## Smn 141-29

Haberlandt H.

## Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 290

# Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten

Von

#### Herbert Haberlandt

Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 141. Band, 5. bis 7. Heft, 1932

# Wien 1932

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

### Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 290

# Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten

#### Von

#### Herbert Haberlandt

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1932)

Angeregt durch die Untersuchungen von K. Przibram¹ über die rote Radiophotolumineszenz bei englischen Fluoriten, konnte ich auch bei unbestrahlten Stücken bestimmter Vorkommen eine mehr oder minder deutliche rote Lumineszenz feststellen.

E. Engelhardt<sup>2</sup> gibt bei einem gelben Fluorit von Sachsen blaurote und bei einem körnigen von Wölsendorf blaue und rote Fluoreszenz an. Auch schon von G. G. Stokes wurde rote Fluoreszenz bei natürlichen, unbestrahlten Fluoriten gefunden.

Dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Herren Professoren St. Meyer und K. Przibram konnte eine systematische Lumineszenzuntersuchung an zahlreichen Fluoriten von verschiedenen Fundpunkten im Wiener Radiuminstitut vorgenommen werden.

Ferner möchte ich den einzelnen Vorständen der Sammlungen: des Instituts für Mineralogie und Baustoffkunde II der Wiener Technischen Hochschule, Herrn Prof. R. Grengg, der Mineralogischen Abteilung am Naturhistorischen Museum, Herrn Prof. H. Michel und der Geologischen Bundesanstalt, Herrn Direktor W. Hammer und Herrn Bergrat H. Beck für ihre freundliche Erlaubnis zur Beobachtung, beziehungsweise Entlehnung einzelner Fluoritstücke bestens danken. Auch Herrn Prof. A. Himmelbauer bin ich für seine Beratung Dank schuldig sowie Frau Hofrat C. Doelter und den Herren A. Berger in Mödling und I. Gabriel in Wien für die Überlassung von Beobachtungsmaterial.

Die Lumineszenz wurde im Radiuminstitut unter einer Hg-Analysenlampe (Silectra) mit UV.-Filter und vorgeschalteter CuSO<sub>4</sub>-Lösung beobachtet, die Stücke des Naturhistorischen Museums wurden in der Mineralogischen Abteilung unter einer Tischanalysenlampe (Hanau) betrachtet.

Manche Fluorite wurden vor der Belichtung mit Radium bestrahlt, zum Teil auch vor dem Bestrahlen erhitzt. Eine spektroskopische

<sup>2</sup> Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultravioletten Licht, Jena, Dissertation, 1912.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. Przibram und E. Kara-Michailova, Akad. Ber. IIa, 1924; ferner K. Przibram, Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 289 (erscheint in den Wiener Akad. Ber., 1932).

Beobachtung der roten Fluoreszenz erfolgte gemeinsam mit Herrn Prof. K. Przibram mit dem Hauer-Kowalski'schen Lumineszenz-Spektrophotometer.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sollen im folgenden kurz mitgeteilt werden. Unter den violetten Fluoriten von Schlaggenwald in Böhmen befinden sich häufig Stücke mit roter Fluoreszenz, wobei das rote Leuchten manchmal in einer Außenschicht, manchmal zonenweise verteilt zu erkennen war. Bemerkenswert bei diesen Stücken ist die Paragenesis mit Kupferkies und gelb lumineszierendem Apatit.

Sehr dunkel gefärbte Stücke erwiesen sich oft als nichtleuchtend (dumpf), zeigten aber nach Entfärbung durch Erhitzen und Radiumbestrahlung rote Fluoreszenz bei gleichzeitiger blauer Verfärbung.

