

**ZUR LUMINESZENZ DES CALCITS. III.
ÄNDERUNG DER FLUORESZENZSPEKTREN VON CALCITEN
DURCH VORHERIGES ERHITZEN.**

Von Ei-ichi IWASE.

Eingegangen am 9. Mai 1936. Ausgegeben am 23. August 1936.

Der Einfluss vorheriger Erhitzung auf die durch ultraviolette Strahlen erregte Fluoreszenz gewisser Mineralien ist nur in letzter Zeit aufgefallen. E. L. Nichols, H. L. Howes und D. T. Wilber bemerkten nämlich,⁽¹⁾ dass vorheriges starkes Glühen einen schwach weisslich fluoreszierenden Calcit in einem rötlich fluoreszierenden verwandelt. Die Verstärkung der Phosphoreszenz nach mässigem Erwärmen und völligem Wiedererkalten beobachtete ich an einem intensiv lumineszenzfähigen Fluorite japanischen Vorkommens.⁽²⁾ Auch fanden H. Haberlandt und K. Przibram,⁽³⁾ dass vorsichtiges Erwärmen vor der ultravioletten Belichtung die Fluoreszenzfähigkeit mancher Fluorite verstärkt. Dass bei Calciten, Baryten, Cölestin usw., nebst Verstärkung der Fluoreszenz auch eine Änderung der Fluoreszenzfarbe nach Erhitzen eintreten kann, wurde dann von A. Köhler und H. Leitmeier berichtet.⁽⁴⁾

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die Lumineszenz japanischer Calcite wurde auch die nach Erwärmen hervorgebrachte Änderung des

(1) E. L. Nichols, H. L. Howes und D. T. Wilber, „Cathodo-luminescence and candeluminescence“, (1928), 25.

(2) E. Iwase, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **11** (1931), 923.

(3) H. Haberlandt und K. Przibram, *Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch.*, Nr. 313; *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Klasse, Abt. II a*, **142** (1933), 236.

(4) A. Köhler und H. Leitmeier, *Centr. Mineral. Geol.*, A, (1933), 409.

Fluoreszenzspektrums an einiger Anzahl Stufen systematisch untersucht. Im folgenden möchte ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen zusammenfassen und mitteilen.

In einem elektrischen Ofen wurde die Erwärmung des Calcits meistens bis zu 6–7 stündigem Glühen über 700°C. abgestuft. Die Fluoreszenzaufnahme erfolgte nach völligem Abkühlen. Erregung der Fluoreszenz und Aufnahme des Fluoreszenzspektrums wurden ausgeführt wie in der ersten Mitteilung. Hierbei wurden Wratten und Wainwright „Hypersensitive Panchromatic“ Platten verwendet.

(1) **Blass gelbe Spaltstücke aus Futagoyama, Saitama Präfektur (Stufe Nr. 20⁽⁵⁾).** Ohne Vorbehandlung ergibt er 3 Fluoreszenzbanden im spektralen Gebiete von Orangegelb, Grün und Blau, deren Maxima bei 584–615, 523 und 462–471 $m\mu$ liegen und deren Helligkeiten auf der Platte fast gleich sind (Abb. 2a). Nach Erhitzen auf 180°C. verstärken die Banden sich im langwelligen Teile und auch bei 564 $m\mu$ (Abb. 2b). Die Fluoreszenzhelligkeit erreicht ihren höchsten Grad nach Erhitzen auf 345°C., wobei ziemlich helle Maxima auch bei 480 und 447 $m\mu$ bemerkbar sind (Abb. 2c). Bei Erhitzung auf 450°C. erfolgt nun eine geringe Schwächung der Helligkeit im ganzen, besonders merklich im kurzwelligen Teile (Abb. 2d). Im kurzwelligen Teile verschwächt sich die Fluoreszenz der auf 550°C. erhitzten Probe noch beträchtlicher (Abb. 2e). Hierbei zeigt sich das Maximum bei 493 $m\mu$ nur wenig, während das bei 531 $m\mu$ sich deutlich vorfindet. Nach Erhitzen auf 640°C. bemerkt man eine breite Fluoreszenzbande mit Maximum nur bei 637 $m\mu$ (Abb. 2f). Diese Bande ist ziemlich temperaturbeständig: nach Ausglühen bis zu 730°C. wird sie schwächer aber sie ist immer noch zu bemerken (Abb. 2g).

