

extrahiert sie mehrmals mit Äther. Die vereinigten Äther-Auszüge werden mehrere Male mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers hinterbleibt ein rotviolett-Öl, das zur weiteren Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert wird. Elutionsmittel: Äther oder Chloroform. Ausbeute 90% der Theorie. Analog hierzu lassen sich auch die Aldehyde anderer Azulene herstellen.

Darstellung von 1-Dimethylamino-methyl-azulen⁵⁶⁾: 1,28 g N,N'-Tetramethyl-diamino-methan, 0,38 g Paraformaldehyd, 3,3 g Eisessig und 3,2 g Azulene werden zusammen in 100 cm³ Benzol gelöst und etwa 24 h auf 40–45 °C erhitzt. Danach versetzt man die Reaktionsmischung mit 2 n Essigsäure, trennt vom Benzol ab und macht die wäßrige Phase alkalisch. Dann wird das tert. Amin in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Phase an einer Aluminiumoxyd-Säule sorgfältig chromatographiert. Die Aminomethyl-Verbindung des Azulens erhält man schließlich als blaues Öl. Ausbeute 66% der Theorie.

Darstellung von 4-Methyl-azulen aus Azulene und Lithiummethyl⁵⁸⁾: In eine Lösung von 45 g Azulene in 150 cm³ absol. Äther werden unter Reinst-Stickstoff und intensivem Rühren 260 cm³ einer 1,37 molaren Lösung von Lithiummethyl in absol. Äther langsam eingetropft. Unter leichter Erwärmung entfärbt sich die Lösung allmählich und ein feinkristalliner, gelb-brauner Niederschlag scheidet sich ab. Nach Beendigung der Reak-

tion wird der Niederschlag (Diätherat von XXVI) gut im Äther suspendiert und bei –20 °C gibt man 50 cm³ Methanol zu dieser Mischung. Dabei entsteht XXVII, welches, ohne isoliert zu werden, durch Zugabe von 150 g Chloranil zunächst bei –20 °C, später bei Zimmertemperatur dehydriert wird. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei langsam blau. Nach ca. 12 h verdünnt man mit 1 l Petroläther und schüttelt die Mischung mit 4proz. Kalilauge so lange aus, bis die wäßrige Schicht völlig farblos ist. Die Petroläther-Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach der Reinigung der 4-Methyl-azulen-Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule wird der Petroläther abgedampft und man erhält ein blau-violettes Öl. Ausbeute 61% der Theorie.

Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. K. Ziegler danke ich sehr herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die Gewährung von Mitteln zu Dank verpflichtet. Meinen an diesen Arbeiten beteiligten Mitarbeitern, den Herren K. Asmus, C. Bernhard, H. Dohm, K. H. Heinlein, H. Kaiser, W. Senf und H. Weldes, möchte ich auch an dieser Stelle danken.

Eingegangen am 24. Januar 1958 [A 869]

Absorptionsspektrum und Koordination allochromatisch durch Cr³⁺ gefärbter natürlicher und synthetischer Einkristalle und Kristallpulver

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS*) und Dr. W. RICHARTZ, Bonn

Mineralogisch-petrologisches Institut und Museum der Universität

Es wird die Theorie der Absorptionsspektren farbgebender Komplex-Ionen (Hartmann-Bethe) am Beispiel des Cr³⁺ auf Kristalle angewendet. Es ergab sich, daß Cr³⁺ ausschließlich in oktaedrisch bzw. quasi-oktaedrisch koordinierte Gitterpositionen eingeht und daß der Rot-Violett-Grün-Farbwechsel des Cr³⁺ in Kristallen auf Verengung bzw. Aufweitung des (CrX₆)-Komplexes als Folge seines Polarisationswechselspiels mit verschiedenartigen benachbarten Zentralionen (Si, Be, S, Mg) beruht. Zur Erhärtung dieses Befundes werden Spinell und Al₂O₃, bei konstantem Cr-Gehalt, durch Al–Ga-Austausch sukzessiv aufgeweitet und ihre Farbkurven bestimmt. Es wird gezeigt, daß Cr³⁺ als subtiler Indikator für unterschiedliche Gitterpositionen Al–Ga-haltiger Kristalle dienen kann.

Einführung

Auf Grund eines neueren theoretischen Ansatzes¹⁾ zur Deutung der Absorptionsspektren farbgebender Komplexionen und der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Einkristallzüchtung²⁾ wurde das alte Problem der Färbung von Kristallen und Mineralen durch farbgebende Fremdionen seit 1952 experimentell erneut aufgegriffen. Als erstes Teilergebnis wurde über Cr³⁺ als färbendes Zentralion in Al-haltigen Gittern und insbesondere über die Ursache des Rot-Grün-Farbwechsels von Kristallen mit diadochem Austausch von Al durch Cr berichtet^{3a,d)}. Hierbei ergab sich, daß alle untersuchten, durch Cr³⁺ gefärbten Kristallarten, wie die Theorie (Bethe⁴⁾; Hartmann) für oktaedrische Koordinationskomplexe verlangt, unabhängig von der Farbe (rot-rotviolett-grün) eine im wesentlichen einheitliche Gestalt der Absorptionskurve mit den von der Theorie geforderten zwei markanten Normalbanden im Sichtbaren lieferten³⁾. Eine visuell grüne Gruppe:

