Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung
Nr. 230

Über Piezochromie (Farbänderung durch Druck) bei natürlichen Mineralien

Von
Karl Przibram

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1929)

In einer früheren Arbeit[1] war gezeigt worden, daß ursprünglich farbloser, durch Radiumbestrahlung blau gefärbter Fluorit durch einseitigen Druck von zirka 10.000 kg/cm^2 violett wird. Da eine ganze Reihe von Umständen dafür spricht, daß manche Fluoritfärbungen in der Natur durch radioaktive Einwirkung zustandekommen, so konnte erwartet werden, daß auch an natürlichen, unbeeinflußten Fluoriten eine entsprechende Pressung Farbänderungen bewirken könnte. Dies trifft, wie schon vorläufig mitgeteilt worden ist,[2] auch tatsächlich zu.

Die Versuche werden so angestellt, daß die zu untersuchende Probe pulverisiert und dann unter einem Stahlstempel mittels einer hydraulischen Presse bis gegen 20.000 kg/cm^2 gepreßt wird. Es bildet sich ein zwar leicht zerbröckelndes, aber bei vorsichtiger Behandlung doch zusammenhaltendes Blättchen, das im allgemeinen lebhafter gefärbt erscheint als das Pulver, aus dem es gepreßt ist. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Piezochromie — so werde im folgenden der Kürze halber die Farbänderung durch Druck bezeichnet — der bisher untersuchten Fluorite.

Die Betrachtung der Tabelle lehrt folgendes: Während manche Stücke, namentlich die gelben und roten (4, 5, 7a, 16, 19), ihre Farbe durch Druck nicht wesentlich ändern, zeigen andere, und zwar im allgemeinen die grünen und blauen Stücke einen auffallenden Farbumschlag in Violett (1, 2b, c, d, 3, 6, 7b, 9, 10, 12, 15, 17, 20). Häufig kommt dieselbe Farbe am gleichen Stück schon im Naturzustande vor (1, 2, 3, 6, 9, 12, 20), wobei insbesondere beachtenswert erscheint, daß bei Nr. 9 die Druckfarbe graublau ist, wie die Spitzen der Krystalle im Naturzustand, während z. B. grüner Fluorit von Wölsendorf das mehr rötliche Violett annimmt, das an diesem Vorkommen so häufig ist. Bei einer dritten Gruppe schließlich bewirkt der Druck nur eine Farbänderung in Grau (11, 13, 14, 18), wobei

---

[1] K. Przibram, Wiener Ber. (IIa) *136*, 435, 1927. An dieser Stelle (p. 439) war nur von der Farbänderung bei Bestrahlung nach dem Pressen die Rede; die schon damals beobachtete und durch spätere Versuche sichergestellte Tatsache, daß dieselbe Farbe auch durch Pressen der schon bestrahlten Stücke entsteht, war dort versehentlich nicht erwähnt worden. In dieser Unabhängigkeit der Färbung von der Reihenfolge der Pressung und Bestrahlung verhalten sich Fluorit, Kalzit und Steinsalz gleich.

[2] K. Przibram, Wiener Anz. *65*, 274, 1928.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nicht ohne weiteres zu entscheiden ist, ob es sich hier um eine wirkliche Farbtonänderung oder nur um den Einfluß der ungünstigeren optischen Verhältnisse in den gepreßten Stücken — Abnahme der Farbsättigung infolge innerer Reflexionen — handelt.

Nr.	Fundort	Beschreibung	Farbe der Probe	
			vor dem Pressen	nach dem Pressen
1.	Wölsendorf	Stengelig, violett und grün gebändert	grün	violett
2.	Wölsendorf	Stengelig, Bänder weiß. violett und grün	*a)* weiß *b)* olivgrün *c)* bläulichgrün *d)* gelbgrün	weißlich grauviolett grauviolett grauviolett, neutraler als obige
3.	Wölsendorf	Olivgrüne Krystalle auf graulila Unterlage	olivgrün	graulila, rötlicher als obige
4.	Wölsendorf	Druse von goldgelben bis violetten Würfeln	*a)* gelb *b)* fleischfarben	gelb, mit lilagrauen Punkten weißlich
5.	Wölsendorf	gelbe Krystalle, hie und da lila Stellen	gelb	graugelb
6.	Lissenthan (Bayern)	dunkelviolette Würfel mit gelben und graugrünlichen Partien	gelblich bis grünlich	vorwiegend rötlichviolett
7.	Annaberg (Sachsen)	gelblichgraugrüne Krystalle mit regelmäßigen, blauen Anwachszonen	*a)* gelblich *b)* blau	gelblichgrau violett
8.	Annaberg	graugrüne Krystalle mit gelbem Kern	graugrün	weiß bis grau
9.	Schwarzenberg (Sachsen)	klar hellgrün mit graublauen Spitzen	grün	graublau
10.	Münstertal (Baden)	spätiges, bläulichgrünes Stück	bläulichgrün	violett
11.	Oberkirch (Baden)	spätiges, türkisblaues Stück	türkisblau	grau
12.	Wald (Pinzgau)	hell- bis dunkelgrünlichblaue Druse, stellenweise schwarzviolett	*a)* hellgrünlichblau *b)* dunkelgrünlichblau	lila dunkelviolett

© Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Fundort	Beschreibung	Farbe der Probe	
			vor dem Pressen	nach dem Pressen
13.	Cumberland	hell-lila mit graugelben Spitzen	graugelb	grau
14.	Cumberland	grüne, stark fluoreszierende Krystalle	grün	grau
15.	Cornwall	smaragdgrüne Krystalle	grün	lilagrau
16.	Weardale (England)	gelbe Krystalle	gelb	weißlichgelb
17.	Gibbisbach (Kanton Wallis)	grüne Druse	grün	grauviolett
18.	Sarntal	schwach grünliche Krystalle	grünlich	grau
19.	Schweiz?	rosa Krystalle		fleischfarben
20.	Oitikanga, Südwestafrika	bläulichgrüne Druse mit violetten Stellen	bläulichgrün	grauviolett

Am Beispiele des Wölsendorfer grünen Fluorits wurde die Abhängigkeit der Farbe von der Größe des angewendeten Druckes untersucht: während bei 2000 kg/cm^2 das Pulver noch kaum zusammenhält und grün bleibt, machen sich bei 5000 kg/cm^2 schon violette Stellen bemerkbar und bei 10.000 kg/cm^2 ist die Farbe schon im ganzen violett.

Ferner mußte im Hinblick auf die Druckfarben der Lenard-Phosphore und den mit gepreßtem Steinsalz gemachten Erfahrungen untersucht werden, ob nach der Pressung nicht erst eine Belichtung erforderlich sei, um die Farbänderung zu bewirken. Es wurden deshalb Druckversuche im Dunkeln oder bei schwachem roten Licht unternommen und die gepreßten Blättchen dann beim Lichte einer stark abgeblendeten Taschenlampe betrachtet. Sowie das Licht hell genug war, um eine Farbe unterscheiden zu können, war der Farbumschlag auch schon eingetreten. Dasselbe war schon für den mit Radium künstlich gefärbten Fluorit gefunden worden.

Damit ist aber noch nicht gesagt, daß der Farbumschlag überhaupt ohne Belichtung eintreten kann; denn erstens folgt aus den Versuchen nur, daß die zum Farbumschlag erforderliche Lichtmenge kleiner ist als die zur Farbwahrnehmung nötige, und zweitens läßt sich Belichtung überhaupt nicht ganz ausschließen, da der Fluorit beim Pressen aufleuchtet (Triboluminescenz), wie man durch

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Quetschen eines Fluoritstückes im Schraubstock aufs schönste demonstrieren kann.

Violette Fluorite ändern beim Pressen im ganzen ihre Farbe nicht wesentlich. Daß aber auch bei ihnen gewisse Veränderungen vor sich gehen, zeigt sich, wenn man statt pulverisierten Materials einen Dünnschliff preßt. Zur Verfügung standen unbedeckte, auf Objektträger aufgekittete Dünnschliffe von violettem Wölsendorfer Fluorit, die der Verfasser Frl. L. Goebel vom Mineralogisch-petrographischen Institut der Wiener Universität (Vorstand Prof. Himmelbauer) verdankt. Derartige Präparate lassen sich zwischen ebenen Stahlplatten Drucken von mehreren tausend kg/cm^2 aussetzen, wobei allerdings der Objektträger und der Schliff mit ihm zerspringt; doch bleiben stets hinreichend große Bereiche des Dünnschliffes intakt, die durch den Druck bewirkte Farbänderungen erkennen lassen. Diese bestehen erstens in einer Verschiebung des Farbtons im ganzen von Blauviolett nach Rotviolett, wie man am besten sieht, wenn man den Schliff vor dem Pressen in zwei Teile zerschneidet und nur einen davon der Pressung unterwirft, zweitens in der Verstärkung des Kontrastes zwischen den rötlichvioletten Verfärbungshöfen, die in diesen Präparaten massenhaft vorkommen,[1] und ihrem manchmal tiefindigoblauen Untergrund. Nach dem Verhalten des künstlich mit β-γ-Strahlung verfärbten Fluorits ist dieser zweite Effekt überraschend, denn gerade das durch die Bestrahlung erzeugte reine Blau verwandelt sich beim Pressen in Violett, während die rein blauen Teile des Dünnschliffes der Farbänderung zu entgehen scheinen. Hierauf sei nachdrücklich hingewiesen in der Hoffnung, daß die Fortsetzung derartiger Versuche vielleicht zur Aufklärung des Mechanismus der Hofbildung werde beitragen können.

