

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

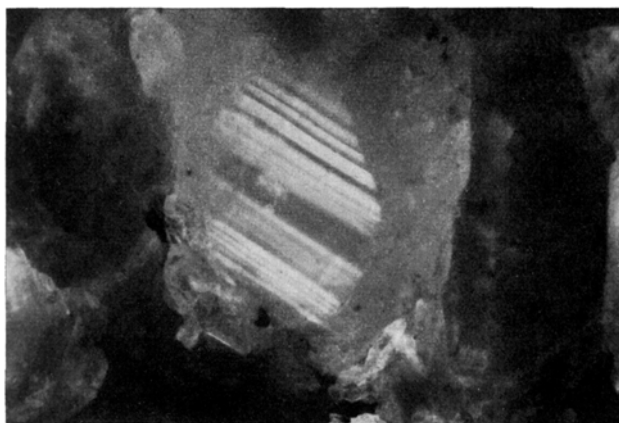
The contents of vanadium are also determined. A wulfenite of Arizona contains neodym and praseodym amounting in sum to about 0.1 %.

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

Eine im filtrierten Ultraviolettlicht durchgeführte fluoreszenzmikroskopische Untersuchung von Erzanschliffen 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. Benützt wurde eine große UV-Lux-Apparatur der optischen Werke C. Reichert in Wien. Im Auflicht leuchten besonders bei stärkerer Vergrößerung ($225\times$) 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 \times

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 Zwillinglamellen vor.

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

Makroskopisch gesehen bilden gleichartig fluoreszierende Körner 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-Schwarzbach (Jugoslawien) auf.

Die gelb fluoreszierenden Partien leuchten länger nach (phosphoreszieren) als die blauen. Versuche in einem Kathodenstrahlrohr mit Hochfrequenzanregung ergaben 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 Lumineszenzfarben 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 Körner 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 Kadmium 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 natürlicher 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.

dampften Proben, konnten natürlich nicht auf Kupfer geprüft werden, doch ist dessen Anwesenheit in der für die Aktivierung erforderlichen Menge sehr wahrscheinlich¹. Diese Ergebnisse sowie der Vergleich mit den vorliegenden zahlreichen synthetischen Versuchen weisen darauf hin, daß für die blaue Lumineszenz eine spurenhafte Beimengung von Silber, für die gelbe und rötliche eine solche von Mangan und Eisen wirksam sein dürfte, während die nach dem Erhitzen besonders in Erscheinung tretende grüne Phosphoreszenz wahrscheinlich durch Kupfer bewirkt ist, wie dies synthetische Versuche zeigen.

Die räumliche Verteilung der eingelagerten Aktivatoren in Form von Metallspuren in den verschiedenen Anwachszonen der Zinkblendekristalle ist von großem Interesse. Analoge Erscheinungen wurden bei Bleiglanzkristallen in bezug auf die Verteilung von Silber von CL. FRONDEL und W. H. NEWHOUSE² und bei Fluoritwürfeln in bezug auf die Verteilung der radioaktiven Einlagerungen und der seltenen Erden von H. HABERLANDT und A. SCHIENER³ beschrieben. Dabei wurden beim Bleiglanz in den Anwachszonen parallel zu (111) im allgemeinen eine Silberanreicherung beobachtet und offenbar werden auch beim Fluorit bestimmte seltene Erden in bestimmten Anwachszonen angereichert.

Zur Ergänzung der spektralanalytischen Untersuchungen haben wir synthetische Versuche unternommen. Aus analysenreinem Zinksulfat wurde in schwach essigsaurer Lösung Zinksulfid durch gereinigten Schwefelwasserstoff gefällt und mit einem Zusatz von Mangan (als Mangansulfatmonohydrat) in verschiedener Konzentration in einer SO₂-Dampf-Atmosphäre im elektrischen Ofen geglüht. Es konnte eine orangegelbe Lumineszenz analog dem Leuchten der natürlichen Zinkblende bereits bei einem Gehalt von 0,01 % Mn erzielt werden. Dies steht in gewisser Übereinstimmung mit unseren spektrographischen Befunden. Ein Zusatz von 0,001 % Mn erwies sich nicht mehr als aktivierend⁴.

Voraussetzung für das Auftreten dieser auffälligen hellen und farbenprächtigen Lumineszenzerscheinungen im Zinksulfid ist der weitgehende Reinheitsgrad des Grundmaterials und das Fehlen bzw. weitgehende Zurücktreten von Eisen, Nickel und Kobalt⁵. Diese Bedingungen sind bei natürlichen Zinkblendevorkommen selten erfüllt. Gerade in Bleiberg-Kreuth tritt nun eine Zinkblende von sehr hohem Reinheitsgrad auf. Dies hängt mit der geochemischen Stellung der Lagerstätte zusammen, die in einem sehr reinen Wettersteinkalk gelegen ist. Es ist weiterhin geplant, diese Zusammenhänge, ganz besonders das gesetzmäßige Auftreten von Spurenelementen in Zinkblenden aus verschiedenen Lager-

stätten unter dem Gesichtspunkt ihrer Entstehung und geochemischen Stellung spektrographisch zu untersuchen. Für die Zinkblendeproben danken wir der Bleiberg-Bergwerks-Union.