Smaragd, Uwarowit (Chromgranat), Fuchsit (Cr-Muskovit), Cr-Diopsid, Smaragdit, Cr-Mullit u. a. mit Maxima bei ~ 615 mμ bzw. ~ 420 mμ und eine rote Gruppe: Rubin, MgAl-Spinell, ZnAl-Spinell, KCr-Alaun, Kämmererit (Cr-Chlorit) u. a. mit Maxima bei ~ 555 mμ bzw. ~ 400 mμ^{1,3a)}. Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und ihre Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr³⁺, b) aus den Polarisations-Wechseleinflüssen zwischen den beteiligten Zentralionen und Liganden und c) aus den Abständen zwischen den letzteren gut verstehen^{3a,d)}. Hiernach ergibt sich Grünfärbung, wenn außer Al und Cr noch ein stärker polarisierendes Zentralion im Gitter vorhanden ist, z. B. das Si⁴⁺ der Silicate (entsprechend Be²⁺ im Al₂BeO₄) und Rotfärbung, wenn solche starken, die (Al,Cr)-Gruppen kontrapolarisierenden Zentralionen fehlen oder wenn die (Al,Cr)-Gruppen durch Aufweitung der benachbarten Tetraederlücken zusammengepreßt werden, wie beim Mg- und Zn-Spinell. Danach erklärt sich der Rot-Grün-Wechsel der Komplexfarbe des Cr³⁺ in Kristallen also nicht durch die Verschiedenartigkeit der Koordination des Cr³⁺ in der 2. Sphäre⁵⁾, sondern durch das Polarisationswechselspiel der beteiligten Kationen auf die (AlX₆)-Gruppierung³⁾.

*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin am 4. Oktober 1957 (vgl. diese Ztschr. 69, 718 [1957]).

1) H. Hartmann: Theorie der chem. Bindung auf quantentheoret. Grundlage, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954; H. Hartmann u. H. L. Schlöfer, diese Ztschr. 66, 768 [1954]; H. Hartmann u. H. H. Kruse, Z. physik. Chem., N. F. 5, 9 [1955]; H. L. Schlöfer, ebenda 11, 65 [1957].

2) A. Neuhaus, Chemie-Ing.-Techn. 28, 155, 350 [1956].

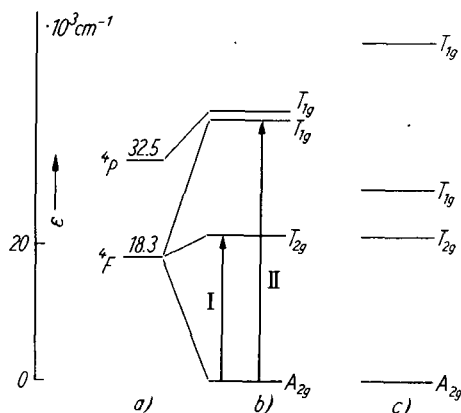
3) a) A. Neuhaus u. W. Schilly, Z. dtsh. Ges. Edelsteinkunde (Festheft K. Schloßmacher v. 10. 7. 1957). — b) W. Schilly, Fortschr. Mineralog. 33, 122 [1955]. — c) K. Brenner, Dissert., Bonn 1955. — d) A. Neuhaus, Fortschr. Mineralog. 36 [1958], im Druck.

4) H. Bethe, Ann. Physik (5) 3, 133 [1929].

5) E. Thilo: Miscellanea Academica Berolinensia, Akademie-Verlag, Berlin 1950; Z. anorg. Chem. 279, 2 [1950]; Naturwissenschaften 37, 399 [1950]; Chem. d. Erde 17, 165 [1954/55].

Zur Theorie

Die Hartmannsche Theorie ist zwar zunächst nur für einfache (Lösungs-)Komplexe der Übergangsmetalle mit 3d-Elektronen, bei wesentlich elektrostatischer Bindung zwischen Zentralion und Liganden, aufgestellt worden, kann aber nach Ansatz und bisheriger Erfahrung in guter Näherung auch auf durchsichtige, salzartige Kristalle und Minerale übertragen werden. Nach dieser Theorie¹⁾ ergibt sich für Cr^{3+} in Komplexen der Koordinationszahl 6 und der Symmetrie O_h ein Termsystem gemäß Bild 1 und für die Übergangsmetalle der ersten großen Periode die in Tabelle 1 wiedergegebenen Beziehungen zwischen dem Ionisierungszustand, dem Grundterm und der Zahl der Spaltterme bei O_h -Symmetrie des Kristallfeldes. Bild 1b zeigt die danach für Cr^{3+} im oktaedrischen Dipolfeld



[A 871.1]

Bild 1

Termsystem des Cr^{3+} -Ions, a) freies Ion, b) Ion im Feld von sechs Dipolen (ohne Wechselwirkung zwischen den T_{1g} -Termen), c) Ion im Feld von sechs Dipolen (mit Wechselwirkung zwischen den T_{1g} -Termen)

farbgebendes Ion	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
3d-Außenelektronen	1	2	3	4	5	5	6	7	8
Grundterm	2D	3F	4F	5D	6S	6S	5D	4F	3F
Spaltterme bei O_h -Symmetrie des Feldes	2	3	3	2	1	1	2	3	3
Absorptionsbänder, berechnet (n. Hartmann)	1	2	2	1	0	0	1	2	2
experimentell gef.	1	2	2	1	0	0	1	2	2