Auch bei bräunlichgelbem Fluorit von Wölsendorf tritt die natürliche rote Lumineszenz deutlich in Erscheinung. Bei einem solchen Stück mit gelbbraunen Würfeln, aufsitzend auf verschieden gefärbten Zonen, zeigen sich im ultravioletten Licht charakteristische Leuchtfarbenunterschiede. Die bei den Schlaggenwalder und Wölsendorfer Fluoriten mit deutlich roter Fluoreszenz vorgenommene spektroskopische Beobachtung ergab im Vergleich zu den scharfen Seltenen Erdlinien eines synthetischen CaF<sub>2</sub>-Präparates mit  $1^0/_0$  Samariumzusatz (von Frau Dr. E. Rona hergestellt) nur verschieden helle, diffuse Banden in Rot.

Unter den sächsischen Fluoriten wiesen alle gelbgefärbten einen roten Farbeinschlag (Lumineszenz-rötlichlila) auf.

Nach Bestrahlung mit Radium trat manchmal Grünverfärbung bei Steigerung der Rot-Lumineszenz ein; nach Entfärbung durch Glühen und nochmaliger Bestrahlung Blauverfärbung bei ausgesprochen roter Lumineszenz.

Einige farblose Fluorite von Freiberg mit dumpfer, kaum merkbarer Fluoreszenz verfärbten sich nach Radiumbestrahlung rasch blau (Leuchtfarbe intensiv rot). Auch hier war der spektroskopische Befund in bezug auf Seltene-Erdlinien negativ, so daß alle diesbezüglichen Beobachtungen mit denen von K. Przibram an englischen Fluoriten in Einklang stehen.

Da es sich bei den Schlaggenwalder, Wölsendorfer und sächsischen Vorkommen um radioaktive Gebiete handelt, liegt die Annahme nahe, daß diese Fluorite (und zwar die violetten und gelben) schon von Natur aus (wahrscheinlich durch aktive Einschlüsse) so bestrahlt wurden, wie wir es bei anderen Vorkommen künstlich machen können, um die rote Fluoreszenz zu erhalten.

Bei den erwähnten Vorkommen findet sich bei anderen Färbungen in grün auch die normale blaue bis violblaue Lumineszenz.

Die dumpfe Fluoreszenz, welche auch bei anderen Fluoritvorkommen aus ebenfalls radiumverdächtigen pegmatitischen Bildungen von Epprechtstein (mit Uranglimmer), Baveno, Striegau usw. auftritt, kann vielleicht mit einer »Überbestrahlung« in Zusammenhang gebracht werden. Zwar zeigen nach K. Przibram die künstlichen CaF<sub>o</sub>-Präparate auch im unbestrahlten Zustand keine nennenswerte

Fluoreszenz, doch fehlt letzteren das charakteristische Aufleuchten beim Erhitzen, wie das bei einzelnen Schlaggenwalder und Freiberger Stufen mit positivem Ergebnis nachgeprüft wurde.

Für das Zustandekommen der roten Fluoreszenz muß außer der natürlichen oder künstlichen Radiumbestrahlung auch eine entsprechend eingebaute Verunreinigung vorhanden sein, was schon aus der zonaren Verteilung der roten Leuchtfarbe bei vielen Vorkommen, deutlich bei den von K. Przibram beschriebenen englischen Fluoriten und bei solchen vom Weißeck in Salzburg hervorgeht. Von dieser alpinen Lagerstätte weisen zahlreiche bestrahlte Stufen eine ausgesprochen zonare, beziehungsweise fleckenhafte Verteilung der roten Fluoreszenz bei gleichzeitiger Blauverfärbung dieser Stellen neben unbeeinflußten auf. Fluorite vom Sarntal und Harz zeigten erst nach Erhitzen und Bestrahlen angedeutet rötliche Lumineszenz, was nach K. Przibram so gedeutet werden kann, »daß bei ihnen die betreffende Verunreinigung zwar vorhanden ist, aber erst in passender Weise, wie bei der Präparation eines Lenard-Phosphors eingebaut werden muß«.

