

ÜBER DIE VERTEILUNG DES LUMINESZENZTRÄGERS IM GIPSKRISTALL.

Von Eiichi IWASE.

Eingegangen am 17. April 1936. Ausgegeben am 28. Juli 1936.

Die eigentümliche Gestalt der zwei durch Kontaktwirkung erzeugten Mineralien, Chiastolith⁽¹⁾ und Cerasit,⁽²⁾ fesselte seit langem die Aufmerksamkeit der Mineralogen. Mit ihrer Ausnahme ist die Verfärbung des natürlichen Kristalls bzw. das Vorhandensein winziger Fremdstoffe in natürlichen Mineralien meistens schichten- oder zonenweise parallel zu einer gewissen Fläche gestuft, z.B. bei Steinsalz,⁽³⁾ Quarz,⁽⁴⁾ Fluorit⁽⁵⁾ u.s.w. Eine weitere Ausnahmestellung nimmt auch Gips ein. R. Tomaschek⁽⁶⁾ beobachtete an Gips von Leimen (bei Heidelberg) sehr helle Phosphoreszenz nach Erregung mit Zinkfunken, wobei die phosphoreszenzfähigen Teile nicht gleichmäßig über den ganzen Kristall, sondern in Sanduhrform auftraten. Diese Erscheinung fand auch A. Josten⁽⁷⁾ an Gips von verschiedenen Fundorten im ultravioletten Lichte.

Zufällig hatte ich Gelegenheit, die Beobachtung an 10 Gipskristallen von Gánt (Ungarn) auszuführen. Ihr Verhalten in dem durch Woodsches Glas filtrierten Lichte einer Quarz-Quecksilverbogenlampe wurde unter Benutzung von Riken Ultrazin Filter Nr. 2 aufgenommen. Unter ihnen gaben drei Kristalle ihre Sanduhrstruktur auf die prachtvollste Weise durch Fluoreszenzkund, wie man in den Abb. 1-3 ersehen wird. Der Spitzwinkel der Leuchtkegel beträgt 80° oder 90° bei den in Abb. 1 und 2 dargestellten Kristallen. Obgleich der Kristall in Abb. 3 nach dem Aussehen aus zwei sich zusammengefügten zu bestehen scheint, zeigt er doch nur eine Sanduhr mit Spitzwinkeln von 70° und 100° . Während die hier untersuchten Kristalle von Gánt fast immer scharfwinklige Leuchtkegel zeigten, ergab ein prächtig ausgebildeter Gipskristall von Wiesloch (bei Baden), den Herr Prof. J. Harada in der kaiserlichen Universität zu Hokkaido freundlichst zur Verfügung

(1) C. Hintze, „Handbuch der Mineralogie,“ Zweiter Band, 133, Leipzig (1897).

(2) C. Hintze, ebenda, 931; Y. Kikuchi, *J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **3** (1890), 314-34; K. Masutomi, „Mineralien von Geschmack“ (japanisch), **2** (1930), Nr. 11.

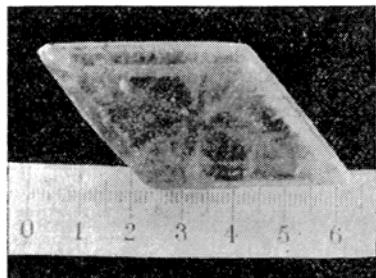
(3) K. Przibram, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Klasse. Abt. II a*, **143** (1934), 489.

(4) S. Ito, *Tokyo Electric Review*, **7** (1932), 87.

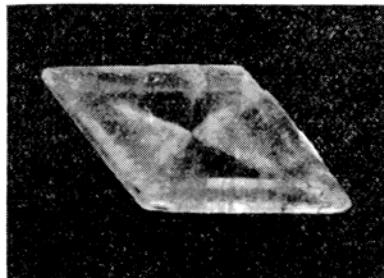
(5) H. Steinmetz, *Z. Krist.*, **61** (1925), 380; O. Mügge, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Geschäft. Mitt., Math.-physik. Klasse*, (1923), 1.

(6) W. Wien und F. Harms, „Handbuch der Experimentalphysik,“ **23**, 451 (1928).

(7) A. Josten, *Centr. Mineral. Geol.*, A, (1930), 432-435.

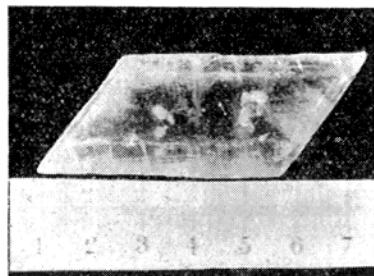


Im Tageslichte.
(Mit Zentimeter-Längenmaße.)