Es hat sich gezeigt am Calcite aus Futagoyama, dass vorausgegangene Erhitzung die Intensität der Banden über das ganze Gebiet gleichmässig verstärkt, soweit die Erhitzungstemperatur nicht zu hoch ist, und dass durch Erhitzen auf 345–450°C. die Fluoreszenz zur maximalen Helligkeit verstärkt wird, weiter nach Erhitzen auf etwa 450°C. Schwächung der Banden vom kurzwelligen Teile an eintritt, und noch während Veränderung der Bandenhelligkeit die scharfen Maxima bei 453, 447, 480, 490, 493, 497, 524 und 531 $m\mu$ zu beobachten sind. Auch ist zu bemerken, dass die Wellenlänge des Maximums von der orangen Fluoreszenzbande desto länger wird, je höher die vorherige Erhitzungstemperatur des Calcits ist.

(2) **Blass blaue Kristallstücke aus Mizusawa, Iwate Präfektur (Stufe Nr. 56).** Das Fluoreszenzspektrum dieser Stufe besteht im natürlichen

(5) Für Stufe Nr. vgl. I. Mitteilung.

Zustande aus 4 verschiedenen hellen Banden : die blauen Banden mit Maxima bei 473 und 462 $m\mu$ sind stark, die grüne Bande mit Maximum bei 520 $m\mu$ stärker und die orange Bande mit Maximum bei 617 $m\mu$ am stärksten (Abb. 4a). Nach Erhitzen auf 345°C. erfolgt die Verstärkung der Banden, und die 2 Maxima der blauen Banden verschmelzen. Jedoch verändern sich die Helligkeiten der Maxima von den Banden beinahe nicht, wenn man ihre relativen Verhältnisse betrachtet (Abb. 4b). Die Intensität bei 611 $m\mu$ erhöht sich, so dass die Photometerkurve von 611 bis 631 $m\mu$ flach wird. Die auf 540°C. erhitzte Probe zeigt die stärkste Fluoreszenzhelligkeit, dabei verstärkt die Bande ihre Helligkeit auch etwa bei 571 $m\mu$ (Abb. 4c). Nach Ausglühen auf 725°C. verschwächen sich die Banden im kurzwelligen Teile sehr merklich, während die langwelligen Banden temperaturbeständig sind (Abb. 4d).

(3) **Blass weingelbe Kristallstücke aus Ashio, Tochigi Präfektur (Stufe Nr. 12).** Diese Stufe ergibt Fluoreszenzbanden in 3 Teilen des Spektrums : Orange, Grün und Blau (Abb. 6a). Im ersten schliessen sich 2 Banden zusammen. Nach Erhitzen auf 380°C. verstärken die Banden ihre Helligkeit merklich und schliessen sich zu einer Verwaschenen zusammen (Abb. 6b). Erhitzt man die Stufe auf 570°C., so schwächen sich ihre kurzwelligen Fluoreszenzbanden, aber die Helligkeit ihrer langwelligen Banden sinkt nicht ab, wobei Maxima bei 528, 496 und 461 $m\mu$ zu bemerken sind (Abb. 6c). Die Fluoreszenz der auf 635°C. erhitzten Stufe wird schwächer über das ganze spektrale Gebiet (Abb. 6d). Die Banden im kurzwelligen Teile schwächen sich merklich und Maxima treten bei 528 und 501 $m\mu$ auf.