Man könnte nun annehmen, daß dies bei allen Fluoriten mit niedriger Bildungstemperatur der Fall sein müßte, während Fluorite mit hoher Bildungstemperatur, wie pneumatolytische oder pegmatitische Bildungen, diese Verunreinigungen schon eingebaut hätten. Da aber manche englische Fluorite und die erwähnten vom Weißeck (mit wahrscheinlich niedriger Bildungstemperatur) zur Erzielung der roten Lumineszenz nicht vorgeglüht werden brauchen, scheint diese Annahme sich nicht zu bestätigen. Bei einem Fluorit vom St. Gotthard trat trotz Glühen und Bestrahlen keine rote Lumineszenz auf.

Anschließend sollen in Tabellenform die Ergebnisse der Lumineszenzbeobachtung zusammengefaßt werden.

Die Unterscheidung zwischen violblauer und blauer Leuchtfarbe mag bis zu einem gewissen Grad subjektiv sein. Mit dem vorgesetzten Wort »leuchtend« soll eine besonders intensive Lumineszenz angezeigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im ultravioletten Licht manche Fluorite (von Schlaggenwald, Wölsendorf usw.) schon von Natur aus rote Fluoreszenz zeigen, viele (vom Weißeck, Freiberg usw.) dieselbe nach dem Bestrahlen mit  $\beta$ — $\gamma$ -Strahlung, einige (vom Sarntal, Harz) erst nach Glühen und Bestrahlen aufweisen und daß endlich auch solche Stufen (vom St. Gotthard) vorkommen, die bei dieser Behandlungsweise nichts davon erkennen lassen.

Bei den rot leuchtenden Fluoriten waren in keinem Fall Seltene-Erdlinien spektroskopisch nachweisbar.

	Ausbildung und Farbe	Lumineszenzfarbe			
Fundort		natürlich	mit Radium bestrahlt	geglüht und bestrahlt	Sammlung
Marienberg, Sachsen	violette Würfel mit gelben Ecken	blaulila und Ecken rotlila		With Minuser	Staatsmuseum
> >	weingelbe Würfel	lila mit roten Stellen			*
<b>&gt;</b>	grüne Würfel mit dunkelgrünen Zonen	blau mit intensiv blauen Zonen			
Annaberg, »	Würfel außen blaugrün, innen weingelb	außen leuchtend blau, innen rötlich			Staatsmuseum
Schneeberg, »	Würsel außen blauviolett, innen gelb	außen dumpfblau, innen rötlich			<b>»</b>
Freiberg, »	Würfel blaßgelb mit Erz und Uranglimmereinschlüssen	dumpf, leuchtende Einschlüsse	ziegelrot (Verfärbung dunkelblau)1		Inst. f. Mineralogie
» »	Würfel farblos mit Bleiglanz	dumpf	rot (Verfarbung himmelblau) 1		<b>&gt;</b>
<b>&gt;</b>	Würfel bräunlichgelb, außen hellere Zone	rötlichlila, außen blaßlila	rötlich (Verfärbung grün)	rot (Verfärbung dunkelblau)	* & 4
Ehrenfriedersdorf, Sachsen	Würfel dunkelviolett, außen gelbe Zone	leuchtend violblau, außen rötlich			Staatsmuseum
Ehrenfriedersdorf, Sachsen	gelbe Würfel mit violetten Zonen	rötlichlila mit viol- blauen Zonen	rötlich (Verfärbung blaulila)	rot (Verfärbung blau)	
Schlaggenwald, Böhmen	Würfel und Oktaeder dunkel- blauviolett	dumpf, zum Teil rot			Staatsmuseum
» »	Würfel rötlichviolett	violblau			Geol. Bundesanst.

