

O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej

podał

Feliks Kreutz.

(Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 4 kwietnia 1892).

Minerały o barwie niebieskiej, z wyjątkiem tych kilku, w których składzie można z łatwością rozpoznać fosforan żelazowy lub połączenia miedzi, należą do osobliwości. Nie tylko są w ogóle rzadkie, ale pomimo często bardzo silnego zabarwienia zawierają tylko tak nieznaczną ilość barwika niebieskiego, że jego istoty przeważnie dotąd nie poznano. Nawet zwykła metoda badań analitycznych nie wystarcza tu jeszcze w niektórych przypadkach, a te nadzwyczajne trudności sprawiają, że kwestya niebieskiego zabarwienia tych ciał jest tem ciekawsza.

Najwięcej pracy poświęcono badaniu przyczyny barwy lazurytu (lapis lazuli), a następnie błękitnej i fijołkowej soli kamiennej. Pierwsze ciało zdołano już dawno wytworzyć sztucznie jako ultramarynę, chociaż istotny skład ciała barwiącego w tym mineralu jest jeszcze dotychczas wątpliwy¹⁾.

Pomimo bardzo licznych usiłowań, nie potrafiono dotychczas odgadnąć przyczyny błękitnego zabarwienia soli kuchennej, a jako wynik

¹⁾ Knapp Journ. f. pract. Chemie 38. Heumann Lieb. Ann. 1880. Lemberg Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. 1883. Thugutt Mineral. chemische Studien. Dorpat. 1891.

ostateczny żmudnych badań, przyjęto ogólnie twierdzenie, że sól ta nie zawiera żadnego barwiącego ciała a jej śliczna barwa jest tylko jakimś osobliwszem zjawiskiem optycznym.

Nieznane dotychczas same przez się bardzo ciekawe i nieprzewidywane własności tak zwykłej bezbarwnej, jakoteż i niebieskiej soli kamiennej, które udało mi się szczęśliwie wykryć, usuwają stanowczo z nauki te błędne zapatrywania.

Pierwotnie mniemano, że sól kamienną zabarwia niebiesko bardzo mała przymieszka błękitnego połączenia kobaltu lub miedzi albo manganu. Gdy się jednak przekonano, że w tej soli nie ma zwykle ani śladu tych metali, przypuszczano, że domieszka bądź siarki, bądź siarczku sodu lub żelaza, albo też chlorku dwusodowego, nadaje soli kamiennej błękitną barwę. Żadna z tych teoryj nie utrzymała się. Prawie powszechnie przyjęto jednak zdanie, że mała ilość jakiegoś węglowodoru jest przyczyną zabarwienia błękitnej soli kamiennej. Za tem twierdzeniem przemawia bardzo ta okoliczność, że w soli kamiennej znajdują się bardzo często bądź stałe, bądź ciekłe, jakoteż lotne węglowodory, a głównie, że sól błękitna ogrzana w płomieniu nieco powyżej 100°, traci swą barwę podobnie jak błękitny celestyn, który lekko ogrzany staje się bezbarwnym, a to, jak przypuszczają, także w skutek ulotnienia się węglowodoru.

Wszystkie te teorye porzucono wreszcie stanowczo, gdy panowie Wittjen i Precht¹⁾ ogłosili wynik swych wspólnych, bardzo ścisłych badań nad przyczyną zabarwienia niebieskiej soli kamiennej z pokładów soli potasowych w Egelst-Stafffurt. Według ich zdania nie ma w tej soli przymieszki jakiegokolwiek zabarwiającego ją ciała. Przyczyną jej niebieskiej barwy ma być tylko jakieś optyczne zjawisko.

Zdanie to zostało zupełnie potwierdzone przez poszukiwania, które na życzenie C. Oehseniusa²⁾ wykonano raz jeszcze nad tą niebieską solą stafffurcką w Zakładzie matematyczno-fizycznym uniwersytetu w Marburgu.

Jeżeliby w niebieskich kryształach naturalnych chlorku sodowego nie było rzeczywiście przymieszki innego zabarwiającego je ciała, to chyba tylko nieprawidłowe ułożenie drobin mogłoby być powodem barwy tych kryształów. Nie można bowiem przypuszczać, żeby one były inną, mniej trwałą modyfikacją chlorku sodowego, skoro posiadają takie same własności fizyczne i takie same postacie, jak bezbarwna sól kamienna.

¹⁾ Berichte d. chem. Ges. Berlin 1883, 16, I, str. 1454.

²⁾ Neues Jahrb. f. Mineral. 1886, I. 177 i Zeitschr. f. Kristallogr. 1887, 317.