(4) **Blass gelbe Kristalle aus Saigo, Shimane Präfektur (Stufe Nr. 66).** Ohne vorausgegangenes Erhitzen zeigt diese Stufe 3 Banden mit Maxima bei 623, 524 und 476 $m\mu$ (Abb. 8a). Die Helligkeit der Fluoreszenz wird am stärksten nach Erhitzen auf 345°C. (Abb. 8b). Durch Erhitzen auf 550°C. verkleinern die Banden im kurzwelligen Teile ihre Helligkeit beträchtlich, während die im langwelligen Teile temperaturbeständiger sind (Abb. 8c). Man sieht hier ziemlich scharfe linienartige Banden bei 525, 533 und 492 $m\mu$.

(5) **Blass gelbe hexagonalsäulige Kristalle aus Arakawa, Akita Präfektur (Stufe Nr. 9).** 5 Helligkeitsmaxima ergeben sich im natürlichen Fluoreszenzspektrum. Je kürzer die Wellenlänge der Bande ist, desto stärker ist die Helligkeit (Abb. 10a). Nach Erhitzen auf 380°C. verstärken sich die Banden und wird die Photometerkurve über das ganze spektrale Gebiet beinahe eben (Abb. 10b). Nach Erhitzen auf etwa 555°C. geht die maximale Helligkeit der Fluoreszenz schon vorüber, denn im kurzwelligen Teile beginnt Schwächung einzutreten (Abb. 10c). Man sieht dabei ziemlich scharfe Bandenmaxima bei 458 und 436 $m\mu$. Die Helligkeit der Fluoreszenz wird nach Ausheizen auf

630°C. schwächer, besonders deutlich im kurzwelligen Teile; auch zeigt sich eine Anzahl von schmalen linienartigen Banden (Abb. 10d). Solche schmale Fluoreszenzbanden sind auf Abb. 11 wiedergegeben, sie waren durch verschiedene Exposition der Platte aufgenommen.

2 mg. seltene Erden wurden aus 200 g. dieser Stufe ausgezogen. Den Röntgenemissionspektren nach, die Herr S. Shinoda liebenswürdigerweise aufgenommen hat, werden Ce, Nd, La, Pr, Sm, Dy und Gd nachgewiesen, wobei sich Ce am meisten und Gd am wenigsten vorfindet. Beim Vergleich mit S. Fagerbergs Ergebnissen⁽⁶⁾ über die Kathodenphosphoreszenz der seltenen Erden in Kalziumoxyd, könnten die schmalen Fluoreszenzbanden am auf 630°C. erhitzten Calcite aus Arakawa meistens den oben erwähnten seltenen Erden zugeschrieben werden, wie aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1. Schmale Fluoreszenzbanden des Calcits aus Arakawa nach Erhitzen auf 630°C.

Banden- Wellenlänge beobachtet m μ	Elemente identifiziert nach Fagerbergs Daten. λ (Å)
636	Pr (6334.7)
614	Pr (6191.0; 6068.9) Sm (6149.1)
586	Sm (5864.3) Dy (5861.6; 5850.5)
574	Sm (5760.1) Dy (5754.3; 5733.3)
560	Pr (5570.2)
545	?
523	?
520	Pr (5174.0)
512	?
494	Pr (4928.5)
483	Pr (4865.5; 4857.9)
460	Nd (4591.0)

Alle bisher erwähnten Calcite fluoreszieren weisslich. Rötlich orange fluoreszierende Calcite, z.B. weisse Kristallmasse aus Kiwada in Yamaguchi Präfektur (Stufe Nr. 44) und blass rötlich weisse Kristalle aus Ikuno in Hiogo Präfektur (Stufe Nr. 26) zersprangen während des Erhitzens; sie behielten

(6) Sven Fagerberg, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*, Ser. IV. Vol. 7. No. 6 (1931).

die gleiche Fluoreszenzfarbe bei und zeigten keine Verstärkung der Fluoreszenzintensität. Auch fand man an nichtfluoreszierenden Calciten—z.B. farblose Spaltstücke aus Futagoyama in Saitama Präfektur (Stufe Nr. 21), blass bläulich weisse Kristallmasse aus Samekawa in Fukushima Präfektur (Stufe Nr. 67), weisse rhomboedrische Kristalle mit braun gefleckten Oberflächen aus Gansei in Korea (Stufe Nr. 23) und farblose Spaltstücke aus Mandschurei (Stufe Nr. 47)—nach Erhitzen keinen bedeutenden Effekt.