Von sonstigen Mineralien gaben verschiedenfarbige Baryte und Turmaline, auf Piezochromie geprüft, bisher nur negative Resultate, dagegen ließ sich diese Erscheinung bei gelben Kalziten nachweisen. Wie Headden[2] für gelbe Kalzite von Missouri und der Verfasser[3] für den von Niederrabenstein (Sachsen) nachweisen konnten, verhalten sich diese Mineralien ganz so, als ob sie ihre Farbe einer radioaktiven Einwirkung verdankten, und es war daher zu erwarten, daß sie auch die an radium-verfärbtem Doppelspat beobachtete Piezochromie, Farbänderung von Gelb in Blaugrau bis Violett, zeigen würden. Die ersten Versuche mit Niederrabensteiner Kalzit verliefen negativ, doch fand sich schließlich ein etwas dunkler gefärbtes Exemplar, daß beim Pressen auf 10.000 bis 20.000 kg/cm^2 deutlich bläulichgrau wurde. Der Effekt ist schwach, verglichen mit der auffallenden Piezochromie bei Fluoriten, läßt sich aber durch Gegenüberstellung einer aus farblosem Doppelspat gepreßten Pastille sicher

---

[1] O. Mügge, Göttinger Nachr., 1923, 1.

[2] Headden, Amer. J. of Science (5) *6*, 247, 1923, Proc. Colorado Scientific. Soc. *11*, 399, 1923.

[3] K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. *20*, 196, 1923.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

feststellen. Da aber dieses Exemplar seit Jahren den Beständen des Radiuminstituts angehört und nicht mit aller Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß es einmal einer intensiveren künstlichen Radiumbestrahlung ausgesetzt worden war, so ist der Versuch nicht ganz einwandfrei. Um so willkommener war daher die Bestätigung dieses Verhaltens an sicher unbestrahlten Proben von gelben Kalziten von Joplin (Missouri); auch hier zeigten die gepreßten Pastillen einen deutlich bläulichgrauen Stich, der den aus farblosem Kalzit gepreßten, rein weißen Pastillen abgeht. Dieser Befund ist durch häufige Wiederholung der Versuche und durch die Aussagen unbeeinflußter Beobachter sichergestellt. Damit ist eine weitere Übereinstimmung im Verhalten des natürlichen gelben Kalzits mit dem durch Radiumbestrahlung gefärbten nachgewiesen und gleichzeitig gezeigt, daß die Piezochromie des Fluorits nicht allein steht.

Die blaugraue Druckfarbe, die der gelbe Kalzit annimmt, konnte bisher im Naturzustand an Stücken, die teilweise gelb sind, nicht aufgefunden werden, so daß die bei Fluoriten erhaltene schöne Übereinstimmung des Farbtones der Druckfarbe ursprünglich anders gefärbter Partien mit einer am gleichen Stück im Naturzustande vorkommenden Farbe hier fehlt. Das am Kalzit von Joplin bisweilen gemeinsam mit Gelb vorkommende Purpurviolett ließ sich bisher künstlich nicht nachmachen, womit aber noch nicht ausgeschlossen ist, daß hier doch ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei Fluorit, nur beeinflußt durch einen noch unbekannten Faktor.

Zur Erklärung der Piezochromie kommen folgende Vorgänge in Betracht: 1. Verwandlung einer metastabilen Verbindung durch den Druck in eine anders gefärbte stabilere;[1] 2. Änderung der Teilchengröße durch den Druck; 3. der analoge Vorgang wie bei den Lenardphosphoren (Alkali- und Erdalkalisulfiden) und beim gepreßten und bestrahlten Steinsalz: Absprengung von Ionen aus dem Krystallgitter und Neutralisierung dieser Ionen durch photoelektrisch von anderen Teilchen abgespaltenen Elektronen.[2]

1. wird man im Falle des Fluorits kaum heranziehen wollen, da die blaue Farbe durch Kalziumdampf erzeugbar, also wohl dem metallischen Kalzium zuzuschreiben ist, es wäre denn, daß man den Begriff »Verbindung« so weit faßt, daß er auch die verschiedenen Adsorbtionsverhältnisse umfaßt.

