

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Färbung und Fluoreszenz des Wulfenits im Zusammenhang mit dem Gehalt an Chrom und andern Spurenelementen

Das Farbproblem des Wulfenits wurde im bisherigen Schrifttum¹ wiederholt erörtert, ohne daß darüber ein eindeutiges Ergebnis erzielt werden konnte. Chrom wurde zwar von einigen Forschern in Wulfeniten festgestellt, ein exakter Beweis für den färbenden Einfluß dieses Elements konnte aber bisher nicht erbracht werden. Um diese Frage zu klären, wurden sowohl spektralanalytische und optisch-chemische Untersuchungen als auch synthetische Versuche unternommen.

Herr Prof. Dr. A. GATTERER (Specola Vaticana in Rom) hatte die große Freundlichkeit, einen Teil der spektralanalytischen Untersuchungen durchzuführen. Er arbeitete dabei mit spektralreinen Kohlen im Gleichstrombogen und verwendete einen Zeiß-3-Prismen-Spektrographen, während wir einen Q 24-Zeiß-Spektrographen im

Tabelle I

Nr.	Fundort	Habitus	Farbe	Gehalt an Cr in %		Gehalt an V in %
				spektrogr.	kolorim.	
1	Bleiberg Kärnten	langsäul. spindelig	farblos	(S) <0,0001		
2	Bleiberg Kärnten	dünntaf. blättrig	grünlich	(S) 0,001- 0,0001		
3	Mieß Jugoslaw.	dicktaf.- pyramid.	grünelb- orange	(G) 0,002	(S) 0,003	(G) 0,2
4	Bleiberg Kärnten	tafelig	hellgelb	(G) 0,003		(G) 0,08
5	Bleiberg Kärnten	tafelig	gelb		(S) 0,006	
6	Mieß Jugoslaw.	pyramid.	gelb- braun	(G) 0,01	(S) 0,01	(G) 0,02
7	Quartette- Mine, Ariz.	tafelig	orangerot	(G) 0,02		(G) <0,01
8	Red-Cloud- Mine, Ariz.	tafelig	rot	(G) 0,02		(G) <0,001
9	Red-Cloud- Mine, Ariz.	tafelig	rot	(G) 0,03	(S) 0,025	(G) <0,001
10	Nassereith Dirsttritt (Nordtirol)	nadelig	orangerot	(S) 0,05		(S) 0,5-1,0
11	Wheatly- Mine, Penn- sylvania	pyramid.	rotbraun	(S) >0,1	(X) 0,26	(X) 0,72

Zeichen: (G) Spektralanalyse nach GATTERER, (S) Spektral- und kolorimetrische Analysen nach SCHROLL, (X) Analyse nach P. SMITH (Amer. J. Sci. 20, 245 (1855)).

¹ Siehe die ausführlichen Zusammenstellungen in HINTZES *Handbuch der Mineralogie* und C. DOELTERS *Handbuch der Mineralchemie*. Siehe außerdem die Arbeit von G. CAROBBI, *Ricerche chimiche spettrografiche sulla crocoite di Tasmania e sulle wulfenite di Bleiberg*, Ann. Chimica appl. 18, Fasc. 11 (1928). CAROBBI findet eine Reihe von seltenen Erden und einen beträchtlichen Chromgehalt (0,47%) Cr_2O_3 in gelben Wulfenitkristallen von Bleiberg, der nach den spektrographischen Untersuchungen zu hoch erscheint. Vgl. auch die abweichenden Chrombestimmungen von F. HEGEMANN, Heidelberger Beitr. z. Min. u. Petr. 1, 690 (1949).

Wiener gerichtsmedizinischen Institut benützten und im mechanischen Abreibbogen auf Kupferelektroden die Wulfenitproben aufnahmen. Die Bestimmungen von A. GATTERER wurden halbquantitativ durchgeführt (kleinste Gehalte -50% unsicher). Unsere Werte wurden größenordnungsmäßig geschätzt.

Die Resultate dieser Untersuchungen und ergänzender kolorimetrischer Messungen (das Chrom wurde nach oxydativem Aufschluß der Proben im Filtrat als Chromat bestimmt) sind in der Tabelle I übersichtlich zusammengestellt.

Auch bei rötlichen Vanadiniten (Apache-Mine, Globe, Ariz.) wurde Chrom spektrographisch nachgewiesen (E. SCHROLL).