Aus der kurzen Darstellung ist folgendes hervorzuheben. Das Fluoreszenzspektrum des weisslich fluoreszierenden Calcits besteht aus breiten und schmalen Banden, im natürlichen Zustande decken sich die beiden. Durch vorausgegangene Erhitzung nehmen die Fluoreszenzbanden zuerst an Helligkeit zu, dann nach Anwendung noch höherer Temperatur ab, und unter geeigneten Bedingungen schwächen sich nur die breiten Fluoreszenzbanden relativ schnell, während die schmalen Banden hell und deutlich zurückbleiben. In Tabelle 2 sind solche schmalen Fluoreszenzbanden angegeben.

Tabelle 2. Relativ schmale Fluoreszenzbanden nach Erhitzen.

(Hier sind kürzwelligere Banden als etwa 530 $m\mu$ angegeben)

Fundort	Maximale Lage der Banden ($m\mu$)					
Futagoyama	524			480	453	447
„	532		497	490		
„	531		493			
Ashio	528		496		461	
„	528		501			
Saigo	533	525		492		
Arakawa	530	520	512	494	483	460
„	525				458	436

Im allgemeinen sind die Fluoreszenzbanden im kurzwelligen Gebiete mehr temperaturempfindlich als die im langwelligen und das vorausgegangene Erhitzen macht manchmal die schmalen linienartigen Banden, die von den breiten Banden verborgen sind, sichtbar.

Dies ist nicht der Fall bei den Calciten, welche entweder rötlich orange oder gar nicht fluoreszieren.

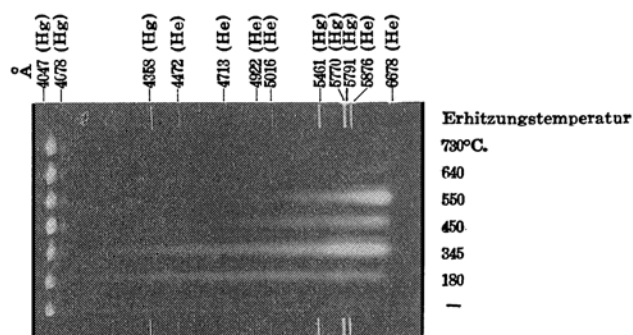


Abb. 1. Änderung des Fluoreszenzspektrums durch vorheriges Erhitzen.
Fundort: Futagoyama. Expositionsdauer: 20 Minuten.

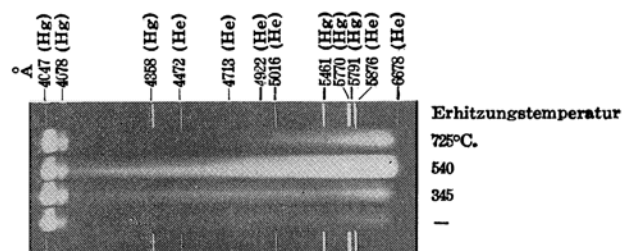


Abb. 3. Änderung des Fluoreszenzspektrums durch vorheriges Erhitzen.
Fundort: Mizusawa. Expositionsdauer: 40 Minuten.