Za tem tłómaczeniem przemawia też, już od dawna znana, własność soli błękitnej łatwego odbarwienia się w wyższej temperaturze, a mianowicie spostrzeżenie Wittjena i Prechta (l. c.), że ogrzewana do 280° utracą swą barwę, zachowując ją jeszcze przy 120°C . Że jednak nieprawidłowe ułożenie drobin chlorku sodowego w błękitnych kryształach soli kamiennej nie jest przyczyną ich zabarwienia, przekonałem się prostem doświadczeniem. Wystawiałem cienkie błękitne płytki tej soli zanurzone w parafinie, podegrzanej w otwartym naczyniu aż do gwałtownego wrzenia, na działanie ciepłoty koło 400°C . Zabarwienie tych okruszyn soli nie uległo przytem najmniejszej spostrzegalnej zmianie. Oziębienie soli błękitnej w ciekłym tlenie do temperatury około -160°C . nie miało również wpływu na jej zabarwienie. Gdyby barwa błękitnej soli pochodziła od nieprawidłowego ułożenia cząsteczek soli, w skutek jakiegoś naprężenia w jej kryształach, to ułożenie cząsteczek i w ogóle naprężenie w kryształach musiałoby się wraz z zabarwieniem zmienić przy zmianie temperatury tych kryształów od -160°C . do $+400^{\circ}\text{C}$. bez względu na jakość atmosfery, otaczającej kryształ. Ponieważ zaś sól błękitna, ogrzewana w powietrzu już między 120° a 280°C . staje się zwolna bezbarwną, przyczyną więc tego odbarwienia się jest prawdopodobnie zmiana, jakiej przez utlenienie uległo ciało barwiste, znajdujące się chociaż w bardzo małej ilości w soli kamiennej.

Ponieważ dotychczasowe wielokrotne i przez licznych badaczy robione doświadczenia, aby w błękitnej soli kamiennej wykazać istnienie obcego ciała barwiącego nie doprowadziły do zamierzonego celu, nie mogłem się i ja spodziewać, abym go zdołał wykryć zwykłymi metodami analitycznymi. Postawiłem tedy tak kwestyę: jeżeli błękitna sól kamienna ogrzana w atmosferze utleniającej traci barwę w skutek utlenienia barwiącego ją ciała, to ogrzana w środowisku odtleniającem mogłaby się znów zabarwić przez odtlenienie tego ciała utlenionego.

Z tego założenia wychodząc, zrobiłem doświadczenia, uwieńczone pomyślnym skutkiem. Kryształy soli niebieskiej, które przez ogrzewanie bezpośrednio w płomieniu lampy stały się bezbarwne, odzyskują barwę niebieską, przez oddziaływanie na nie pary potasu lub sodu, a również kawałki zwykłej, naturalnej, bezbarwnej soli kamiennej zabarwiają się niebiesko w skutek prażenia ich z sodem lub potasem.

Zdarza się niekiedy przy takich doświadczeniach, że wśród większej ilości kawałków bezbarwnej soli kamiennej, które w tych samych warunkach, w rurze lub w tyglu były prażone z sodem, jeden lub kilka nie zabarwia się wcale, albo barwią się tylko częściowo, chociaż wszystkie inne kawałki zupełnie się zabarwiły. Takie wybrane niezabarwione

kawałki zwykle białe lub mlecznego wejrzenia, nie zabarwiały się też przy powtórnem prażeniu z sodem. Kryształy soli kamiennej, które się przy prażeniu z sodem zabarwiły, są albo czysto niebieskie lub jasno fioletkowe i te zwykle już przy lekkim ogrzaniu ich w ogniu tracą zupełnie barwę, podobnie jak naturalna sól niebieska ¹⁾, albo są śliwkowo-niebieskie (w świetle przechodzącym zwykle czysto niebieskie) i te zazwyczaj tracą barwę dopiero po dłuższem ogrzaniu niekiedy aż do nadtopienia. Zanim się odbarwią, przyjmują wybitniejszy odcień czerwony a często barwę purpurową.