Tabelle 1

Übersicht über die Zahl der 3d-Außenelektronen und Grundterme für die farbgebenden Ionen der Übergangsmetalle der 1. großen Periode, Zahl der von Hartmann theoretisch ermittelten Spaltterme bei O_h -Symmetrie des aufgespaltenen Feldes und Anzahl der theoretisch geforderten und experimentell gefundenen Absorptionsbänder

zu erwartenden drei Spaltterme mit zwei Normalübergängen (Absorptionsbanden) für den die visuelle Farbe wesentlich bestimmenden Grundterm. Diese einfachen Beziehungen komplizieren sich zwar bei Berücksichtigung weiterer Termwechselwirkungen (s. Bild 1c), desgl. mit sinkender Symmetrie des Ligandenfeldes^{1,3,4)}, doch zeigt die bisherige Erfahrung (s. unten), daß das obige einfache Bandenschema für den sichtbaren Bereich auch dann im allgemeinen erhalten bleibt.

Neue Versuchsreihen

Zur weiteren Sicherung der eingangs gegebenen Deutung der wechselnden Farbe des Cr^{3+} im Kristall als Funktion des jeweils verfügbaren Raums im $[\text{O}_6]$ -Polyeder und seiner Beeinflussung (Aufweitung bzw. Verengung) durch be-

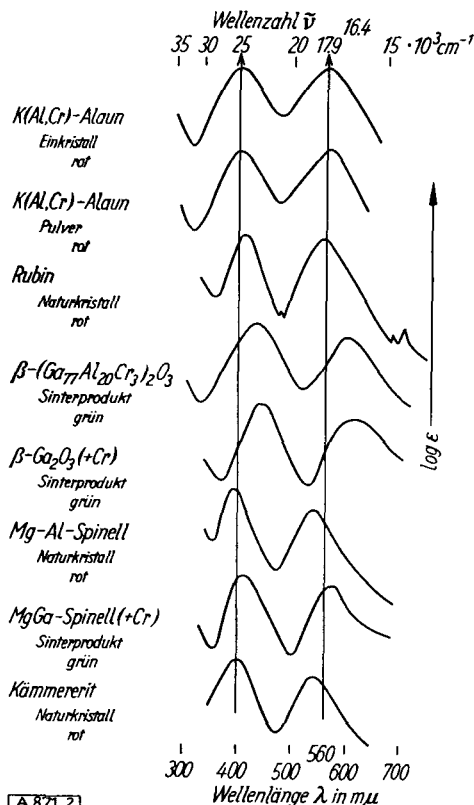
nachbarte stärkere Zentralionen wurde Al^{3+} in verschiedenen Trägergittern (Al_2O_3 ; MgAl_2O_4) partiell bzw. vollständig durch das größere⁶⁾ Ga^{3+} ausgetauscht bzw. der Polarisationszustand der $[\text{AlO}_6]$ -Gruppierung geändert. Sowohl durch Al-Ga-Austausch im Trägergitter als auch durch Einbau von Cr^{3+} in verschieden stark kontrapolarisierte $[\text{AlO}_6]$ -Komplexe, sollte dann ein Farbübergang Rot \rightarrow Grün bewirkt werden³⁾. Beide Erwartungen werden, wie die in den Tabellen 2-5 zusammengestellten Meßbefunde zeigen, in ungewöhnlichem Maße erfüllt.

Kristallphase	Gew. % Cr	Absorptionsmaxima bzw. Remissionsminima (λ -Werte in μm)		visuelle Farbe	Darstellungsweise
		I. Max.	II. Max.		
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (natürl.) ⁷⁾	<1	410	556	rot	Einkristalle
$(\alpha+\beta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ (synthet.) ⁸⁾	0,6	347	410	rot	
$(\alpha+\beta)\text{-Al}_{17}\text{Ga}_{20}\text{O}_{33}$	3	410	565	rot	4 h ¹⁰⁾ 1400 °C
$(\alpha+\beta)\text{-Al}_{67}\text{Ga}_{30}\text{O}_{97}$	3	415	572	hellrot	
$(\beta+\alpha)\text{-Al}_{57}\text{Ga}_{40}\text{O}_{97}$	3	418	578	hellgrau ⁹⁾	
$\beta\text{-Al}_{49,5}\text{Ga}_{48,5}\text{O}_{98}$	3	422	585	hellgrün	
$\beta\text{-Al}_{20}\text{Ga}_{77}\text{O}_{97}$	3	430	600	grün	14 h ¹⁰⁾ 500 °C
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (mkl)	3	442	612	grün	
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (trig.)	3	367	437	gelbgrün	

Tabelle 2

Farbe und Spektrum Cr-haltiger Al_2O_3 - Ga_2O_3 -Kristalle

Alle in Tabelle 2 aufgeführten Cr^{3+} -haltigen Al_2O_3 - Ga_2O_3 -Phasen besitzen, wie Bild 2 an einigen Beispielen zeigt, die gleiche allgemeine Form der Absorptions- bzw. Remissionsspektren mit den durch die Theorie^{1,3,11)} geforder-



[A 871.2]

Bild 2

Farbkurven natürlicher und synthetischer Cr-haltiger Einkristalle und Pulver

⁶⁾ Für Sechserkoordination gilt: $r\text{-Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$; $r\text{-Ga}^{3+} = 0,62 \text{ \AA}$; $r\text{-Cr}^{3+} = 0,64 \text{ \AA}$.