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Chromgehalt im wesentlichen mit der Färbung parallel läuft, während ein Gleiches für den Vanadингehalt nicht gilt. Auch der Pleochroismus und die Lichtbrechung der Wulfenite scheinen im Zusammenhang mit dem Chromgehalt zu stehen. Eine gewisse Abweichung zeigt der schön rot gefärbte Wulfenit von Arizona, der die satteste Farbe aufweist, obwohl sein Chromgehalt nicht den höchsten Wert erreicht. Dieses Vorkommen besitzt allerdings einen Gehalt an Neodym und Praseodym, den wir nur auf einfachste Weise mit einem Spektroskop (Schmidt & Haensch, Berlin) mit Hilfe schmalster, scharfer Absorptionsbanden bei 594, 575 und 583 m μ (583 > 594 > 575)¹ bestimmen konnten. Es ist darum möglich, daß diese seltenen Erden die Färbung des Wulfenits von Arizona geringfügig beeinflussen². Bei andern Wulfeniten waren seltene Erden auf diese Weise nicht feststellbar. Einen wesentlichen Hinweis auf das Chrom als färbende Ursache gibt die Feststellung, daß der farblose Wulfenit von Bleiberg nur geringste Spuren von Chrom enthält.

Schmelze: aus PbCl_2 , Na_2MoO_4 mit NaCl als Schmelzmittel und Zusatz von K_2CrO_4

Nr.	% Cr bezogen auf Gesamtgewicht der Schmelze	Farbe des Schmelzkerns
1	0	weißlich bis schwach gelblich
2	0,02	orangegelb
3	0,04	orangegelb
4	0,15	rötlich orange
5	0,31	rötlich orange
6	0,60	rotorange
7	1,45	rot
8	4,00	rot

¹ Eine Zuordnung zu Praseodym und Neodym ist nach den genauen Messungen von W. PRANDTL und K. SCHEINER möglich: *Über die Absorptionsspektren der seltenen Erden*, Z. anorg. und allg. Chem. 220, 107 (1934). Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß Linienverschiebungen bei verschiedenem Grundmaterial eintreten können. Auch die folgende quantitative Schätzung von Nd + Pr ist nur ungenau.

² Vgl. dazu F.ZAMBONINI, Über die Mischkristalle, welche die Verbindungen des Kalziums, Strontiums, Bariums und Bleis mit jenen der seltenen Erden bilden. Z. f. Krist. 58, 226 (1923).

Ergänzende synthetische Versuche, die nach Angaben von H. SCHULTZE¹ durchgeführt wurden, wobei Mischungen von Natriummolybdat und Bleichlorid unter Zusatz von Natriumchlorid als Schmelzmittel (30% des Gesamtgewichts) und Kaliumchromat als Beimengung geschmolzen wurden, ergaben ebenfalls eine Abhängigkeit der Färbung vom Chromgehalt, wie folgende Zusammenstellung zeigt (Tab. II).

Erhalten wurden neben Natriumchlorid (in dendritischer Form) nadelige pyramidale Wulfenitkristalle von zepterartigem Aufbau mit parallel gestellten Subindividuen (s. Abb.: Wulfenitkristall mit 1,45% Cr, bezogen auf die Gesamtschmelze).

Ähnlich wie bei Edelstein- und Glassynthesen mit färbenden Metallzusätzen muß im Vergleich zu den Spurengehalten bei natürlichen Mineralien mehr Chrom den Wulfenitsynthesen zugesetzt werden, um die gleiche Färbung wie bei den natürlichen Wulfeniten zu erzielen.



24×

Es wurde ein Didympräparat (als Didym-Ammoniumsulfat) in abgestufter Menge der Schmelze beigegeben. So konnte auf Grund des Intensitätsvergleiches der Absorptionsbanden der Gehalt an Praseodym plus Neodym im Wulfenit von Arizona größtenteils festgestellt werden. Bei einem Eichpräparat von etwas kleinerem Gehalt als 0,1% Didym waren die Absorptionsbanden ungefähr gleich intensiv wie im natürlichen Wulfenit.