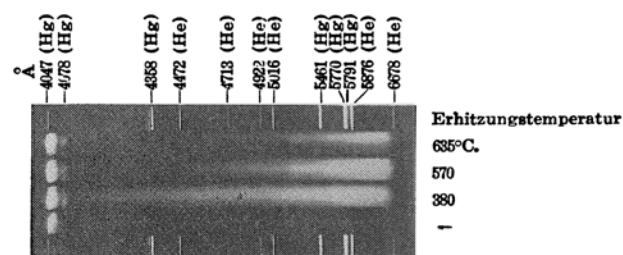


Abb. 5. Änderung des Fluoreszenzspektrums durch vorheriges Erhitzen.
Fundort: Ashio (Stufe Nr. 12). Expositionsdauer: 20 Minuten.

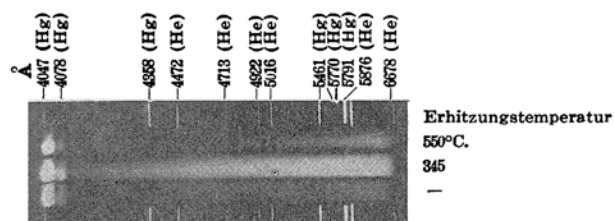


Abb. 7. Änderung des Fluoreszenzspektrums durch vorheriges Erhitzen.
Fundort: Saigo. Expositionsdauer: 20 Minuten.

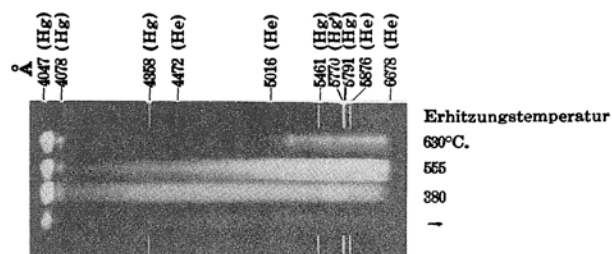


Abb. 9. Änderung des Fluoreszenzspektrums durch vorheriges Erhitzen.
Fundort: Arakawa. Expositionsdauer: 10 Minuten.

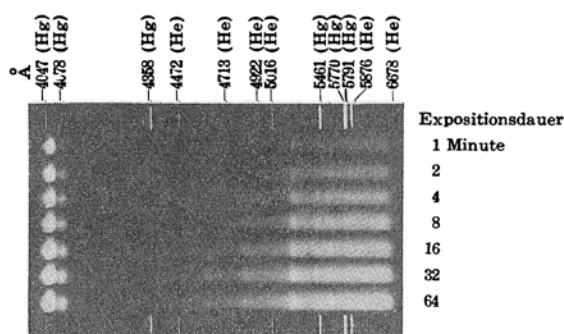


Abb. 11. Nach Erhitzen auftretende schmale Fluoreszenzbanden.
Fundort: Arakawa. Temperatur vorheriger Erhitzung: 630°C.