⁷⁾ Natürlicher Einkristall.

⁸⁾ Verneuil-Einkristall.

⁹⁾ Probe wird bei intensiver Kühlung (flüssige Luft) reversibel rot, bei Erwärmung auf $\sim 400^\circ$ reversibel grün. Entsprechende „thermochrome“ Farbwechsel gelten auch für alle anderen Proben.

¹⁰⁾ Sinterungsbedingungen.

¹¹⁾ W. A. Weyl: Coloured Glasses, The Soc. of Glass Technology, Sheffield 1951, S. 139.

ten zwei Normalbanden mittlerer Intensität^{11a)} im Sichtbaren (für α -Al₂O₃ und α -Ga₂O₃ wurde außerdem eine markante weitere schmale Bande im nahen UV registriert, die für die „visuelle“ Farbe zunächst jedoch unberücksichtigt bleiben kann).

Beide Normalmaxima werden mit steigendem Al-Ga-Austausch unter Wechsel des Farbtons von Rot nach Grün gleichförmig nach längeren λ -Werten verschoben. Da die visuelle Farbe wesentlich durch die Überlagerung beider Absorptionsbanden bei Dominanz¹²⁾ der langwelligen Bande entsteht, muß bei einer mittleren Al-Ga-Mischung Farblosigkeit bzw. ein hellgrauer Farbton resultieren. Dieser Grauton liegt gemäß Tabelle 2 bei einem Ga₂O₃-Gehalt von $\sim 40\%$. Er fällt etwa mit dem Ga-Gehalt des röntgenographisch bestimmten α - β -Umsprungs der Mischkristalle zusammen (Tabelle 2). Da beide reinen Ga₂O₃-Phasen zur grünen Farbgruppe gehören, müssen zwei, allerdings sehr nahe beieinander liegende Graumischungen existieren. Ihr Einzelnachweis war wegen des α - β -Umsprungs, dessen Verhinderung bisher nicht gelang, noch nicht möglich; er ist hier auch ohne Belang.

Farbe und Farbumsprung aller in Tabelle 2 aufgeführten Kristallphasen ändern sich mit Temperatur (Thermochromie^{5,13)} bzw. Druck (Piezochromie). Und zwar wechselt die „Grau“-Mischung bei kräftiger Kühlung (= Komprimierung der [O₆]-Polyeder) erwartungsgemäß nach „Rot“, bei Erwärmung (= Auflockerung) nach „Grün“. Entsprechendes gilt naturgemäß auch für alle anderen Mischglieder der Tabelle. Damit ergibt sich eine interessante Parallele zur Thermochromie und Piezochromie des Rubins sowie eine Basis für die Abschätzung der durch den Cr³⁺-Einbau bewirkten örtlichen Gitterverspannungen^{3,13,14,15)}. Doch sollen diese Fragen hier noch nicht weiter behandelt werden.

Tabelle 2 und Bild 2 zeigen, daß

a) die Cr-Menge für den Farbton bzw. den Farbumsprung der Al₂O₃-Ga₂O₃-Kristalle keine Bedeutung hat. Schon geringste Cr-Mengen vermögen rot, grau oder auch grün zu färben, je nach der Größe des für Cr³⁺ verfügbaren Raums in den oktaedrischen Positionen des Trägergitters.

b) sich trotz des Symmetriewechsels im Trägergitter (D_{3d}-mkl), entgegen der strengen Theorie^{1,4)}, für alle untersuchten Proben in 1. Näherung dieselbe allgemeine Form der Absorptionskurve mit zwei Normalmaxima im Sichtbaren ergibt. Hieraus folgt, daß die Symmetrieforderung der Theorie^{1,4)} für die [O₆]-Polyeder (O_h) zur Herausbildung der typischen Farbkurven Cr³⁺-haltiger Kristallarten offenbar nicht streng erfüllt sein muß, daß vielmehr gewisse Symmetrierniedrigungen des Koordinationspolyeders einschließlich des partiellen bzw. vollständigen Austausches der Liganden durch Atome ähnlicher Feldwirkung (z. B. O; OH; H₂O) toleriert werden. Das sei an weiteren Untersuchungsreihen demonstriert (vgl. Tabellen 3 und 5).

In Tabelle 3 zeigen wiederum alle Proben den für Cr³⁺ in oktaedrischer Koordination charakteristischen Verlauf

der Spektralkurven mit zwei Absorptionsmaxima bzw. Remissionsminima im Sichtbaren (vgl. Bild 2). Wiederum ist auch die Komplexfarbe mit dem Austausch Al \leftrightarrow Ga erwartungsgemäß von „Rot“ in MgAl₂O₄ nach „Grün“ in MgGa₂O₄ umgeschlagen, doch liegt der „Grau“-Übergang hier bei etwas höheren Ga-Gehalten als bei den Cr³⁺-haltigen Al₂O₃-Ga₂O₃-Phasen, nämlich bei ~ 50 Gew. % statt bei ~ 40 Gew. % Ga₂O₃. Diese Verschiebung läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen gut deuten als mäßige