Im ultravioletten Lichte.

Abb. 1. Probe : Gips aus Gánt.

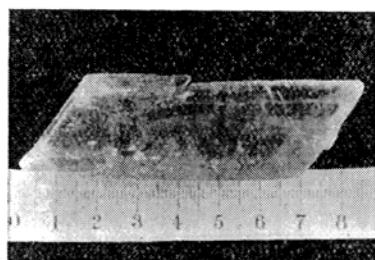


Im Tageslichte.

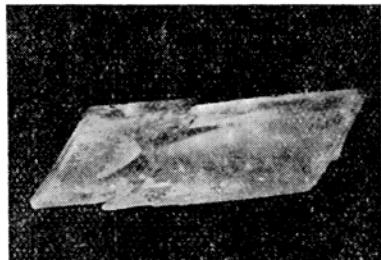


Im ultravioletten Lichte.

Abb. 2. Probe : Gips aus Gánt.



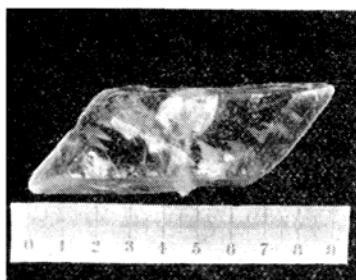
Im Tageslichte.



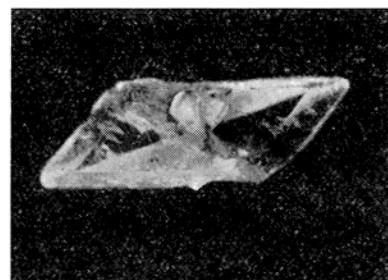
Im ultravioletten Lichte.

Abb. 3. Probe : Gips aus Gánt.

stellte, Fluoreszenzkegel mit stumpfen Winkeln von 120° und 130° , deren Winkel fast mit den von Tomaschek⁽⁶⁾ untersuchten gleich sind. Die Resultate gibt Abb. 4 wieder. Weiterhin wurden Versuche an Gips der folgenden japanischen Vorkommen angestellt, um solche Sanduhrstruktur nachzuweisen: Hanaoka in Akita Präfektur, Hakone in Kanagawa Präf., Ogasawara-Insel in Tokio Präf., Nojiri-See in Nagano Präf., Ikuno in Hiogo Präf., Udo in Shimane Präf., Okinazawa in Iwate Präf., Aizu in Fukushima Präf.,

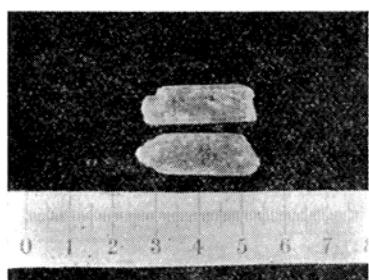


Im Tageslichte.

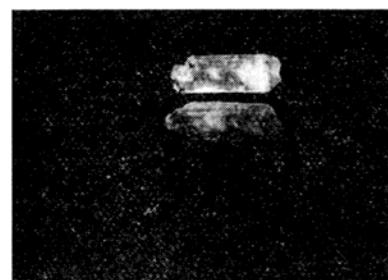


Im ultravioletten Lichte.

Abb. 4. Probe : Gips aus Wiesloch.



Im Tageslichte.



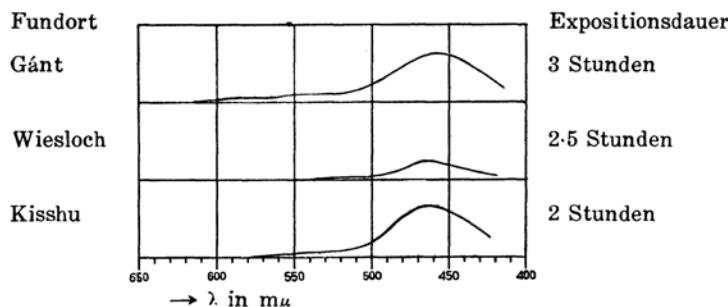
Im ultravioletten Lichte.

Abb. 5. Probe : Gips aus Kisshu.

Yogozawa in Yamanashi Präf., Kune in Shizuoka Präf. und Kisshu bei Kankiohokudo in Korea. Nur beim letzteren Vorkommen konnte ich die Erscheinung unvollkommen wahrnehmen, wie aus Abb. 5 ersichtlich ist. Alle anderen Kristallstücke zeigten keine Fluoreszenz. Dem Entgegenkommen der Herren N. Katayama, O. Nagashima und K. Sakurai verdanke ich die Möglichkeit, die Untersuchung an so vielen japanischen Kristallen auszuführen.