Jeżeli ogrzewanie takich kawałków soli przerwie się przed ich zupełnym odbarwieniem, gdy próbka w ogniu jest jeszcze czerwoną, to stają się one po oziębieniu niekiedy bezbarwne, najczęściej zaś żółte. Przy ponownem ogrzaniu, mianowicie w płomieniu odtleniającym, albo w wąskiej próbowce zabarwiają się one znów błękitno, albo też fioletkowo lub śliwkowo-niebiesko. Te ostatnie posiadają bardzo wyraźną własność fluorescencyi. Im częściej i im powolniej a dłużej takie kawałki ogrzewamy, tem trudniej potem utracają barwę w skutek ogrzewania. Takie same żółte, mianowicie barwy winnej lub miodowej topazów, a także cisawe kryształy, otrzymałem też kilka razy przez prażenie z sodem bezbarwnych, jako też w płomieniu odbarwionych, a przedtem błękitnych kryształków soli kamiennej. Nie wiem, czy przyczyną tego było za silne lub za słabe ogrzewanie, czy też ogrzewanie trwające może jeszcze wówczas, gdy sól już przestał parować, albo też zamknięcie prądu wodoru i rozbicie rury przed dostatecznym oziębieniem kawałków soli. Te żółte i cisawe kawałki soli ogrzane w płomieniu, zabarwiają się niebiesko, przy dalszem ogrzewaniu czerwono, a gdy wtedy przerwie się ogrzewanie, stają się po oziębieniu znów żółte.

Pomimo kilkorazowych prób, nie powiodło mi się zabarwić przez prażenie ze sodem: kryształków sztucznych chemicznie czystego chlorku sodowego, ani też z powodu licznych mikroskopijnych banieczek białych lub mlecznych kryształów soli kamiennej, również i kryształów sylwinu, zwykle mlecznych lub czerwonych. Jestto rzecz tem bardziej uwagi godna, gdyż, o ile wiem, sylwin bywa tylko bezbarwny, mleczny lub biały, albo też czerwony, chociaż n. p. w Kałuszu znajdują się w pośród skupień takiego sylwinu błękitne kryształy soli kamiennej. Grudki,

¹⁾ Przekonałem się, że niektóre okazy naturalnej soli niebieskiej tracą barwę już przy lekkim ogrzaniu, inne zaś zachowują ją aż do częściowego nadtopienia badanych kawałków wielkości groszku. Niektóre kawałki ogrzewane w wąskiej próbowce w płomieniu zachowały jeszcze barwę, aż się próbowka topić zaczęła.

zwykle drobnokrystalicznego, czerwonego sylwinu silnie prażone zamieniały się przytem w skupienia grubokrystaliczne lub pojedyncze wielkie indywidua, wewnątrz mleczno białe, otoczone zewnątrz czarniawą skorupą, utworzoną z tlenku żelazowego, wypartego na zewnątrz przy przekryształowaniu się sylwinu.

Sztuczne zabarwienie kryształków soli kamiennej udaje się najlepiej, gdy się je praży w piecu do spaleń przez 1—2 godzin zmieszane z płatkami sodu lub potasu w rurze, przez którą przechodzi wodór. Używałem do tego zwykle kryształów lub kawałków kryształów soli około 1 do 2 cm. długich i $\frac{1}{4}$ do 1 cm. grubych. Po równoczesnem zgaszeniu wszystkich płomieni przekładam natychmiast rurę bardzo ostrożnie na zimną podstawkę, aby się sól w zimnym prądzie wodoru szybko oziębiła. Po oziębieniu rury odejmuję ją od przyrządu z wodorem i rozbijam młoteczkiem. Wybrane szczypekami kawałki soli wymywam jeden po drugim w lekko zakwaszonej wodzie, dopóki się znajduje ślad białego tlenku sodowego na powierzchni lub w wyżartych jamkach soli. Przy wkładaniu tych kawałków soli do wody należy postępować bardzo ostrożnie, gdyż zwykle znajduje się na nich jeszcze nieco sodu metalicznego. Większe kawałki soli można łatwo oczyścić przez odłupanie zewnętrznych części.

Naturalna sól błękitna, odbarwiona ogrzaniem w płomieniu lampy i bezbarwna sól kamienna uzyskują w skutek oddziaływania na nie pary sodu, zwykle takie samo zabarwienie niebieskie lub fioletkowe, jakie posiada sól kałuska błękitna lub fioletkowa. Taką samą fluorescencyję, jaką często można zauważyć na okazach soli niebieskiej, spostrzegamy także na kryształach tej sztucznie zabarwionej soli, t. j. w świetle odbitem okazują one barwę błękitną lub fioletkową, a są przytem pierwsze fioletkowo lub lazurowo, rzadziej zielonawo-niebiesko, drugie zaś czysto niebiesko przezryste. Ogrzane w płomieniu lampy stają się bezbarwne, podobnie jak naturalna błękitna sól kamienna. Niektóre kawałki naturalnej błękitnej soli kamiennej, zwolna bezpośrednio w płomieniu ogrzewane, ciemnieją najpierw bardzo wyraźnie a przed swem zupełnem odbarwieniem zabarwiają się zwykle, choćby przez krótką chwilę fioletkowo, a następnie prawie purpurowo. To samo zjawisko widać także w soli kamiennej przez działanie sodu sztucznie na niebiesko zabarwionej, a jej roztwór w wodzie i z niego napowrót wykrystalizowana sól, są bezbarwne, zachowują się zatem i pod tym względem jak naturalna sól niebieska.