Kristallphase	Gew. % Cr	Absorptionsmaxima bzw. Remissionsminima (λ -Werte in m μ)		visuelle Farbe	Darstellung
		I. Max.	II. Max.		
MgAl ₂ O ₄ (natürl.) ⁷⁾	< 1,5	390	545	rot	$\sim 2000^\circ\text{C}$
(synthet.) ⁸⁾	1	395	554	rot	
Mg(Al _{1,2} Ga _{0,8}) ₂ O ₄	3	392	560	hellrot	} 4h ¹⁰⁾ } 1400 °C
Mg(Al _{0,8} Ga _{1,2}) ₂ O ₄	3	410	568	hellgrau ⁹⁾	
MgGa ₂ O ₄	2,5	425	577	hellgrün	$\sim 2000^\circ\text{C}$
MgAl ₂ O ₄ · 2 Al ₂ O ₃ ⁸⁾	1	427	576	grün	

Tabelle 3
Farbe und Spektrum Cr-haltiger MgAl₂O₄ — MgGa₂O₄-Spinelle

Komprimierung der [O₆]-Polyeder in Spinellen durch das zu große Mg²⁺ als Zentralion der [O₄]-Komplexe³⁾, eine Komprimierung, die durch einen zusätzlichen Ga-Gehalt kompensiert werden muß.

Cr³⁺ als Indikator für Gitterpositionen

Farbe und Spektrum der Cr-haltigen MgGa-Spinelle sind von besonderem Interesse, weil sie, nach neueren Ergebnissen¹⁶⁾ statistische Spinelle sind, Ga³⁺ also gleicherweise die [O₆]- wie die [O₄]-Positionen besetzt. Daraus, daß das Absorptionsspektrum dennoch unverändert die bekannten zwei Normalbanden, und zwar ohne die für den Einbau in die [O₄]-Positionen charakteristische, kräftige Verschiebung beider Maxima nach größeren λ -Werten¹⁷⁾ aufweist, folgt, daß Cr³⁺ in den vorliegenden Spinellen, in guter Übereinstimmung mit neueren allgemeinen Erkenntnissen¹⁸⁾, nur das oktaedrisch koordinierte Ga diadoch vertritt, nicht aber das Ga der Tetraederkomplexe. Cr³⁺ läßt sich somit als subtiler Indikator für verschiedenartige Gitterpositionen von Al bzw. Ga in entsprechenden Trägergittern verwenden. Das sei an einigen Mineralen mit bisher schwer erklär-baren Farbunterschieden näher ausgeführt (Tabelle 4).

Kristallart	Symmetrie	Strukturformel	visuell	Koordinationskomplexe
Fuchsit (Cr-Glimmer)	mkl.	KAl* [Si ₃ AlO ₁₀] (OH) ₂	smaragdgrün	[Al*O ₄ (OH) ₂] [SiO ₄]
Cr-Kaolin	mkl.	Al ₄ (OH) ₆ [Si ₄ O ₁₀]	grün	[Al*O ₂ (OH) ₄] [SiO ₄]
K-Al-Alaun (+ Cr)	kub.	KAl[SO ₄] ₂ · 12 H ₂ O	violettrot	[Al*(H ₂ O) ₆] [SO ₄]
Kämmererit } Cr-Chlo- Kotschubeyit } rite	mkl.	Mg ₂ (Mg, Al) (OH) ₂ [(Al, Si) ₂ Si ₂ O ₁₀] + (Mg, Al) ₃ * (OH) ₆	violettrot	[(Mg, Al)O ₄ (OH) ₂] [SiO ₄] [(Mg, Al)* (OH) ₆]

Tabelle 4
Komplexfarbe und Koordination einiger Cr³⁺-haltiger Kristalle.
Al*: durch Cr³⁺ diadoch ausgetauschte Al-Positionen.

Drei der untersuchten, Cr³⁺-gefärbten Kristall- bzw. Mineralarten sind komplizierte, niedrigsymmetrische (mkl) Silicate. Probe 4 ist der kubische K-Al-Cr-Alaun. Alle

^{11a)} Die farbbestimmenden Absorptionsbänder ausgesprochener Farbstoffe haben i. allg. 100–1000fach höhere Intensität ($\log \epsilon \approx 3-4$).

¹²⁾ Wegen der größeren Grün-Gelb-Empfindlichkeit des menschlichen Auges.

¹³⁾ O. Weigel, Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh. 48, 274 [1923].

¹⁴⁾ L. E. Orgel, Nature [London] 179, 1348 [1957].

¹⁵⁾ E. Schiebold, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 92 A, 435 [1935].

¹⁶⁾ M. Huber, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 244, 2524 [1957].

¹⁷⁾ O. Schmitz-Dumont, III. Internationaler Kongreß über Reaktionen in Festkörpern, Madrid, April 1956, S. 601–616; B. Raderscheidt, Dissert., Bonn 1955; H. Gössling, Dissert., Bonn 1957.