H. HABERLANDT und E. SCHROLL

Mineralogisches Institut der Universität Wien, den 31. Juli 1949.

Summary

In Bleiberg-Kreuth (Carinthia, Austria) luminescent sphalerites were found. They show in the filtered ultra-violet, beside the familiar yellow luminescence, also red, blue, green, and violet colours. As demonstrated by experiments, the luminescence of natural zinc-sulfide is caused by activators, such as Cu, Ag, Mn, and Fe, in trace quantities. The same elements were identified in the luminescent sphalerites of Kreuth by spectrographical investigations. The activating minor elements are arranged periodically in planes parallel (111) orientated by the tetrahedral faces.

Etude de l'induction primaire chez les amphibiens

Propriétés de l'organisateur formolé

Ont sait depuis 1932¹ que la lèvre blastoporale tuée par des procédés fort variés (chaleur, congélation, dessiccation, traitement à l'alcool) conserve ses propriétés inductrices. C'est à HOLTFRETER² que revient le mérite d'avoir étudié le premier systématiquement les propriétés de la substance active dans ces organisateurs tués. De ses conclusions nous tirons les faits suivants: le pouvoir inducteur n'est pas altéré par l'ébullition pendant une heure, ainsi que par l'action de divers solvants des lipides (alcool, acétone, xylol, éther) ou acides dilués (chlorhydrique, acétique) agissant pendant vingt heures. Cependant, un chauffage prolongé (100° pendant 1 heure 30, ou 185° pendant 1 heure) le fait disparaître complètement.

Il nous a paru utile d'étudier l'action du formol sur le pouvoir inducteur de l'organisateur et nous donnons ici les premiers résultats obtenus en greffant des organisateurs préalablement traités par cette substance. La lèvre blastoporale d'une jeune gastrula de *Triton alpestris* est prélevée et laissée cicatriser dans du liquide de HOLTFRETER pendant une demie-heure. Le fragment est ensuite fixé pendant 2 heures à la température du laboratoire, dans le fixateur au formol salé (1 partie de formol commercial à 40 % pour 9 parties d'une solution de NaCl à 0,8 %) la concentration effective dans le fixateur ainsi préparé est donc approximativement de 4 %. Les organisateurs sont ensuite lavés soigneusement dans le liquide de HOLTFRETER. L'élimination du formol est poursuivie jusqu'à ce que la réaction des eaux de lavage résiduelles au réactif de SCHIFF soit négative. L'organisateur est ensuite greffé dans le blastocèle d'une jeune gastrula de même espèce que le donneur. Après cicatrization, les embryons sont transférés dans des cristallisoirs et fixés après 96 heures.

L'examen des embryons au cours de leur développement montre que le greffon est remarquablement toléré. Nous n'avons constaté qu'un seul cas d'élimination spontanée du greffon, au niveau du point d'insertion

¹ Es sind nur geringste Spuren Kupfer zur Aktivierung einer grünen Phosphoreszenz nötig, wie sie bei unserer Zinkblende nach Erhitzung auftritt.

² CL. FRONDEL und W. H. NEWHOUSE, *Spatial Distribution of minor elements in Single-Crystals*. Amer. Mineral. 27, 726 (1942).

³ H. HABERLANDT und A. SCHIENER, *Über Farbverteilungen beim Fluorit in ihrem Zusammenhang mit dem Kristallbau*. Z. Krist. 90, 193 (1935).

⁴ Vgl. dazu: F. A. KROEGER, *Luminescence of Solid Solutions in the Ternary System ZnS-CdS-MnS*. Physica 7, 92 (1940).

⁵ Es ist bemerkenswert, daß in der vorliegenden Blende Thallium und Germanium nur in geringsten Spuren spektralanalytisch festgestellt werden konnten, während der Durchschnittsgehalt dieser Elemente in den Zinkblenden von Bleiberg wesentlich höher liegt. Bleigehalte sind auch bei hellen Blenden deutlich nachweisbar und wahrscheinlich für die Lumineszenz von Bedeutung, da Blei als Aktivatormetall im ZnS nach einer neuen Arbeit von N. W. SMIT u. F. A. KROEGER (Journ. Opt. Soc. Amer. 39, 661 (1949)) eine Emission im Grün bzw. im Orange bewirkt.

¹ H. BAUTZMANN, J. HOLTFRETER, O. MANGOLD et H. SPEMANN, Naturwiss. 20, 349 (1932).

² J. HOLTFRETER, Arch. Entw. Mech. 123, 584 (1933).