*	»	Würfel violett mit dunkleren Zonen	dumpf, stellenweise rot			» »
>	>	Würfel rotviolett mit Apatit und Kupferkies	rot (Apatit gelbe Leuchtfarbe)	intensiv rot (Ver- färbung hellblau) <sup>1</sup>		
<b>»</b>	»	Würfel dunkelviolett mit heller Außenzone	dumpf, außen rot1	* 1.477		
>	»	Würfelstöcke dunkelviolett mit heller Außenzone	dumpf, außen dunkelrot			Inst. f. Mineralogie
39.	»	Würfel dunkelviolett, ungleich gefärbt	dumpf, zum Teil dunkelrot		gelbliche und rötliche Zonen <sup>1</sup> (bei mäßiger Glühung)	» » »
*	»	Würfel dunkelviolett	dumpf, dunkelrote Zone		rot (Verfärbung blau)	
»	294	Würfel blaßgrün und Oktaeder gelbgrün	Würfel violblau, Oktaeder blau			Inst. f. Mineralogi
Zinnwald,	>	Würfel u. Okta- grünlich mit eder kombiniert violetten Ansätzen	dumpfviolett, rötlich			» » »
Joachimstal,	>	derbkristallin violett und grün	dunkelviolblau und hellviolblau	,	_	Geol. Bundesans
>>	»	derbkristallin dunkelviolett	dumpf			Staatsmuseum
Epprechtstein, gebirge		Würfel u. Okta- dunkelblau mit eder kombiniert farblosem Saum	»	keine Veränderung		
Epprechtstein,		Würfel grünlich und bläulich	dumpf blau	<b>»</b> »		

	Ausbildung und Farbe	Lumineszenzfarbe			
Fundort		natürlich	mit Radium bestrahlt	geglüht und bestrahlt	Sammlung
Wölsendorf, Pfalz	Würfel außen bräunlichgelb, innen violett	außen rötlich (be- sonders die Ecken), <sup>1</sup> innen dumpfvio blau			Staatsmuseum
» »	Würfel bräunlichgelb, aufsitzend auf derbkristallinem Fluorit. Verschiedene Zonen: blaßgelb, dunkelviolett, hellviolett	rot mit lila Außen- saum violettlila, dumpf, violblau			Radiuminstitut
» »	derbkristallin dunkelviolett und grün gestreift	dumpfviolett und blau			»
Stollberg, Harz	Würfel und Oktaeder kombiniert, blaßgrün	leuchtend hellblaucr Kern, dunklere Hülle	keine Veränderung	violblau mit röt- lichen Stellen (Verfärbung bläulich)	
Striegau, Schlesien	Oktaeder violettrosa kombiniert	dumpf			Staatsmuseum
Weißeck, Salzburg	Rosa Bruchstück	leuchtend blau	karminrot (Ver- färbung blau)		***************************************
» »	Spaltstücke farblos mit lila Streifen	blaßblau	rötlich bei bläulicher Verfärbung der farb- losen Partien		
<b>&gt;</b>	Würfel grün mit violetten Zonen	dumpfblau	rötlich (Verfärbung bläulich) neben violblau		

29

» »	Würfel fast farblos	blau	stellenweise rötlich bei bläulicher Ver- färbung	~-	
2 2	Würfel blauviolett, zonar gebaut	dumpfblau	zonenweise rot, besonders außen (anscheinend stärker blau verfärbt)		
Rabenstein, Sarntal	farblose bis blaßgrüne Würfel	violblau	unverändert	lila Einschlag	
St. Gotthard	Oktaeder rosa	dumpf	>	unverändert (Verfärbung rosa mit lila Stich)	Inst. f. Mineralogie
Les Periades, Mont-Blanc-Gebiet	l roca (liziaeder krueienarisa l	viol- Außenzone blau stärker leuchtend			Staatsmuseum
Baveno, Italien	Oktaeder blaßlila	dumpf			
Kapnik, Ungarn	Würfel lila	violblau			
Neustift b. Tatzmanns- dorf, Burgenland	derbkristallin dunkelviolett, zonar gestreift fast farblos	dumpfviolblau, rötlichlila	_		Inst. f. Mineralogie
Kongsberg, Norwegen	Würfel kombiniert, bläulichlila	dumpf			Staatsmuseum
Weardale, England	Würfel dunkelgrün, fluoreszierend	leuchtend hellblau			Inst. f. Mineralogie
Alston Moor, »	Würfel rosa und farblos, fluoreszierend	blau mit hellblauen Zonen	unverändert		
<sup>1</sup> Wurde spektros	skopisch untersucht.				