W obec przytoczonych tu własności naturalnej niebieskiej soli kamiennej, jako też tej samej najpierw w płomieniu odbarwionej, a na-

stępnie pod wpływem pary sodu napowrót na niebiesko zabarwionej soli byłoby, jak mniemam, zbytkiem skeptycyzmu przypuszczać, że mogą być różne przyczyny niebieskiej barwy pierwszej i drugiej soli, t. j. że jedna nie zawiera wcale żadnego zabarwiającego ją ciała, druga zaś zawiera jakieś ciało barwiste, albo że przyczyną niebieskiego zabarwienia kryształów chlorku sodowego w obu razach są różne ciała barwiące. Ponieważ niebieska sól kamienna staje się bezbarwną w skutek ogrzania w powietrzu, ta zaś, jakoteż i pierwotnie bezbarwna sól kamienna zabarwiają się niebiesko w skutek ogrzania w parach sodu lub potasu, to niewątpliwie tak bezbarwna sól kamienna, jak i pierwotnie niebieska, a przez prażenie w powietrzu odbarwiona zawierają jakieś ciało, które pod działaniem sodu zmienia się na inne, silnie zabarwione.

Mogłoby może powstać przypuszczenie, że barwikiem soli kamiennej, która się pod wpływem pary sodu niebiesko zabarwiła, jest chlorek dwusodowy. G. Kirchhoff i R. Bunsen ¹⁾ wykazali bowiem, że przez elektrolizę chlorków metali alkalicznych można otrzymać ciała niebieskiej barwy w chlorek uboższe. H. Rose ²⁾ zaś podał, że przez stopienie chlorku potasowego z potasem otrzymuje się pięknie błękitną, a przez stopienie chlorku sodowego z sodem szaro-niebieską masę. Opisując przy tej sposobności bardzo trafnie naturalną niebieską sól kamienną, oświadcza jednak, że ta nie jest zabarwioną przymieszką chlorku dwusodowego, gdyż w wodzie rozpuszcza się bez wydzielania wodoru. Pomimo tego, pisze J. D. Dana ³⁾ w swym sławnym podręczniku, że według Prof. S. W. Johnsona, przyczyną zabarwienia niebieskiej soli kamiennej z Stassfurtu jest zawartość chlorku dwusodowego.

Powyż przytoczone spostrzeżenie Rosego, iż naturalna błękitna sól kamienna nie rozkłada wody, dowodzi już dostatecznie, że w niej nie ma chlorku dwusodowego, a co do sztucznie, wpływem pary sodu zabarwionej soli, wykażą to samo następujące uwagi i doświadczenia. Według Rosego, może się utworzyć chlorek dwusodowy przez stopienie soli kamiennej, w ogóle chlorku sodowego z sodem, gdy przy sposobie zabarwiania kryształów soli kamiennej, jakiego używam, nie ogrzewam ich bynajmniej do tego stopnia, aby się stopiły lub nadtopiły, lecz najwyżej do ciepłoty potrzebnej, aby sód zwolna parował, a zewnętrzne warstwy kryształów, na których powierzchni mogłoby się może utworzyć

¹⁾ Pogg. Ann. 113. 1861.

²⁾ Pogg. Ann. 120. 1863.

³⁾ A System of Mineralogy 1868. str. 112.

chlerek dwusodowy, odłupuję lub zmywam starannie przez rozpuszczenie w wodzie. Kawałki tak oczyszczone zachowują nabytą barwę od kilku miesięcy tak samo trwale, jak naturalna sól niebieska i rozpuszczają się w wodzie tak spokojnie, jak kryształy bezbarwnej soli. Suchy pył tych kawałków soli błękitno zabarwionej, jak i pył naturalnej błękitnej soli, otrzymany przez roztarcie kryształów na miazgę jest siny. Na taki pył nalałem do kilku próbek alkoholu, do innych stężonego wodnego roztworu tej soli, a do innych jeszcze stężonego kwasu solnego, w którym już poprzednio znajdował się kawałek soli. Przy takim sposobie postępowania musiałyby, możliwie rozdrobniona sól niebieska utracić natychmiast swe zabarwienie, gdyby barwnikiem jej był chlerek dwusodowy, tymczasem pył tej soli, skoro po zamieszaniu w roztworze osadził się na dnie naczynia, w warstwie około centymetra grubej, stał się pięknie smaltowo-niebieski, bardzo znacznie ciemniejszy i wyraźniejszy, niż barwa suchego proszku i pozostał tak niebieskim przez kilkanaście dni, aż go użyłem do innych doświadczeń. Tylko na samej powierzchni osadziło się nieco białej soli wydzielonej z roztworów.