¹⁸⁾ F. C. Romeijn, Dissert., Leiden 17. 6. 1953.

vier Kristallarten liefern die typische Form der Cr^{3+} -Spektren mit zwei Normalbanden mittlerer Intensität im sichtbaren Bereich (s. auch Bild 2 und Tabelle 5). Die eingebauten Cr^{3+} -Mengen sind jeweils etwa gleich und sehr gering (0,5 bis 1 Gew. %). Nach früheren Ansichten¹⁹⁾ sollte man für niedrig-symmetrische Cr^{3+} -haltige Gitter grüne, für hoch-symmetrische rote Komplexfarbe erwarten. Wie jedoch bereits dargelegt wurde³⁾ und durch die Tabellen 2–5 weiter bewiesen wird, sind die Beziehungen zwischen Farbe und Symmetrie Cr^{3+} -haltiger Kristallarten jedoch so komplex und vielgestaltig, daß sie durch eine so einfache Beziehung nicht erfaßt werden können. Insbesondere überrascht der extreme Farbunterschied der zwei kristallographisch und chemisch so nahe verwandten Minerale Fuchsit (smaragdgrün) und Kämmererit (rubinrot). An sich sollte man für Cr^{3+} -haltige Silicate, wegen des starken kontrapolarisierenden Einflusses der SiO_4 -Gruppen auf die $[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ -Polyeder, allgemein grüne Farbe erwarten³⁾. Eine nähere Betrachtung der beiden Strukturen zeigt jedoch, daß im Fuchsit-Gitter zwei, im Kämmererit hingegen drei verschiedenartige Positionen für einen möglichen Cr^{3+} -Einbau vorhanden sind (s. Tabelle 4 u. Bild 3). Von ihnen ist $[\text{AlO}_4]$ als Cr^{3+} -Träger jedoch von vorneherein auszuschalten, weil ein solcher Einbau nach den vielfältigen Erfahrungen von O. Schmitz-DuMont und Mitarbeitern¹⁷⁾ eine weit stärkere Verschiebung beider Absorptionsmaxima nach längeren λ -Werten bewirken sollte als der Rot-Grün-Farbwechsel bedingt (vgl. a.¹⁸⁾). Für das Fuchsit-Gitter verbleibt damit nur noch eine Al-Position mit quasi-oktaedrischen $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ -Komplexen, deren O-Atome aber *zugleich* durch Hauptvalenzkräfte an die Si-Zentren gebunden und demgemäß stark kontrapolarisiert, also aufgeweitet sind. Das ergibt, wie erwartet³⁾, grüne Farbe. Der Kämmererit hingegen besitzt zwei verschiedenartige quasi-oktaedrische Positionen (Bild 3), die dem Fuchsit-Gitter analogen

¹⁹⁾ E. Kolbe, Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh. 69 A, 183 [1935].

$[(\text{Mg},\text{Al})\text{O}_4(\text{OH})_2]$ -Komplexe im Hauptvalenz-gebundenen Si-(Mg,Al)-O-Schichtpaket und die ebenfalls quasi-oktaedrischen $[(\text{Mg},\text{Al})(\text{OH})_6]$ -Komplexe in den „brucitartigen“ Zwischenschichten. Man sieht, daß die letztgenannten Komplexe nur durch *van-der-Waals*-Kräfte mit

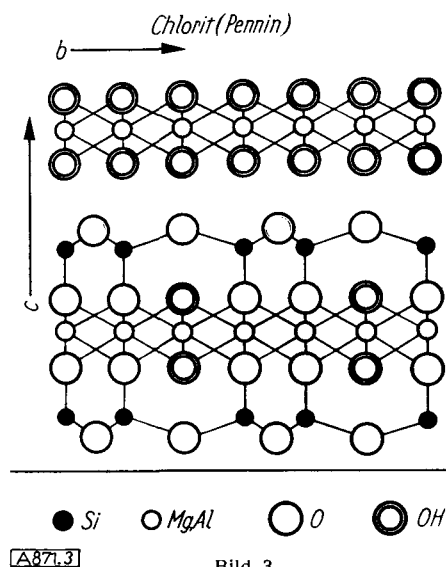


Bild 3

dem Si-haltigen Schichtpaket gekoppelt sind. Sie unterliegen demgemäß keinen nennenswerten kontrapolarisierenden Kräften von Seiten des Si und werden nicht aufgelockert. Ein Einbau von Cr^{3+} in diese Komplexe sollte daher eine rote Komplexfarbe ergeben³⁾. Das ist, wie Bild 2 und die Tabellen 4 und 5 zeigen, auch der Fall. Da das Absorptionsspektrum wiederum die allgemeine Gestalt der Cr^{3+} -Spektren besitzt, mit den beiden charakteristischen Maxima für rote Cr^{3+} -Komplexe, hat Cr^{3+} im Kämmererit offenbar nur die (Mg,Al)-Positionen der Brucitschicht besetzt. Mit dieser Deutung der

Rotfärbung des Kämmererits wird nunmehr auch die bisher noch unverständlich gebliebene rote Farbe des K-(Al,Cr)-Alauns³⁾ als Folge der sehr schwachen Kopplungskräfte (Nebenvalenzkräfte) zwischen den $[\text{SO}_4]$ -Komplexen und den $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Komplexen des Alaungitters gut verständlich.

In Tabelle 5 sind Farbeigenschaften, Spektren und Koordinationsverhältnisse einer Anzahl weiterer, im eigenen Institut untersuchter Kristall- bzw. Mineralarten zusammengestellt.