2. ist die derzeit wahrscheinlichste Erklärung für die Piezochromie des natürlichen blauen Steinsalzes, das unter Druck seine Farbe von Blau in Violett ändert.[3] Hier dürfte eine Verkleinerung der Natriumteilchen, die die blaue Farbe bewirken, vorliegen; denn nach der ultramikroskopischen Untersuchung ergeben größere

---

[1] Siehe hiezu und zum folgenden auch die Angaben über Farbänderung durch Druck in dem Berichte von G. Tammann (Zeifschr. f. Elektrochemie, *35*, 21, 1928) über den Einfluß der Kaltbearbeitung auf die chemischen Eigenschaften.

[2] Siehe K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), *136*, 43, 1927.

[3] F. Cornu, N. Jahrb. f. Mineralogie usw., 1908, 32. A. Smekal, Wiener Anz., 1. März 1927, K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), *136*, 435, 1927.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Teilchen die blaue, kleinere eine violette Farbe. Diese Abhängigkeit der Farbe von den Teilchendimensionen gibt sich im Pleochroismus der ultramikroskopischen Einzelteilchen nach H. Siedentopf zu erkennen, deren Gleichorientierung unter Druck den von F. Cornu entdeckten Pleochroismus des gepreßten Blausalzes ergibt; die fortgesetzte Pressung würde dann zu einem Zerfall der Teilchen und damit zur Violettfärbung führen.[1]

Beim Fluorit ist man über die Natur der Färbung weit weniger orientiert als beim blauen Steinsalz, und es läßt sich daher noch nicht sicher entscheiden, ob auch hier der Farbumschlag von Blaugrün in Violett auf Größenänderung der färbenden Teilchen zurückzuführen ist.

A. Schilling[2] hat in seiner ausführlichen Arbeit über die Verfärbungshöfe im Wölsendorfer Fluorit auch ultramikroskopische Beobachtungen angestellt und glaubt, auf Grund derselben auf die kolloide Natur der blauen Fluoritfärbung schließen zu können; es muß aber auffallen, daß er (p. 252) von einem blauen Tyndallkegel spricht, während, wenn die Färbung wie beim blauen Steinsalz von zerstreuenden Metallteilchen herrührt, ein gelber bis roter Kegel zu erwarten wäre; es müßte denn sein, daß bei Ca in Flußspat die Färbung durch Absorption wesentlich die durch Zerstreuung überwiegt, während bei Na in Steinsalz gerade das Umgekehrte gilt.[3]

Der Verfasser möchte eher vermuten, daß bei der Piezochromie des Fluorits ein ähnlicher Prozeß vor sich geht wie beim gepreßten und bestrahlten Steinsalz, nämlich der oben als 3. angeführte:

---

[1] Über den inversen Effekt, Teilchenvergrößerung durch Gitterausheilung, werden die Herren F. Urbach und F. Blank in Fortsetzung ihrer Untersuchung über Krystallosole (siehe F. Urbach, Wiener Ber. (IIa), *137*, 147, 1928) demnächst berichten.

[2] A. Schilling, N. Jahrb. f. Mineralogie usw., A. 1926, 241.

