

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse vom 27. Juni 1969

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1969, Nr. 9

(Seite 165 bis 167)

Das korr. Mitglied J. Zemann übersendet eine kurze Mitteilung, und zwar:

„Ultraspektroskopische Untersuchungen über den OH-Gehalt von Rutil, Anatas und Brookit, sowie Cassiterit.“ Von A. Beran und J. Zemann. (Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien.)

Die chemischen Analysen der TiO_2 -Minerale Rutil, Anatas und Brookit zeigen in der Regel kleinere oder größere Eisengehalte, wobei Fe offenbar Ti in der Struktur ersetzt. Die Art des Valenzausgleiches ist vielfach unbekannt. Zur Klärung der Frage, ob dabei auch der Ersatz von Sauerstoff durch Hydroxylgruppen eine Rolle spielen kann, wurden Absorptionsmessungen im polarisierten Ultrarot vorgenommen. Als Material dienten Rutil von Modriach (Steiermark), sowie Anatas und Brookit aus alpinen Klüften. Röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen zeigten, daß alle drei Mineralarten einen größenordnungsmäßig gleichen und kleinen Gehalt an Eisenoxyd aufweisen.

Rutilplatten von 0,15 mm Dicke, welche die Richtung [001] enthalten, zeigen eine sehr stark pleochroitische Absorptionslinie bei $\lambda = 3,06 \pm 0,01 \mu$; die Absorption ist stark, wenn der elektrische Vektor senkrecht zu [001] schwingt. Nach sechstägigem Tempern bei 1000°C ist diese Absorptionsbande verschwunden, ohne daß die Kristallplatte eine Veränderung zeigt. Auch eine sechstägige Hydrothermalbehandlung mit einer Mischung von H_2O und D_2O bei 240°C bewirkt keine sichtbare Veränderung der Platte. Sie zeigt jedoch nachher neben dem (leicht verstärkten) Absorptionsmaximum bei $3,06 \mu$ ein weiteres bei

4,12 μ , was der üblichen Wellenlängenänderung beim Übergang von der OH- zur OD-Streckschwingung entspricht. Aus den Beobachtungen scheint es klar zu sein, daß die Linie von OH-Gruppen herrührt, die Sauerstoffatome in der Struktur ersetzen und deren Dipolrichtungen senkrecht zu den Ebenen der drei elektropositiven Nachbarn um jeden Sauerstoff liegen. Die Intensität der Linie entspricht einem analytischen H_2O -Gehalt von wenigen Zehntel Gew.-%. — Es sei erwähnt, daß in einer nach dem Verneuil-Verfahren hergestellten farblosen Birne von synthetischem Rutil ebenfalls OH-Gruppen gefunden wurden; ihre Konzentration ist allerdings um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als beim Rutil von Modriach.

Eine analoge UR-Untersuchung an einer gleich orientierten, blau durchsichtigen Anatas-Platte zeigte ebenfalls einen gegenüber Rutil von Modriach um eine Zehnerpotenz kleineren OH-Gehalt an ($\lambda = 3,01 \mu$). Der — natürlich nur schlecht zu beobachtende — Pleochroismus ist gleich orientiert wie bei Rutil; auch die Deutung kann wie dort erfolgen.

Für Brookit liegen zur Zeit erst vorläufige Ergebnisse vor. Eine Platte parallel zur tafeligen Entwicklung zeigt eine stark pleochroitische Bande bei 2,98 μ , deren Intensität einem analytischen H_2O -Gehalt von mehreren Zehntel bis etwa 1 Gew.-% entspricht.

Cassiterit von Zinnwald, der in dünnen Platten braun durchsichtig ist und für den die Röntgenfluoreszenzanalyse einen kleinen Fe-Gehalt beweist, zeigt dasselbe UR-Verhalten wie der isotype Rutil; auch die Wellenlänge für die OH-Streckfrequenz ($\lambda = 3,05 \pm 0,01 \mu$) und die OH-Konzentration sind sehr ähnlich.

Damit ist gezeigt, daß bei Rutil, Brookit und Cassiterit der Ersatz von Sauerstoff durch Hydroxylgruppen eine wichtige Rolle bei der Ladungskompensation des Ersatzes des 4-wertigen Titans durch niedrigerwertige Substituenten spielen kann. Bei Anatas tritt diese Möglichkeit — zumindest für den von uns untersuchten Kristall — stark zurück.

Die Untersuchung wurde durch eine apparative Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht. Herrn Professor DDr. H. Wieseneder, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Wien, und Herrn Dr. G. Kurat, Mineralogisch-petrographische Abteilung am Naturhistorischen Museum Wien, danken wir für die Unterstützung mit Arbeitsmaterial.