Alle Kristallarten der Tabelle 5 besitzen unabhängig von ihrer visuellen Farbe (rot-violett-grün) dieselbe allgemeine Gestalt des Absorptionsspektrums (s. Bild 2) mit den charakteristischen beiden Maxima überwiegend bei $\sim 400 \text{ m}\mu$ und $\sim 555 \text{ m}\mu$

(rote Gruppe) bzw. bei $\sim 420 \text{ m}\mu$ und $\sim 615 \text{ m}\mu$ (grüne Gruppe), z. T. jedoch auch in Zwischenlagen. Die

Kristallart	Gew. % Cr	Farbe	Absorptionsmaximum bzw. Remissionsminimum (λ -Werte in $\text{m}\mu$)		Wichtigste Koordinationen
			I. Max.	II. Max.	
natürl. Rubin (Indien) (D_{3d})	< 1	rot	410	556	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$
synthet. Rubin (Verneuil) (D_{3d})	0,6	rot	410	556	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$
synthet. Rubin (Verneuil) (D_{3d})	31,2	rot	415	560	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$
β - Ga_2O_3 (mkl.) (Pulver)	3	grün	442	612	$[(\text{Ga},\text{Cr})\text{O}_6]$
α - Ga_2O_3 (D_{3d}) (Pulver)	3	gelbgrün	437	603	$[(\text{Ga},\text{Cr})\text{O}_6]$
natürl. Spinell (Ceylon)	< 1,5	rot	390	545	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ $[\text{MgO}_4]$
synthet. MgAl_2O_4 (Verneuil)	~ 1	rot	395	554	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ $[\text{MgO}_4]$
synthet. Zn-Spinell ZnAl_2O_4	—	rot	—	562	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ $[\text{ZnO}_4]$
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{Al}^*\text{O}_3$ (Verneuil)	0,5	grün	427	576	$[\text{AlO}_6]$ $[\text{MgO}_4]$
MgGa_2O_4 (Sinterprodukt)	1–2,5	grün	420	580	$[(\text{Ga},\text{Cr})\text{O}_6]$ $[\text{MgO}_4]$
natürl. BeAl_2O_4 (Chrysoberyll)	—	grün	—	—	$[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ $[\text{BeO}_4]$
Cr-Granat $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Uwarowit)	5–24	grün	403	605	$[\text{AlO}_6]$ $[\text{SiO}_4]$
natürl. } Smaragd $\text{Be}_3(\text{Al},\text{Cr})_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	~ 1	grün	425	620	$[\text{AlO}_6]$ $[\text{SiO}_4]$ $[\text{BeO}_4]$
synthet. }			435	603	
Cr-Diopsid $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al}^*)(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$	$\rightarrow 2,8$	grün	435	620	$[\text{AlO}_6]$ $[\text{SiO}_4]$
Cr-Smaragdit (Amphibol)	—	grün	425	613	$[\text{AlO}_6]$ $[\text{SiO}_4]$
Cr-Mullit $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ (Verneuil)	~ 1	grün	405	600	$[\text{Al}^*\text{O}_6]$ $[\text{AlO}_4]$ $[\text{SiO}_4]$
Fuchsit (Cr-Muskowit)	$\rightarrow 4,8$	grün	424	632	$[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ $[\text{SiO}_4]$
Kämmererit (Cr-Chlorit)	$\rightarrow 5$	rot-viol.	400	542	$\{ [(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_4(\text{OH})_2]$
(vgl. Kotschubeyit)					$\{ [(\text{Mg}, \text{Al}^*)(\text{OH})_6]$
K-Al,Cr-Alaun (Kristall)	0,5	rot-viol.	405	565	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{SO}_4]$
K-Al,Cr-Alaun (Pulver)	15	rot-viol.	408	565	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{SO}_4]$

Tabelle 5

Farbe und Spektrum einiger Cr-haltiger Kristalle und Minerale. Al^* : durch Cr^{3+} diadoch ausgetauschte Al-Positionen.

visuellen Farben rot bzw. grün sind physikalisch somit ohne Belang und bezeichnen lediglich zwei häufige Grenzlagen der Absorptionsmaxima, bedingt durch zwei spezifische Kontrapolarisationen der $[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ -Gruppen. Alle angeführten Kristalle enthalten somit Cr als Cr^{3+} , und zwar, wie die Lagen der Maxima beweisen, in oktaedrischer Koordination. Hierbei ließen sich verschiedenartige $[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ -Positionen durch die Lage der Maxima unterscheiden (vgl. auch Tabelle 4). Ein Einbau von Cr^{3+} in Tetraederpositionen, wie er für Cr-Diopsid vorgeschlagen wird²⁰⁾, ist hiernach wenig wahrscheinlich. Da Ca-Diopside anscheinend allgemein merkliche Al-Gehalte aufweisen²¹⁾, wäre als Strukturformel vorzuschlagen: $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Cr})[(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_6]$, z. T. auch wohl $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Cr})[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Entsprechendes gilt für Cr-Amphibole (z. B. Smaragdit) u. a.

²⁰⁾ H. Strunz: Mineralog. Tabellen, Leipzig 1941, S. 204.

²¹⁾ C. Hintze: Handb. d. Mineralogie II, Vlg. Veit. u. Co. 1897, S. 1102 ff.