Ferner wurde die Fluoreszenz im filtrierten UV-Licht einer Quarzquecksilberlampe an Wulfeniten beobachtet. Bei normaler Temperatur im unbehandelten Zustand war nur eine geringfügige Fluoreszenz in gelblichen bis rötlichen Farbtönen feststellbar. Nach dem Glühen tritt hingegen eine deutliche Fluoreszenz in Erscheinung, wie sie für verschiedene untersuchte Wulfenitvorkommen in der Tabelle III verzeichnet ist.

Ein Zusammenhang von Färbung, Chromgehalt und Fluoreszenz ist unverkennbar; das Optimum für die Fluoreszenz liegt aber bei wesentlich geringeren Chromgehalten.

Das Fluoresenzspektrum der vorliegenden Wulfenite ließ keinerlei Struktur erkennen, wie sie beim isomorphen Einbau von dreiwertigen Chrom in verschiedenem Grundmaterial in Erscheinung tritt².

¹ H. SCHULTZE, Liebigs Ann. 126, 52 (1864): PbMoO_4 bildet mit dem monoklinen PbCrO_4 zwei Reihen von Mischkristallen: Monoklin mit 0 bis 27% PbMoO_4 und tetragonale mit 58 bis 100% PbMoO_4 .

² O. DEUTSCHBEIN, Ann. Phys. 20, 828 (1934).

Tabelle III

Fundort	Farbe der Probe	Fluoreszenzfarbe der geglühten Probe	Probe Nr.
Bleiberg	farblos	hellgrünlichgelb	1
Bleiberg	hellgelb	hellgelb	4
Mieß	orangegegelb	orangegegelb	
Dirstentritt	orangegegelb	rötlichgelb	10
Pennsylvanien	ziegelrot	dunkelbraunlich	11
Arizona	rot	dunkelorange	9

Eine bei tiefen Temperaturen (Abkühlung mit flüssiger Luft) auffallend hellgrüne Fluoreszenz im filtrierten UV-Licht konnte unabhängig vom Chromgehalt bei allen Wulfenitproben, auch bei den synthetischen beobachtet werden. Diese Fluoreszenz wurde von F. KRÖGER¹ beim System Kalziummolybdat-Bleimolybdat eingehend untersucht und ist offenbar dem reinen Bleimolybdat eigentümlich.

In welcher Wertigkeit das Chrom in das Kristallgitter eintritt und in welcher Koordination es gegenüber den Sauerstoffatomen eingebaut ist, kann durch unsere bisherigen Versuche nicht eindeutig ermittelt werden. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß es als sechswertiges Chrom (als Chromat) das sechswertige Molybdän vertritt².

Eine eindeutige Klärung könnte nur auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen des Systems Bleimolybdat-Bleichromat³ erfolgen, wobei besonderer Wert auf die Ermittlung der Koordination von Molybdän und Chrom zum Sauerstoff zu legen wäre. Untersuchungen dieser Art sollen zu einem späteren Zeitpunkt unternommen werden.

Der Direktion der Bleiberger Bergwerks Union, Herrn Dir. Dr. UCHANN sowie Herrn Dir. Dipl.-Ing. ANTON STEINER sind wir für ihr Entgegenkommen und für die Überlassung der Wulfenitproben, ebenso wie Herrn Dr. LUDWIG KOSTELKA, zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. ALOIS GATTERER danken wir verbindlichst für seine spektrographischen Bestimmungen, Herrn Prof. Dr. SCHWARZACHER und Herrn Dozent Dr. FR. X. MAYER für die Überlassung des Spektrographen im Wiener gerichtsmedizinischen Institut, Herrn Prof. Dr. CL. FRONDEL (Cambridge USA.) und Herrn Hofrat Dr. H. MICHEL sowie Herrn Dir. Dr. A. SCHIENER (Wiener naturhistorisches Museum) für verschiedene Wulfenitproben und Herrn Prof. Dr. F. MACHATSCHKI für wertvolle Ratschläge.

H. HABERLANDT und E. SCHROLL
Mineralogisches Institut der Universität Wien, den
31. Juli 1949.

Summary

The yellow and red coloration of wulfenites is caused by small traces of chromium. This is shown by spectrographical and colorimetric analyses. It is supposed that this element is present as chromate. Syntheses of wulfenite by means of adding chromium as chromate

¹ F. A. KRÖGER, *Luminescence of Solid Solutions of the System $\text{CaMoO}_4\text{-PbMoO}_4$ and of some other Systems*, Philips Res. Rep. 2, 183-189 (1947).