Ponieważ, według dzisiejszego zapatrywania się, istotnym barwnikiem w niebieskiej ultramarynie ¹⁾ ma być dwusiareczek sodowy, a biała ultramaryna staje się w skutek prażenia w powietrzu żółtą, zieloną i w końcu niebieską ²⁾, również „nosean“ ³⁾ jako też w ogniu odbarwiony niebieski „hauyn“ w skutek prażenia z siarką lub siarczkiem żelaza stają się niebieskie, prażyłem więc kawałki tak w ogniu odbarwionej błękitnej, jak i zwykłej bezbarwnej soli kamiennej w parach siarki, także w parach siarkowodoru jak niemniej siarczku węgla, lecz bez podobnego skutku. W żadnym też z licznych badanych okazów niebieskiej soli kamiennej w zgęszczonym roztworze nie można wykryć, choćby najsłabszego, niepewnego śladu, jakiego rozpuszczalnego siarczku, nawet tak czułym odczynnikiem, jakim jest nitroprusydek sodowy.

Fr. Knapp ⁴⁾, który utrzymuje, że czarna modyfikacja siarki jest barwiącym składnikiem ultramariny, podaje, że rzucone na stopiony chlerek sodowy okruszyny zwykłej siarki zamieniają się na czarną modyfikację, a ta zmieszawszy się z chlorkiem sodowym, zabarwia go na niebiesko. Postąpiłem podług tego przepisu Knappa z solą, lecz otrzymałem tylko brudno-szary lub szaro-fioletowy stop, w którym natu-

¹⁾ Heumann. Lieb. Ann. 1879, 1880. Thugutt Mineralchem. Studien, Dorpat 1891.

²⁾ Lemberg. Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 1883.

³⁾ Dressel. Neues Jahrb. f. Mineral. 1870.

⁴⁾ Journ. f. pr. Chem. 38 (2).

ralnie bardzo łatwo można wykazać siarkę i który w ogniu co do zabarwienia zupełnie inaczej się zachowuje, jak naturalna lub pod wpływem sodu zabarwiona sól kamienna niebieska. Zresztą nie można w wielu okazach błękitnej soli kamiennej wykazać śladu nie tylko siarki, ale, nawet, wbrew przypuszczeniu, i bezwodnika kwasu siarkowego.

Najwięcej rozpowszechnione mniemanie, że podczas ogrzewania błękitnej soli kamiennej, uchodzi jakiś zabarwiający ją węglowodór, w skutek czego sól się odbarwia, było również mylne, gdyż według moich doświadczeń, odbarwiona sól zabarwia się ponownie w wyższej ciepłocie bez wprowadzenia do niej węglowodoru.

Przy odbarwianiu błękitnej soli kamiennej przez ogrzewanie jej w płomieniu utleniającym, nie uchodzi z niej na zewnątrz żaden składnik ciała zabarwiającego ją błękitno.

Przy dalszem badaniu niebieskiej, jakoteż bezbarwnej kryształowej soli kamiennej na domieszki, które ją zabarwić mogą, spostrzegłem, co prawda tylko kilka razy, bardzo niewyraźną reakcję, zezwalającą na niepewne przypuszczenie, że w tych kawałkach soli znajduje się ślad połączenia manganowego. Stop soli z kilku kawałków, mianowicie z Kałusza, zmieszany z sodą i saletrą, zabarwił się podczas oziębienia zielonawo, zabarwienie to znikło jednak rychło po oziębieniu się stopu. Przy takich samych doświadczeniach z innymi kawałkami soli niebieskiej z Kałusza i z Hallstadt i tego zabarwienia podczas oziębienia stopu nie dostrzegłem.