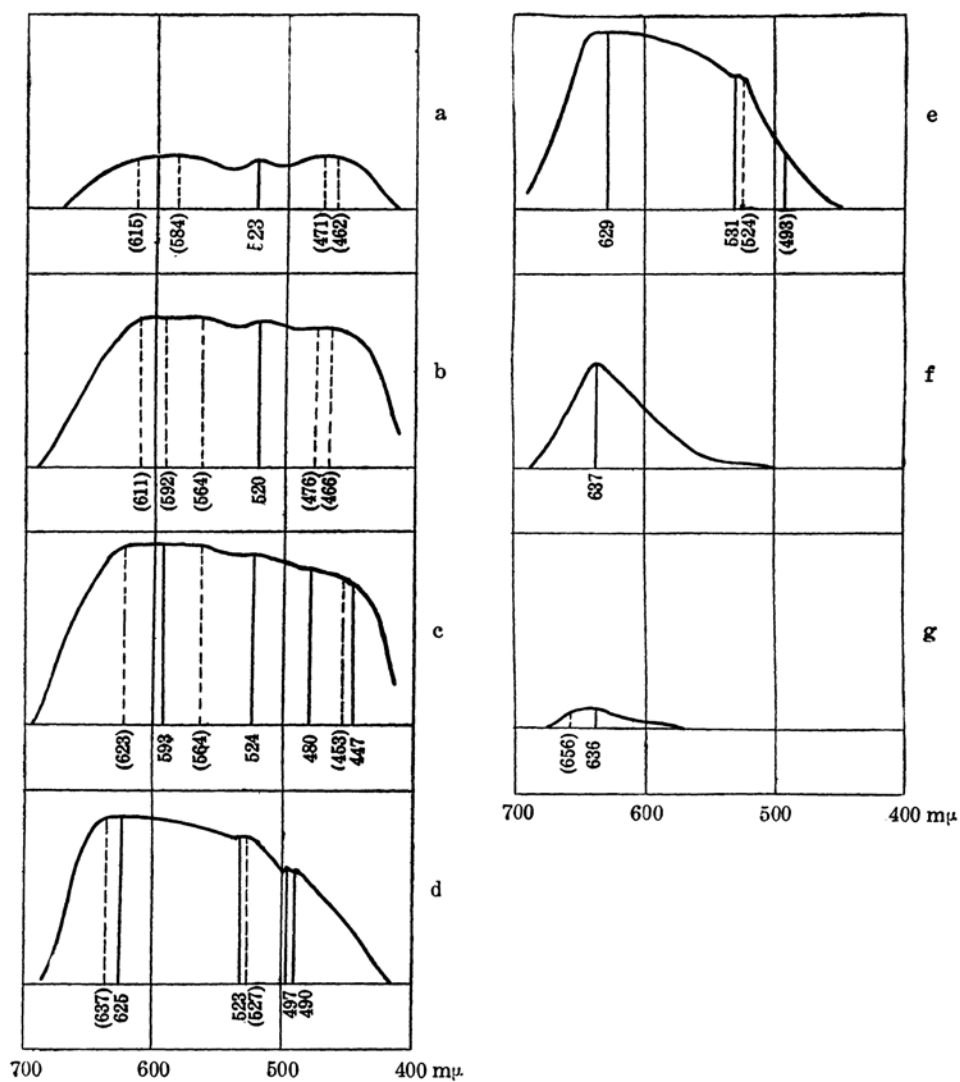


Abb. 2. Schematische Darstellung der Mikrophotometerkurve vom Fluoreszenzspektrum des Calcits aus Futagoyama.

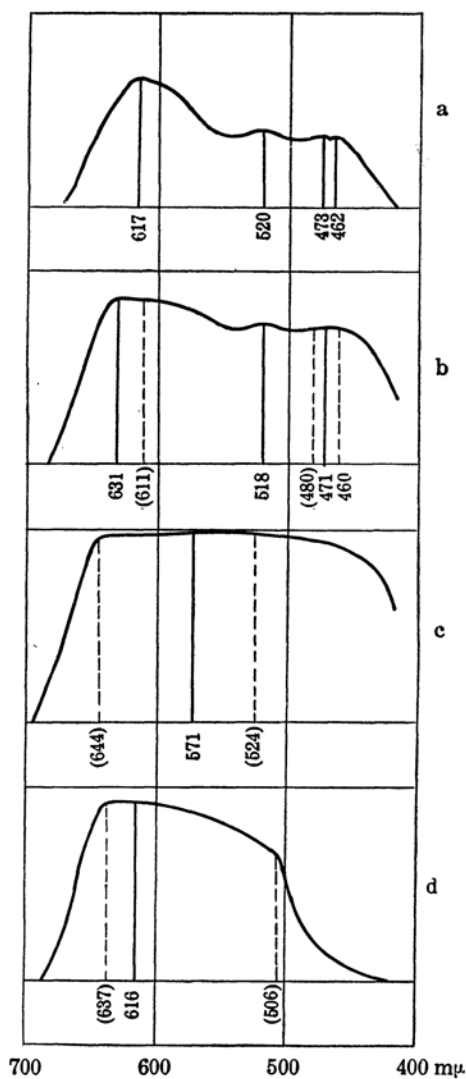


Abb. 4. Schematische Darstellung der Mikrophotometerkurve vom Fluoreszenzspektrum des Calcits aus Mizusawa.