² Nach G. CAROBBI, *Proposte per un sistema cristallochimico degli ioni* (Accad. Sci., Lettere e Arti di Modena, 1947), käme auch eine Vertretung des zumeist anwesenden dreiwertigen Eisens durch dreiwertiges Chrom in Frage; dies erscheint uns jedoch unwahrscheinlich.

³ Siehe F. M. JÄGER und H. C. GERMS, Z. anorg. Chem. 119, 168 (1921). Die thermische Analyse durch Aufnahme von Erhitzungskurven ergibt, daß aus $\text{PbCrO}_4\text{-PbMoO}_4$ -Schmelzen Mischkristalle mit 0-48% PbCrO_4 kristallisieren.

supports this view. In red vanadinites of Arizona chromium is found too.

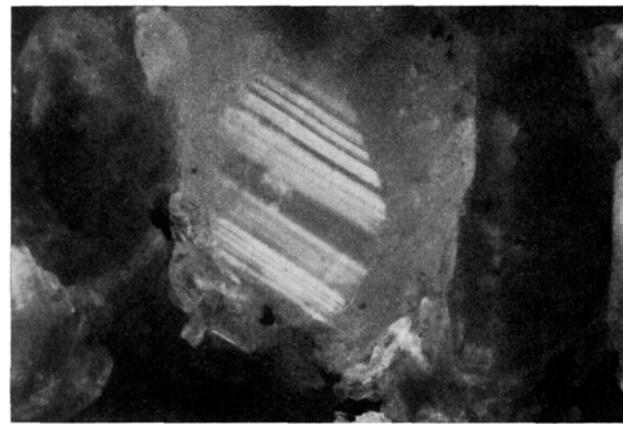
The contents of vanadium are also determined. A wulfenite of Arizona contains neodym and praseodym amounting in sum to about 0·1%.

The irradiation of filtered ultraviolet light generally shows no fluorescence in wulfenites at normal temperatures, but in the coldness of liquid air a bright yellow-green fluorescence is visible. If the wulfenites are heated to glowing, they fluorescence at normal temperatures. A connection seems to exist with the content of chromium.

Lumineszierende Anwachszenen in der Zinkblende von Bleiberg-Kreuth (Kärnten, Österreich)

Eine im filtrierten Ultraviolettlicht durchgeführte fluoreszenzmikroskopische Untersuchung von Erzschliffen mit Zinkblende, Bleiglanz, blauem Anhydrit, Kalkspat und Fluorit aus dem Antoni-Schacht in Kreuth bei Bleiberg ergab als überraschendes Resultat eine vielfarbige Lumineszenz in bestimmten Anwachszonen der kristallisierten, sehr hellgelb gefärbten Zinkblende. Benutzt wurde eine große UV-Lux-Apparatur der optischen Werke C. Reichert in Wien. Im Auflicht leuchten besonders bei stärkerer Vergrößerung (225×) einzelne bandartige Zonen in dunkelroter, orangebrauner, gelber, blauer und violetter sowie weißlicher Farbe auf, so daß ein auffallend buntes Bild entsteht.

Die Leuchtzonen verlaufen parallel zu den Kristallflächen des positiven und negativen Tetraeders (111) der Zinkblende und zeigen sehr häufig eine rhythmische Wiederholung innerhalb der betreffenden Anwachspyramiden (s. Abb.). In bestimmten Schnittlagen, und



75 X

zwar senkrecht zur dreizähligen Achse, lassen sich deutlich blaue und gelbe Zonen in aneinandergrenzenden Anwachspyramiden (+ und - Tetr.) unterscheiden, die sich abwechselnd zu einer sechseckigen Figur ergänzen. Messungen mit einem Mikrometerokular ergaben eine durchschnittliche Breite der leuchtenden Streifen von $1/1000$ – $1/100$ mm und dunkle Zwischenräume von $1/1000$ – $1/10$ mm. Letztere folgen zum Teil regelmäßig oder in größeren Abständen aufeinander. Neben diesen Leuchtzonen kommen gewöhnlich gelb, selten blau lumineszierende Zwillingsslamellen vor.

Die zonarlumineszierenden Zinkblendekörper sind besonders an der Grenze von Bleiglanzkristallen (111) entwickelt, mit denen sie z. T. orientiert verwachsen sind. Andere Körper von idiomorpher Gestalt leuchten einheitlich in einer der beiden erwähnten Farben auf.