Obecność połączenia żelaza mogłem jednak stwierdzić we wszystkich a bardzo licznych na zawartość żelaza badanych okazach ¹⁾ tak naturalnej niebieskiej, jakoteż niebiesko, działaniem sodu sztucznie zabarwionej soli kamiennej. Zgęszczony roztwór tej soli, zakwaszony, zabarwia się po dodaniu do niego żelazosinku potasowego czerwonego, niebiesko, w tej chwili lub dopiero po kilku minutach. Mocno błękitno zabarwione kawałki soli należy zagotować z silnym kwasem a taki roztwór zabarwia się z żelazosinkiem potasu szybko na niebiesko. Nie otrzymuje się zaś tego charakterystycznego zabarwienia w roztworze tych części kawałków i całych kryształów soli kamiennej, które podczas prażenia ze sodem wraz z innymi kawałkami soli, wcale się nie zabarwiły, ani też ponownie ogrzane w płomieniu się nie barwią. Również nie okazują tych reakcyj po wyprażeniu ze sodem, ani biały syłwin ka-

¹⁾ Przekonałem się też, że jabłkowo-zielona sól kamienna z Hallstadt zawiera prócz połączenia żelaza, także i połączenie miedzi, gdyż rozpuszczona w amoniaku zabarwia go niebiesko.

łuski, ani przez prażenie zbieleły i pierwotnie czerwony sylwin ¹⁾, jeżeli przed próbą zeszkrobie się z niego czerniawą skorupę i dobrze się go w wodzie wymyje.

Z powyżej opisanych doświadczeń dochodzimy zatem do następujących spostrzeżeń :

A) Błękitna sól kamienna odbarwiona w płomieniu, jakoteż bezbarwna sól kamienna zabarwiają się niebiesko w skutek prażenia ich z sodem lub potasem.

B) Tym sposobem zabarwione kawałki soli ogrzewane znów w płomieniu utleniającym tracą barwę, zmieniają ją jednak wpierw na czerwona, a gdy się je już wtedy oziębi, stają się żółte.

C) Takie żółte kawałki ponownie ogrzewane, zabarwiają się w płomieniu (mianowicie odtleniającym) zwykle najpierw na niebiesko, przeważnie śliwkowo, a następnie (w płomieniu utleniającym często bezpośrednio) na czerwono ²⁾.

D) Kawałki soli kamiennej, które się w skutek prażenia ze sodem lub potasem zabarwiły, zawierają, chociaż w bardzo małej ilości, połączenie żelaza, którego obecności nie można znów wykryć w takich kawałkach soli kamiennej lub sylwinu, które z tantem w jednakich warunkach ze sodem prażone, nie stały się niebieskie, cisawe lub żółte, lecz pozostały, czy też stały się mleczne lub czysto białe.

W skutek rozpatrywania się w tych spostrzeżeniach, nasuwa się wniosek, że przyczyną zabarwienia niebieskiej soli kamiennej jest bardzo mała przymieszka połączenia żelaza, obok którego może, a nawet prawdopodobnie ³⁾ znajdują się w soli i połączenia innych metali (n. p. Mn) w niespostrzegalnych śladach i na zmianę jej zabarwienia przy prażeniu nieco wpływać mogą.

Wniosek, że niebieska sól kamienna jest zabarwiona przez połączenie żelaza, popierają znakomicie jeszcze następujące ważne względy, mianowicie, że :

¹⁾ Połączenie żelaza zabarwiające czerwony sylwin jest dość trudno w kwasach rozpuszczalne.

²⁾ Zmiana ta zabarwienia przypomina zmianę zabarwienia perły boraksowej, zawierającej nieco połączenia żelaza prażonej w płomieniu, a następnie oziębionej; również zmianę barwy błękitu pruskiego, który z kwasem solnym zagotowany, traci swą barwę niebieską tak, że roztwór staje się jasno-żółty, ten zaś przyjmuje napowrót barwę niebieską, gdy do niego damy okruszynę wodorotlenku sodu, lub nieco zgęszczonego ługu potasowego, albo amoniaku, albo też dolejemy znaczniejszą ilość wody.

³⁾ Wspomniałem już o niepewnej reakcyi na manganek kilku okazów soli kałuskiej i o znacznej przymieszce połączenia miedzi obok połączenia żelaza w zielonej soli z Hallstadt.

E) Iły solne, jakoteż sylwin czerwony, który w Kałuszu przeważnie otacza kryształy niebieskiej soli, zawierają względnie dużo połączenia żelaza.

F) Sól niebiesko-zielonawa z wierzchnich iłów solnych w Douglasshall, która na powietrzu rychło zmienia zabarwienie na żółte i cisawe, jest zabarwiona przymieszką chlorku żelazowego ¹⁾.

G) Prócz połączenia żelaza, nie wykryto w niebieskiej soli niewątpliwych śladów innego obcego ciała, któreby, przymieszane do soli kamiennej w zaledwie spostrzegalnych śladach, mogło ją intensywnie niebiesko zabarwiać.

