

INTERPRETATION POLARISierter UV-VIS-ABSORPTIONSSPEKTREN VON Cr³⁺ IM CHLORIT UNTER ANNAHME EINES EFFEKTIVEN TRIGONALEN KRISTALLFELDES

ANDRUT, M.* & WILDNER, M.**

* GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam

** Institut für Mineralogie und Kristallographie Universität Wien - Geozentrum, Althanstr. 14, A-1090 Wien

Von Cr-haltigen Chloriten wurden bisher nur diffuse Reflexionsspektren von BISH (1977) und polarisierte temperaturabhängige Einkristallspektren unter Annahme einer O_h-Kristallfeldsymmetrie veröffentlicht (ANDRUT et al., 1995). Ziel der laufenden Untersuchungen ist die Klärung des Pleochroismus aufgrund eines effektiven lokalen Kristallfeldes des Cr³⁺-Koordinationspolyeders und dessen mögliche Abhängigkeit vom Chemismus.

Es wurden Chlorite aus dem Ural mit unterschiedlichen Chromgehalten von 1,0 bis 5,5 Gew.-% Cr₂O₃ untersucht. In diesen liegen n_x // ~a, n_y // b und n_z // ~c. Die chemische Zusammensetzung und Homogenität der Kristalle wurde mit der Mikrosonde bestimmt (Tab. 1). Es wurden im Bereich 40000 cm⁻¹ bis 10000 cm⁻¹ polarisierte Absorptionsspektren parallel n_x, n_y und ~n_z gemessen.

BROWN & BAILEY (1963) zeigten im Rahmen ihrer Strukturuntersuchungen an Kämmererit, daß Cr³⁺ eine mäßig verzerrte Oktaederposition der Brucit-Schicht (Mg,Al)₃(OH)₆ besetzt. Dieser Befund wird durch die polarisierten Spektren bestätigt. Alle Spektren sind durch zwei starke Absorptionsbanden im Bereich 18000 cm⁻¹ und 24500 cm⁻¹ charakterisiert, die sich von den spinierlaubten dd-Übergängen ⁴A_{2g} → ⁴A_{2g}(4F) und ⁴A_{2g} → ⁴A_{2g}(4F) des Cr³⁺-Ions in O_h-Symmetrie ableiten. Es zeigt sich, daß korrespondierende Übergänge nur in den Spektren parallel n_x und n_y, d.h. in der Plättchenebene (001), identisch hinsichtlich Lage und Intensität sind. In der Polarisationsrichtung senkrecht dazu, d.h. parallel n_z, werden sowohl andere Bandenlagen als auch -intensitäten gemessen (siehe Tab. 1). Diese Beobachtung deutet auf eine axiale Symmetrie des Kristallfeldes etwa parallel [001] hin, d.h. etwa parallel der (pseudo)-dreizähligen Achse der Brucitschicht-Oktaeder. Für die Interpretation der Absorptionsspektren wird daher eine trigonale Symmetrie C₃ des Kristallfeldes vorgeschlagen. Die Symmetrierniedrigung von O_h nach C₃ führt zu einer Aufspaltung der T-Terme in A und E-Niveaus. Aufgrund der C₃-Symmetrierauswahlregeln konnten die beobachteten Banden den Spalttermen zugeordnet werden. Mit Hilfe des Programms TETRIG (WILDNER, 1996) wurden der Kristallfeldparameter 10 Dq und Racah-Parameter B₃₅, sowie die Verzerrungsparameter D_τ und D_σ berechnet (Tab. 1).

Die Verzerrungsparameter zeigen an, daß ausschließlich die Geometrie der Ligan-
denanordnung nicht ausreicht, die Spektren zu erklären. Es besteht ein merklicher
Einfluß der nächsten Koordinationssphäre. Die trigonale Feldkomponente ist gering.
Die Änderung des Racah-Parameters B₃₅ deutet an, daß eine steigende Cr₂O₃-Kon-

zentration bei ansonst konstantem Pauschalchemismus nur den kovalenten Anteil an der Cr–O Bindung erhöht. Veränderungen von interatomaren Abständen und Potentialfeldern in der näheren Umgebung des Cr³⁺-Ions, z.B. durch gekoppelte Substitutionen Si+Mg = Al+Al, lassen sich spektroskopisch nachweisen.

Probe	Bilimbajetsk	Irkul	Katschkanar	Ufalejsk	Bisfersk
SiO ₂	35.51	27.00	34.70	33.60	33.19
Al ₂ O ₃	13.31	26.40	10.86	12.07	10.41
Cr ₂ O ₃	1.01	1.84	4.75	5.47	5.53
FeO	1.87	0.93	1.12	1.10	1.04
MgO	36.52	30.20	36.00	34.70	34.74
Summe	88.25	86.37	87.48	87.03	84.92
v1- n _x	18130	17590	18143	18147	18101
v1- n _y	18130	17537	18143	18133	18143
v1- n _z	18480	17318	18156	18058	18108
Mittelwert	18247	17482	18147	18113	18117
v2- n _x	25490	24555	25033	25019	25046
v2- n _y	25490	24594	25033	25035	25038
v2- n _z	25200	24385	24752	24745	24760
Mittelwert	25393	24511	24939	24933	24948
D _τ	39.1	29.8	43.8	43.7	43.6
D _σ	-309.7	104.0	-105.0	-41.1	-86.5
B ₃₅	708.4	702.6	665.6	669.2	670.7
Dq ^{trig}	1808.4	1737.2	1797.3	1794.2	1794.5
Dq ^{cub}	1823.6	1748.8	1814.3	1811.2	1811.5

Tabelle 1:
Chemische Zusammensetzung [Gew-%], Na₂O in Spuren; bestimmte Bandenlagen [cm⁻¹] und berechnete Kristallfeldparameter [cm⁻¹]; v₁ = ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}(⁴F) = ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}(⁴F), O_h-Symmetrie.

- ANDRUT, M., WILDNER, M., TARAN, M., LANGER, K., SCHULZ, R. (1995): Temperature dependent polarized single crystal spectra of kammererite. - Phys. Chem. Minerals, [im Druck].
- BISH, D.L. (1977): A spectroscopic and X-ray study of the coordination of Cr³⁺-ions in chlorites. - Amer. Mineral. **62**, 385–389.
- BROWN, B.E. & BAILEY, S.W. (1963): Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr chlorite. - Amer. Mineral. **48**, 42–61.
- WILDNER, M. (1996): TETRIG - a program for calculating spin-allowed energy levels of d², d³, d⁷, and d⁸ ions in tetragonal and trigonal crystal fields. - EMSMM'96, Kiev.