Von besonderem Interesse ist schließlich der Cr-Mullit²²⁾, dessen Spektrum nur Einbau von Cr^{3+} in die $[\text{AlO}_6]$ -Ketten // der c-Achse zuläßt, die seitlich teils durch $[\text{SiO}_4]$ (mit Hauptvalenzverknüpfung $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$), teils durch $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen verknüpft werden. Das bedingt Kontrapolarisation der $[(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_6]$ -Polyeder lediglich nach gewissen Gitterrichtungen (selektive Kontrapolarisation) und entspricht damit gut dem Pleochroismus „rot-grün“ der Cr-Mullit-Einkristalle. (Eine speziellere Behandlung dieser „gitterselektiven“ Kontrapolarisation folgt in einer mineralogischen Zeitschrift.)

Als Untersuchungsgut dienten überwiegend Einkristalle (Natur- und Zuehtkristalle), die in Absorption vermessen wurden, teils auch Pulver (Mineral- und Sinterpulver), die in Remission²³⁾ vermessen wurden²⁴⁾. Als Meßgerät diente das vollautomatische Beckman-Spektral-Photometer, Modell DK 2, für dessen Beschaffung der Deutschen Forschungsgemeinschaft hiermit gedankt sei.

Eingegangen am 27. Januar 1958 [A 871]

²²⁾ A. Neuhaus u. W. Richartz, Ber. dtsh. keram. Ges. e.V. Ver. dtsh. Emailfachleute e.V. 35, Heft 4 [1958].

²³⁾ G. Kortüm u. G. Schreyer, diese Ztschr. 67, 694 [1955].

Analytisch-technische Untersuchungen

Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren an Papierchromatogrammen

Bestimmung spezifischer Aktivitäten ^{14}C -markierter Verbindungen an Chromatographiepapier

Von Doz. Dr. F. KORTE und Dr. H. WEITKAMP

Chemisches Institut der Universität Bonn

Absorptions- und Fluoreszenzspektren werden mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel und eines selbstregistrierenden Spektralphotometers an Papierchromatogrammen in Reflexion gemessen. Die benötigten Substanzmengen betragen etwa 0,1 bis 5 γ . Das Verfahren kann zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung papierchromatographisch erhaltener Substanzen benutzt werden. Von ^{14}C -markierten Verbindungen kann am gleichen Papier die Aktivität bestimmt werden. Man erhält so ohne zeitraubende und verlustreiche Elution der Substanzen vom Papier ihre spezifische Aktivität.

Früher beschrieben wir ein Verfahren zur Aktivitätsbestimmung ^{14}C -markierter Verbindungen an Chromatographiepapier¹⁾. Die Zählausbeuten betragen an Papier 2043b (Schleicher u. Schüll) bei der Messung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr mit Glimmerfolie (0,96 mg/cm²) 3,7% im Proportionalbereich. Bei der Messung mit einem Methan-Durchflußzähler mit Hostaphan-Folie (0,78 mg/cm²) beträgt die Zählausbeute 5,0 und fensterlos 9,2%.

Zur Ermittlung der spezifischen Aktivität war es erforderlich, die Substanzen vom Papier zu eluieren und in üblicher Weise durch Aufnahme des Durchsichtsabsorptionsspektrums die Substanzmenge zu bestimmen. Um die mit der Elution verbundenen Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir versucht, Absorptions- und Fluoreszenzspektren direkt am Papier in der Reflexionsanordnung aufzunehmen. Für derartige Messungen sollte eine Ulbricht-Kugel geeignet sein, die uns in Form einer serienmäßig zu erhaltenen Reflexionseinheit²⁾ in Verbindung mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer zur Verfügung stand. Die Anordnung wurde durch eine Filtereinheit und für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren durch eine Hg-Hochdrucklampe ergänzt. Die Anordnung gestattet die

Aufnahme von Spektren bei monochromatischer Beleuchtung³⁾ oder monochromatischer Beobachtung⁴⁾.

In monochromatischer Beleuchtung können u. a. registriert werden: Absorptionsspektren in Durchsicht und Reflexion, Trübungsmessungen, diffuse und totale Reflexion, Fluoreszenzanregungsspektren. In monochromatischer Beobachtung werden Fluoreszenzspektren aufgenommen.

Absorptionsspektren von nicht fluoreszierenden Substanzen

Zur Aufnahme der Spektren benötigt man ein Chromatogramm der Probe und ein Vergleichschromatogramm. Die erforderlichen Substanzmengen entsprechen den zur Durchsichtsspektroskopie benötigten Absolutmengen. (Wenn bei einer Schichttiefe von 1 cm gemessen wird, braucht man etwa 2- bis 3 mal mehr Substanz als bei der Durchsichtsspektroskopie pro cm².) 2.3.6-Trimethoxy-fluoren-9) z. B. hat in methanolischer Lösung ein Absorptionsmaximum bei 278 m μ , der $\lg I_0/I$ -Wert beträgt für

³⁾ Monochromatisches Licht fällt auf das Papierchromatogramm, das gesamte reflektierte Licht wird ohne spektrale Zerlegung gemessen.

⁴⁾ Die Probe wird durch Einstrahlen von UV-Licht in die Kugel zur Fluoreszenz angeregt und das Fluoreszenzlicht nach spektraler Zerlegung gemessen.

¹⁾ F. Korte, H. Weitkamp u. H. G. Schicke, Biochem. Z. 329, 458 [1958].

²⁾ Beckman Reflectance Unit, DK Spectrophotometer.