H) Rozbiory chemiczne niebiesko zabarwionych minerałów z rzędu krzemianów, wykazują w nich prawie powszechnie obecność tlenku żelazowego, często też i tlenku żelazowego, na co już Fischer ²⁾ zwrócił uwagę; że wreszcie według moich doświadczeń:

I) Niebieski kalcyt z pasu zetknięcia się skał osadowych z wybuchowemi, i niebieski anhydryt, towarzyszący soli kamiennej, zawierają nieco połączenia żelaza i odbarwiają się łatwo w płomieniu, podobnie jak sól niebieska, a jak się przekonałem, niebieski fluoryt z Cumberland, zawierający również połączenie żelaza, odbarwia się także przez silniejsze nieco prażenie.

K) Niebieski spinel z Aoker, zawierający przeszło 3% tlenków żelaza, utracą w ogniu barwę, a prażony następnie przez dłuższy czas z potasem, znów ją odzyskuje.

Ciała, zabarwiającego sól kamienną na niebiesko nie można spostrzedz w roztworze wodnym tej soli, a to, jak przypuszczam, bądź z tego powodu, iż połączenie barwiące znajdujące się w soli w niezmiernem rozrzedzeniu przy jej rozpuszczaniu się powolnem w wodzie utlenia się lub rozkłada, bądź też z tego powodu, iż się może zbija w bardzo nieliczne drobnutki ciemne ziarneczka, które pojedynczo tu i ówdzie na ścianach naczynia przyczepione, nie mogą być spostrzeżone.

Próbowałem to ciało barwiące oddzielić od chlorku sodowego za pomocą alkoholu. Nieco mocnego alkoholu, w którym przez kilka dni leżały kawałki ciemno-błękitnej soli kamiennej, nalewałem na płytkie szkiełka zegarkowe lub zwykłe płaskie szkiełka podstawkowe i wkła-

¹⁾ Sprawozdanie z dzieła Ochseniusa: „Die Bildung d. Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze unter specieller Berücksichtigung der Flötze von Douglasshall in der Egelnschen Mulde“. Halle 1877 w Zeitschr. f. Kryst. 1877, p. 414.

²⁾ Zeitschr. f. Krystall. IV, p. 370.

dałem jeszcze kawałeczek błękitnej soli do rozczyntu na szkiełku. Po wolnem odparowaniu rozczyntu, w ciepłocie pokoju, mającej około 16°C., spostrzegłem na szkiełku blisko brzegów cieką, dość szeroką skorupę pięknej barwy lazurowej tak w świetle odbitem, jak i przechodzącem, a bardziej ku środkowi szkiełka sześciianki chlorku sodowego i miejsca wolne od osadu. Śledząc bacznie pod mikroskopem tworzenie się z takiego rozczyntu osadu na szkiełku, spostrzega się najpierw u brzegów szkiełka gromadnie występujące zarysy szybko rosnących tabliczkowatych, sześciobocznych lub romboidalnych wydłużonych kryształków wodnika chlorku sodowego, jak je C. Ehrenberg ¹⁾ na rysunku przedstawia i M. L. Frankenheim ²⁾ dość zgodnie z poprzednim opisuje. Tylko nachylenie krawędzi tych tabliczek romboidalnych zdaje się być inne, jak je Frankenheim podaje. Według moich pomiarów, wynosi kąt ostry tych romboidów około 57°. Często można na tych kryształkach spostrzedz waziatkie ścianki ostrosłupa lub kalenca, którego przednia krawędź wierzchołkowa tworzy właśnie około 57° z osią pionową. Polaryzacja światła w tych cieniuchnych kryształkach jest bardzo słaba, a nachylenie jednej środkowej optycznej ku osi pionowej wynosi kilka stopni.

W ogóle są te kryształki, a mianowicie co do zarysów, ładząco podobne do kryształków tabliczkowatych sody, które się wydzielają na szkiełku z cieniwej warstewki bardzo rozrzedzonego jej rozczyntu.

Te kryształki wodnika chlorku sodowego zmieniają się bardzo szybko, przeważnie bez zatarcia pierwotnych zarysów w drobniejskie sześciany i promieniste formy młodociane chlorku sodowego, pomiędzy którymi pozostaje tu w większych lub mniejszych partyjach, często prawie zupełnie wypełniających przestrzeń objętą zarysami dawnych kryształów, bardzo delikatny pył, barwy błękitnej tak w świetle odbitem, jak i przechodzącem. W suchem miejscu trzymany preparat zachowuje dość długo swą piękną barwę, która jednak z czasem jaśnieje, pod wpływem gazu siarkowodorowego bieleje rychło, wytrzymuje zaś bez zmiany dość silne ogrzanie na szkiełku podstawkowym.