Überblickt man die oben erwähnten Ergebnisse vom kristallographischen Gesichtspunkte, so kommt man zum beachtenswerten Schlusse, dass zwar der Spitzenwinkel des Leuchtkegels von sehr verschiedener Grösse ist, aber dass stets nur die Anwachspyramide auf der Fläche (111) fluoreszierte, dagegen die auf (110), abgesehen von einigen Reflexen, vollkommen dunkel blieb. Diese Tatsache stimmte überraschenderweise mit der von Josten⁽⁷⁾ berichteten überein. Die Struktur des Gipskristalls ist durch röntgenographische Untersuchungen ziemlich eingehend erforscht. Nach der von E. Onorato⁽⁸⁾ für Gips ermittelten atomischen Anordnung beträgt der mittlerer Abstand zwischen dem Kalziumatome und einem bestimmten Sauerstoffatome des Sulfations 1.8 Å, der also um 30% kleiner ist gegenüber dem normalen Abstande. Die Richtung, in der sich diese Zwang erfahrenden Atome eingelagern, ist ungefähr senkrecht zur Fläche (101). Zur Unterstützung dafür kann ich die Angabe von L. A. Coromilas⁽⁹⁾ anführen, dass die Richtung des minimalen Dehnungsmodulus durch den stumpfen Winkel β geht und zur C-Achse etwa um 13.5° geneigt ist.

Nimmt man an, dass diese Fluoreszenz von winzigen Mengen von Verunreinigungen herrührt und weiter dass das Wachstum des Kristalls von der Spitze des Leuchtkegels an eintritt, so könnte man die gesetzmässige Sanduhrstruktur, die der Kristall im ultravioletten Lichte aufweist, erklären wie folgt: Die Fluoreszenz bewirkende Fremdstoffsubstanz wird während des Wachstums des Gipskristalls in der Anwachspyramide auf (110) d.h. in der standhaft wachsenden Richtung, nicht eingelagert, sondern sie sammelt sich nur in der Anwachspyramide auf (111), d.h. in der Zwang erleidenden Richtung.



Schematische Darstellung des Fluoreszenzspektrums von Gips.

Abb. 6.

(8) R. W. G. Wyckoff, „The Structure of Crystals,” 2. Aufl. (1931), 308; E. Onorato, *Z. Krist.*, **66** (1928), 504.

(9) L. A. Coromilas, *Z. Krist.*, **1** (1877), 409.

Welche Beimengung als Lumineszenzträger an dieser Leuchterscheinung teilnimmt, ist noch nicht festzustellen. Alle fluoreszierenden Stücke von Gánt, Wiesloch und Kisschu ergaben immer dieselbe breite verwaschene Fluoreszenzbande mit Maximum bei etwa $460\text{ m}\mu$, deren Einzelheiten aus Abb. 6 erkennbar sind. Deshalb kann man aus diesen spektrographischen Ergebnissen leicht schliessen, dass der Lumineszenzträger für Gips von verschiedenen Fundorten der gleiche ist. An dieser Stelle möchte ich auf den interessanten radiochemischen Versuch von O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer⁽¹⁰⁾ über verschiedene Arten der Abscheidung kleiner Substanzmengen in Rubidiumsulfatkristallen hinweisen, welcher in sehr enger Beziehung mit dem Leuchtverhalten des Gipskristalls im ultravioletten Lichte steht.

Zusammenfassung.

An Gips von Gánt in Ungarn, von Wiesloch in Deutschland sowie von mehreren Orten in Japan wurde untersucht, welche Teile des Kristalls fluoreszieren, wenn er dem durch Woodsches Glas filtrierten Quarz-Quecksilberbogenlichte ausgesetzt wird. Ihre Fluoreszenzspektren werden miteinander verglichen. Meiner Meinung nach dürfte die regelmässige Verteilung des Lumineszenzträgers im Innern des Gipskristalls in engem Zusammenhang mit der durch röntgenoskopische Untersuchungen klargestellten Struktur des Kristalls gesetzt werden.

Zum Schluss ist es mir ein grosses Vergnügen, Herrn Dr. S. Iimori für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit zu danken.

*Forschungsanstalt für Physik und Chemie,
Tokio.*

(10) O. Hahn, H. Käding und R. Mumbrauer, *Z. Krist.*, **87** (1934), 387.