[3] Auf p. 245 sagt Schilling zur Erklärung der verschiedenen Färbbarkeit verschiedener Fluoritstellen: »Gudden und Pohl führen die verschiedene Färbbarkeit auf Grund ihrer Untersuchungen an Steinsalz auf Strukturstörungen zurück, die ihrerseits durch Beimengungen bedingt sein können. Je idealer das Gitter ausgebildet ist, desto unwahrscheinlicher wird eine Zusammenflockung neutralisierter Atome zu kolloidalen Partikeln.« Wenn nun auch der Einfluß der Gitterstörungen auf die Färbbarkeit und die Farbe gerade durch die Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter sowie durch die analogen Versuche von A. Smekal sichergestellt ist, so muß doch gegen den zitierten Satz das Bedenken erhoben werden, daß reinstes CaF_2 sich durch β-γ-Bestrahlung nicht färben läßt, auch wenn es einem einseitigen Drucke von vielen tausend kg/cm^2 ausgesetzt wird (K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), *136*, 435, 1927), einem Drucke, der das Gitter sicherlich weitgehend stört und bei natürlichen Fluoriten die Verfärbung auch tatsächlich stark beeinflußt. Im Falle des Fluorits müssen also die sicher vorhandenen Verunreinigungen doch noch in anderer Weise als durch die bloße Gitterstörung auf die Verfärbbarkeit einwirken, man könnte etwa an Bindung des Fluors denken; über die mögliche Rolle sulfidischer Einschlüsse bei der Fluoritfärbung siehe H. Steinmetz (Zeitschr. f. Krystallogr., *61*, 380, 1925). Dies ändert nichts an der Zulässigkeit der Betrachtungen Schilling's (p. 246) über die Nichtäquivalenz von Strahlungsintensität und Bestrahlungsdauer, die im Falle des Steinsalzes durch die Arbeiten von M. Belar (Wiener Ber., IIa, *135*, 187, 1926, und des Verfassers (ebenda 197 und *136*, 679, 1927) sichergestellt ist.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Änderung der Bindung der Ionen durch die beim Pressen erfolgenden Gitterstörungen und Neutralisierung dieser halb oder ganz befreiten Ionen durch photoelektrisch abgespaltene Elektronen, wobei sekundär allerdings noch eine Teilchenvergrößerung platzgreifen könnte.[1] Daß keine besondere Belichtung nötig erscheint, ist nach dem früher bei Besprechung der Versuche Gesagten kein Gegengrund.

Die Analogie im Verhalten des Fluorits zu dem des Steinsalzes zeigt sich auch darin, daß, so wie das nichtgepreßte, durch Radiumbestrahlung gelbgefärbte Steinsalz durch Erhitzen blau und bei bloß längerem Liegen grau, also dem blauen Preßsalz gleich oder wenigstens ähnlicher wird, der durch Bestrahlung blau gewordene Fluorit durch Erhitzen oder längeres Liegen seine Farbe gegen Rotviolett, seine Druckfarbe, ändert.

Jedenfalls zeigen die Versuche mit Fluoriten, daß die verschiedenen Farben, Grün und Violett, nicht der Anwesenheit verschiedener Elemente ihre Entstehung verdanken; denn sonst könnte der Farbumschlag nicht durch bloßen Druck bewirkt werden. Es wäre noch die Frage zu erörtern, ob in der Natur die violette Farbe des Fluorits auch durch Druck aus einer grünblauen Vorstufe entstanden ist. Ausgeschlossen scheint dies nicht, wenn man an die Möglichkeit scherender Kräfte denkt, die auf verschiedene Lagen der Krystalle in verschiedener Weise gewirkt haben könnten; wahrscheinlicher allerdings ist es, daß die Gitterstörungen, auf die es ja in erster Linie ankommt, durch Verunreinigungen verursacht sind, die in den violetten Teilen verheerender gewirkt hätten als in den grünen.

Wie immer auch die Piezochromie zu erklären sein mag, so bietet sie jedenfalls ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung von Mineralien. Eine Prüfung der Zusammenhänge von Piezochromie mit der Paragenese und der chemischen Zusammensetzung der geprüften Stücke von mineralogisch-chemischer Seite wäre sehr erwünscht.

Schließlich sei den Herren Direktor Prof. Dr. H. Michel und Dr. C. Hlawatsch vom Naturhistorischen Museum in Wien für die Beistellung reichlichen Materials auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Zusammenfassung.

Die in der Anzeigernotiz vom 22. November 1928 vorläufig mitgeteilten Versuche über die Farbänderung des Wölsendorfer Fluorits durch Druck werden ausführlicher dargestellt und auf andere Fluorite und Kalzite ausgedehnt. Im allgemeinen zeigen grüne bis blaue Fluorite einen Farbumschlag in Violett, während gelbe und rote ihre Farbe nicht wesentlich ändern. Gelber Kalzit von Joplin (Missouri) wird durch Druck schwach, aber sicher bläulichgrau. Die Erklärungsmöglichkeiten der Piezochromie werden diskutiert.

[1] Im Falle des blauen Preßsalzes reicht diese nicht bis ins ultramikroskopische Gebiet, siehe K. Przibram, Wiener Ber. (IIa), *137*, 412, 1928.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2a

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

Artikel/Article: Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 230. Über Piezochromie (Farbänderung durch Druck) bei natürlichen Mineralien. 263-269