Łatwiej otrzymać ze stopu soli kamiennej ze sodem lub z produktów prażenia tych ciał, nawet po wybraniu z nich zabarwionych kawałków soli, nieco większą ilość jakiegoś do błękitu pruskiego bardzo podobnego ciała, które też może być i prawdopodobnie jest błękitem pruskim.

¹⁾ Pogg. Annal. XXXVI, 1835, p. 240.

²⁾ Pogg. Annal. XXXVII, 1836, p. 638.

Jeżeli kawałki soli zmieszane z kawałkami sodu ¹⁾ przez dłuższy czas, mianowicie w tyglu żelaznym, prażemy, a następnie wszystko razem, lub tylko pozostałość po wybraniu kawałków soli damy do wody, to utworzy się gąszcz szary lub siny, czasem miejscami, a niekiedy nawet w całości wyraźnie niebieski. Gdy ten gąszcz zwolna się rozrzedza przez dodawanie wody z kwasem solnym, a następnie kwasu solnego, to otrzymuje się często rozczyń niebieskawo-zielony lub niebieski. Z takiego niebieskiego rozczyń w większej ilości osadzają się drobne płatki bezpostaciowe ciemno błękitnej barwy, wyglądające zupełnie jak błękit pruski. Pył błękitny, pozostawiony czas dłuższy (2—3 tygodni) w kwaśnym rozczyń czernieje zwolna, tak, że i rozczyń po zamieszaniu w nim osadu nie jest już niebieski, lecz czarniawy. Świeżo utworzony pył błękitny nie rozpuszcza się, przynajmniej nierychło, w zimnym rozrzedzonym kwasie solnym, zagotowany zaś z kwasem solnym rozpuszcza się szybko, zabarwiając rozczyń na żółto. Prażony na blaszce platynowej w płomieniu, zmienia się na czerwony tlenek żelazowy.

Zaznaczam tu wyraźnie, że z samej soli kamiennej przez prażenie ze sodem niebiesko zabarwionej i dokładnie wymytej, tym sposobem, t. j. kwasem solnym, nie mogłem wydzielić ani otrzymać żadnego niebieskiego barwika. Ten barwik błękitny otrzymywałem także z pozostałości produktów prażenia sodu ze solą po wybraniu z nich soli, chlorek sodowy nie jest więc potrzebny do tworzenia się tego ciała. Prażyłem zatem w tyglu ze sodem sproszkowany węglan żelazawy, tlenek żelazowy i wodnik tlenku żelazowego, i w kilku (nie we wszystkich) doświadczeniach, mianowicie z syderitem, otrzymałem obok metalicznego żelaza nieco ciała zupełnie podobnego do błękitu pruskiego.

Do powyżej opisanych doświadczeń i poznania niektórych dotychczas nieznanych własności tak zwykłej bezbarwnej, jakoteż niebieskiej soli kamiennej, posłużyły mi nie tylko okazy ze zbioru mineralogicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego, lecz także pouczający materiały, dostarczony mi uprzejmie przez szanownych kolegów, życzliwie się tą pracą interesujących. Należy tu wspomnieć, że prócz okazów błękitnej i fiolkowej soli kamiennej, w znacznej części przy badaniach zużytych z Stassfurtu, Hallstadt, Hallein i licznych okazów z Kałusza, pomiędzy

¹⁾ W sodzie, którego w moich doświadczeniach używałem, znajduje się przymieszka żelaza; sodu bez śladu żelaza nie mogłem dostać.

któremi na szczególną wzmiankę zasługują okazy błękitne a fioletową lub niebiesko-czerwoną barwą przejrzyste i odwrotnie, inne fioletowe lub sliwkowe a czysto niebieską barwą przejrzyste, znajduje się w muzeum mineralogicznem jeden okaz jasno-niebieskiej włóknistej soli z Wieliczki i wielki kawał czystej soli kryształowej z Bochni z wielką obłoczkową, ciemno-błękitną plamą.

Sąto okazy muzealne z dawnych czasów; ani w Wieliczce, ani w Bochni nie znajdują teraz soli niebieskiej. O soli niebieskiej z Bochni nie znalazłem też żadnej wzmianki w literaturze, o soli niebieskiej włóknistej z Wieliczki pisał H. Rose (w Pogg. Ann. 120. 1863).