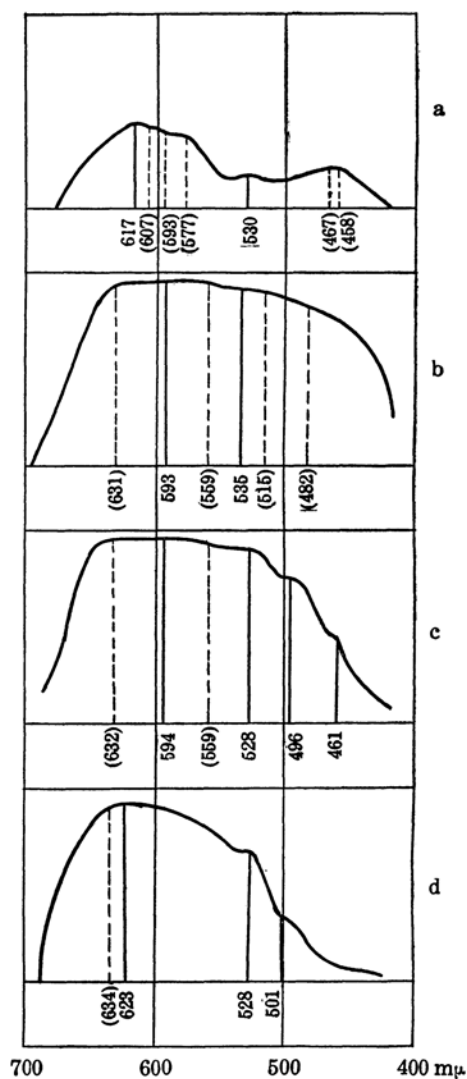


Abb. 6. Schematische Darstellung der Mikrophotometerkurve vom Fluoreszenzspektrum des Calcits aus Ashio.

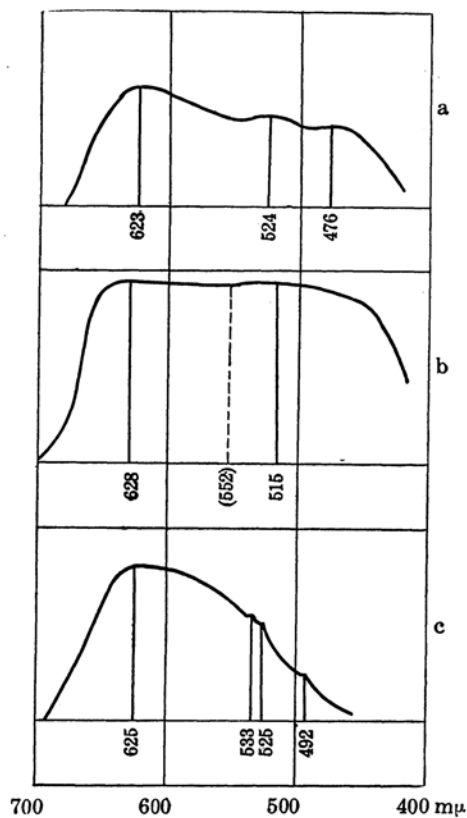


Abb. 8. Schematische Darstellung
der Mikrophotometerkurve vom
Fluoreszenzspektrum des
Calcits aus Saigo.