Makroskopisch gesehen bilden gleichartig fluoreszierende Körper häufig Bänder, manchmal in Girlandenform, deren wechselnde Aufeinanderfolge sich aus einer rekristallisierten Schalenblendestruktur ableiten läßt. Ähnliche Erscheinungen treten auch bei Zinkblenden anderer Fundstellen in Bleiberg und in verwandten Lagerstätten, wie Raibl (Italien) und Mies-Schwarzenbach (Jugoslawien) auf.

Die gelb fluoreszierenden Partien leuchten länger nach (phosphoreszieren) als die blauen. Versuche in einem Kathodenstrahlrohr mit Hochfrequenzanregung ergeben bei den im UV-Licht rötlich erscheinenden Blenden ein kurzdauerndes, fleischfarbenes Leuchten. Die orange fluoreszierenden zeigen ein grünes, die hellblauen ein bläulichweißes Leuchten. Das Nachleuchten kann durch Erhitzen der Zinkblendeproben über 300° C wesentlich verstärkt werden. Dabei schlägt die Leuchtfarbe der Fluoreszenz und die der Phosphoreszenz bei Erregung durch UV-Licht in ein intensives Gelbgrün um. Die Kathodolumineszenz der erhitzten Proben ist dunkelgrün ohne merkliches Nachleuchten.

Von natürlichen lumineszierenden Zinkblenden wurden bisher nur eine phosphoreszierende Zinkblende aus Franklin Furnace¹ und eine orangegelb leuchtende Blende aus Tsumeb (Südwestafrika) von N. RIEHL² angegeben. Außerdem wurden orangegelb lumineszierende Wurtzitkristalle (hexagonale Modifikation von ZnS) aus Kirka bei Dedeagatsch (Thrazien) von P. RAMDOHR³ beschrieben.

Die von uns untersuchte Zinkblende aus Kreuth weist eine besonders abwechslungsreiche Mannigfaltigkeit von Lumineszenzfärbungen auf, wie sie bisher nur bei synthetischen Zinksulfiden mit Zusätzen von Kupfer, Silber, Mangan und Eisen⁴ erzielt wurden. Zur Klärung der Frage, ob bei der uns vorliegenden natürlichen Blende die gleichen Metalle aktivieren, wurden spektralanalytische Untersuchungen⁵ zur Bestimmung des Gehalts an Spurenelementen, ergänzt durch synthetische Versuche, durchgeführt.

Es wurden die einzelnen in bestimmter Farbe lumineszierenden Körper und Partien nach Möglichkeit isoliert und im mechanischen Abreibbogen bei einer Stromstärke von 3,5 A und einer Spannung von 120 V mit einem Quarzspektrograph (Q-24) der Firma Zeiß analysiert. In allen Proben wurde bei Gegenwart von Cadmium in der Größenordnung von 0,1–1% ein sehr kleiner Gehalt an Silber (10^4 %) und in den rötlich und gelb fluoreszierenden Partien außerdem auch Eisen und Mangan festgestellt. Die auf Kupferelektroden ver-

¹ CHR. PALACHE, *The phosphorescence and fluorescence of Franklin minerals*, Amer. Mineralog. 13, 330 (1928).

² N. RIEHL, *Untersuchungen an natürlichen lumineszierender Zinkblende von Tsumeb*. Fundamenta Radiologica 4, 3 (1939).

³ P. RAMDOHR und C. v. WEBSKY, *Wurtzitkristalle und Zwillinge*. N. Jb. f. Mineral. Monatsh. Abt. A. 65 (1943).

⁴ N. RIEHL: *Aufbau und Wirkungsweise leuchtfähiger Zinksulfide und anderer Luminophore*. Annal. d. Phys. 5. Folge 29, 636 (1937). — F. A. KROEGER, *Some Aspects of the Luminescence of Solids*. (Amsterdam Elsevier, Publishers, 1948). — W. H. BYLER, *Emission Spectra of some Zinc-Sulfide and Zinc-Cadmium-Sulfide Phosphors*. J. Opt. of America 37, 920 (1947).

⁵ Wir verdanken die Arbeitsmöglichkeit mit einem Quarzspektrographen der Gastfreundschaft von Herrn Prof. SCHWARZACHER und Dozent Dr. FR. X. MAYER.