werden kann, daß die heute nur einige Meter unter Tag gelegenen Salpeterlager sich einmal an der Oberfläche befanden und dann ohne Umkrystallisation bedeckt worden sind, so wären beide Agentien im stande, die Blaufärbung zu erklären. Daß das Sonnenlicht in den Kordillieren stark aktinische Wirkungen ausübt, zeigen violett verfärbte Glasscherben, die wir ebenfalls der vorhin genannten Quelle verdanken, und atmosphärische Entladungen sind in jenen Gegenden besonders häufig und werden ja sogar von manchen Forschern für die Bildung der Salpeterlager verantwortlich gemacht. Doch könnten diese Fragen wohl nur durch eingehende Studien an Ort und Stelle gelöst werden.

---

<sup>1</sup> Siehe den Artikel »Natriumnitrat« von A. Kailan Doelter's Handbuch der Mineralchemie, Bd. III, 1, p. 267 u. f.

<sup>2</sup> Siehe K. Przißram, Wiener Ber., IIa, 136, 686, Anm. 2, 1927.

### Zusammenfassung.

Die Beobachtungen über die Druckwirkung auf die Verfärbung des Steinsalzes werden mit verbesserten Hilfsmitteln bestätigt und ergänzt. Aus der Schmelze gezogene Krystalle, die sich sehr rasch und intensiv verfärben, lassen keine Verstärkung der Verfärbbarkeit durch mäßige Drucke erkennen, zeigen aber bei starken Drucken auch die blaue Druckfarbe. Für die Zurückdrängung der Blauverfärbbarkeit durch sehr hohe Drucke ist die Zeitdauer der Druckeinwirkung von ausschlaggebender Bedeutung (Fließen).

Die Wiedergelbfärbung des blauen Preßsalzes durch neuerliches Pressen wird weiter untersucht; auf verschiedenen Wegen blau gefärbte Stücke zeigen charakteristische Unterschiede. Ultramikroskopische Untersuchungen erweisen das blaue Preßsalz als praktisch optisch leer; es kann als ein Zwischenstadium zwischen dem gelben Zustand und dem durch Ultramikronen blau gefärbten betrachtet werden. Die Beobachtungen lassen es als zweifelhaft erscheinen, ob im vorliegenden Falle die Teilchengröße für die Farbe maßgebend ist.

An der Hand der Göttinger Messungen von W Ottmer über die Verfärbung der Alkalihalogenide konnte die vom Verfasser in einer früheren Mitteilung aufgestellte »Diagonalregel« sowie die ebenda nachgewiesene Abhängigkeit der Stabilität der Verfärbung von der Festigkeit der Elektronenbindung bestätigt werden; es äußert sich die letztere Beziehung in den Ottmer'schen Daten in einer Abnahme der Stabilität mit zunehmender Wellenlänge des Absorptionsmaximums (Elektronenlockerung).

Schließlich werden einige ältere Verfärbungsbeobachtungen auf Grund der neueren Erkenntnisse gedeutet und Betrachtungen über die blaue Caliche (Rohsalpeter) von Chile angestellt.

---

# 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: 1928

Band/Volume: [137\\_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Przi Bram Karl

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 223. Beiträge zur Salzverfärbung. 409-419](#)