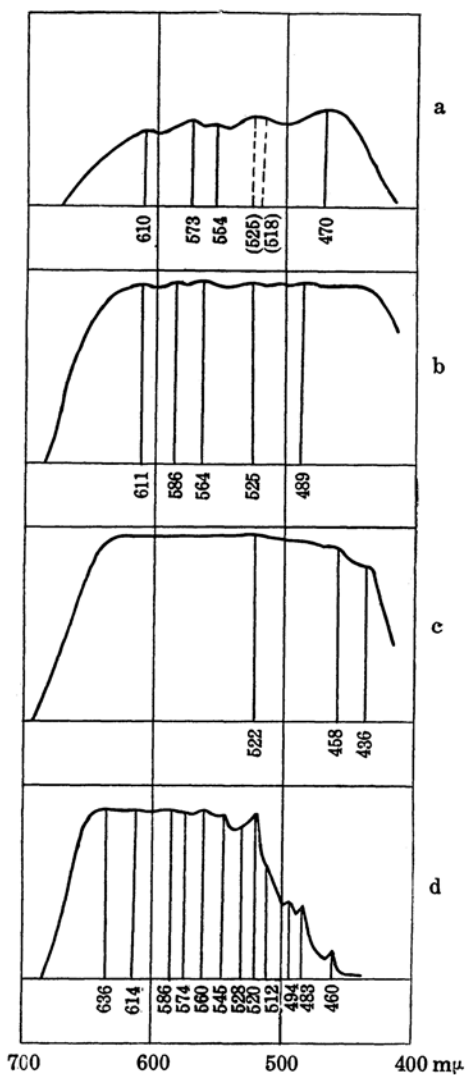


Abb. 10. Schematische Darstellung
der Mikrophotometerkurve vom
Fluoreszenzspektrum des
Calcits aus Arakawa.

Zusammenfassung.

(1) Veränderungen der Fluoreszenz unter ultravioletten Strahlen durch vorherige Erhitzung wurden an einer Gruppe von japanischen Calciten spektrographisch näher untersucht.

(2) Zur Untersuchung kamen: blass gelbe Spaltstücke sowie farblose aus Futagoyama, Saitama Präf., blass blaue Kristallstücke aus Mizusawa, Iwate Präf., blass weingelbe Kristallstücke aus Ashio, Tochigi Präf., blass gelbe Kristalle aus Saigo, Shimane Präf., blass gelbe hexagonalsäulige Kristalle aus Arakawa, Akita Präf., weisse Kristallmasse aus Kiwada, Yamaguchi Präf., blass rötlich weisse Kristalle aus Ikuno, Hiogo Präf., blass bläulich weisse Kristallmasse aus Samekawa, Fukushima Präf., weisse rhomboedrische Kristalle mit braun gefleckter Oberfläche aus Gansei, Korea und farblose Spaltstücke aus Mandschurei.

(3) Die Fluoreszenz-Farbe und -Helligkeit der im natürlichen Zustande weisslich fluoreszierenden Calcite zeigte stets starke Abhängigkeit von vorheriger Erhitzung, während die der eigentlich orange fluoreszierenden sowie der nichtfluoreszierenden gegen vorherige Erhitzung unempfindlich blieben.

(4) Mit Erhöhung der Erhitzungstemperatur nahm die bei gewöhnlicher Temperatur und im ultravioletten Lichte beobachtete Helligkeit der Fluoreszenz natürlich weisslich fluoreszierender Calcite zunächst zu, zeigte ein Maximum, um dann wieder abzunehmen. Der Grad der Erwärmung, welcher die maximale Fluoreszenzhelligkeit hervorbringt, ist für einzelne Kristalle verschieden.

(5) Weisslich fluoreszierende Calcite besaßen zuweilen nach mässigem Erhitzen die beachtenswerte Eigenschaft, eine Anzahl von schmalen Fluoreszenzbanden aufzuweisen, die sonst von den breiten verwaschenen Banden ganz verborgen wurden.

(6) Bei der Stufe aus Arakawa konnte man solche schmalen Fluoreszenzbanden auf die seltenen Erden zurückführen, derer Gegenwart nach der Röntgenemissionsmethode festgestellt wurde.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Dr. S. Iimori für sein reges Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken.

*Forschungsanstalt für Physik und Chemie,
Tokio.*
