

Zur Fluoreszenz des Fluorits, III¹

Das Linienfluoreszenzspektrum

Von

Herbert Haberlandt, Berta Karlik und Karl Przibram

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1935)

In der zweiten Mitteilung unter obigem Titel waren schon Angaben über die Erregung des Linienspektrums der Seltenen Erden in natürlichen Fluoriten und verwandten Mineralien durch Filter-Ultraviolett gemacht worden. Diese können nun auf Grund neuerer Untersuchungen wesentlich erweitert werden.

Ytthrofluorit konnte in zwei weiteren Handstücken untersucht werden. Von diesen ist das eine dadurch bemerkenswert, daß es teilweise blau fluoresziert, wie viele Fluorite, teilweise gelblichgrün, ähnlich den anderen Ytthrofluoritstücken. Die im Fluoreszenzspektrum gemessenen Linien sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, in die auch der Übersichtlichkeit halber die schon in der zweiten Mitteilung angegebenen Ytthrofluorit- und Ytthroceritspektren aufgenommen sind. Die letzten zwei Spalten enthalten die an synthetischem Material beobachteten Linien nach unseren Versuchen mit Ultravioletterregung und nach Urbains² Versuchen mit Kathodenstrahlerregung, und ermöglichen die Zuordnung der einzelnen Linien zu den Seltenen Erden Sm, Tb, Dy und Er; für Eu käme nur die Linie bei 589 $m\mu$ in Betracht, doch könnte diese auch dem Dy zugeschrieben werden. Unsere Angaben sind wegen der geringen Dispersion und wegen der mäßigen Schärfe der Linien mit einer Unsicherheit von 2 $m\mu$, bei den längeren Wellen sogar von 3 $m\mu$ behaftet.

Der Vergleich der vier Ytthrofluoritspektren zeigt, daß sie in der Mehrzahl der Linien übereinstimmen, daß aber die Intensitäten verschieden sind. Dabei ist zu bemerken, daß die Spalten 1 und 5 mit 2, 3 und 4 nicht ohne weiteres zu vergleichen sind, da diese Spektren auf anderem Plattenmaterial aufgenommen worden sind. Die Spektren 2 und 4 sind aber auf derselben Platte mit gleicher Expositionsdauer aufgenommen; 2 ist bis auf die blaue Eu-Bande im ganzen schwächer als 4. Das Fehlen der Tb-Linien unter 457 $m\mu$ bei 2 und 3 rührt wohl daher, daß sie von der starken, blauen

¹ Siehe I., Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 313, Wien. Ber., IIa, 142, 235, 1933.
II., Dasselbst, Nr. 336, Wien. Ber., IIa, 143, 152, 1934.

² G. Urbain, Ann. d. Chim. e. Phys. (VIII), 18, 222, 1909.

Tabelle 1.

1	2		3		4	5	6	7	
Yttrifluorid I	Yttrifluorid II				Yttrifluorid III	Ytrocit	Synth. Präparate vor der Analysenlampe	Synth. Präparate Kathodoluminesz. nach Urbain	
	blau leuchtend	grün leuchtend							
	blaue Eu-Bande stark	blaue Eu-Bande schwach	412·0 } 415·0 } (0—1)					413·5 Tb 417—419 Tb	
			434·0 (00)				433·0 (1) Tb	435 Tb	
			440·0 (00)				441·8 (3) Tb	440·5 Tb	
			452·0 } 457·0 } (1)					455 } 465 } Tb	
478·0 ¹ (3)	478·0 (4) 483·5 (3)	478·0 (10) 483·5 (6)	478·0 (10)		478·0 (10)	472·0 } (3)		475 Dy	
			483·5 (6)		483·5 (6)	486·0 }		482·5 } 489·5 } Tb	
			488·5 (4)		488·5 (4)			493·5 Dy	
495·0 (0)	495·5 (2) 522·2 (1)	495·5 (10) 522·2 (5)	495·5 (10)		495·5 (10)			520 Er	
			530·0 (1)		530·0 (1)		528·0 (2) Er	531 Er	
538·5 (5)	539·0 (10)	539·0 (20)	539·0 (20)		539·0 (20)	539·3 (3)	541·5 (10) Tb	541 Tb	
542·5 (0)									
545·5 (4)	545·5 (8)	545·5 (10)	545·5 (10)		545·5 (10)	546·0 (2)	547·0 (6) Tb	548 Tb	
550·0 (3)	550·0 (6)	550·0 (10)	550·0 (10)		550·0 (10)		553·0 (5) Er	551 Er	
553·5 (4)	554·0 (7)	554·0 (10)	554·0 (10)		554·0 (10)	554·0 (2)	554·3 (4) Tb	552·5 Tb	
567·5 } 574·0 } (5)	567·5 } 570·0 } (7)	567·5 } 570·0 } (10)	567·5 } 570·5 } (10)		567·5 } 570·5 } (10)	566·0 } (3)	568·0 (3) Sm	567·5 Sm	
574·5 (8)	574·5 (9)	574·5 (10)	574·5 (10)		574·5 (10)	574·5 (4)	572·7 (10) Sm	572·5 Sm	
582·5 (4)	583·0 (4)	583·0 (10)	583·0 (10)		583·0 (10)	581·5 (2)	574·0 (4) Dy	576·4 Dy	
589·0 (2)	589·5 (2)	589·5 (9)	589·5 (9)		589·5 (9)		583·3 (2) Tb	584·5 Tb, Dy	
			599·0? (2)		599·0? (2)		589·0 (1) Eu, Dy	589·3 Eu	
		606·5 (4)	606·5 (1)		606·5 (1)			599 Tb, Dy?	
		621·0 } 622·0 } (3)					606·0 (8) Sm	604·2 Sm	
648·0 } 658·0 } (6) 670·0 } 681·5 (1)						647·0 } (4) 655·0 } 670·0 }	624·0 (5) Tb	622 Sm	
								653 Sm	
								655 Dy	
								673 Dy	
								684 Dy	

¹ In II. versehentlich als 470·0 angegeben.

Bande verdeckt werden. Die blaue Eu-Bande kann auch beim Ytthrofluorit durch Glühen zerstört, durch Radiumbestrahlung regeneriert werden,¹ während die Linien ziemlich unverändert bleiben.

Bei gewöhnlichen Fluoriten konnten, wie schon in der zweiten Mitteilung bemerkt, die Linien unter Umständen schon im Naturzustand, bei anderen Stücken nach dem Erhitzen beobachtet werden. Tabelle 2 gibt alle bisher photographierten Spektren wieder. Visuell beobachtet wurden die Linien außerdem im Naturzustande bei einem Fluorit von den Erongo-Bergen, Usaka, Südwestafrika (blaßgrüne Würfel auf Beryll), nach Erhitzen auch bei blaßvioletten Krystallen von Schlaggenwald und bei blaßrosa Oktaedern von Striegau, nach stärkerem Glühen auch bei blaßgrünen Würfeln vom Sarntal. Das in II. mitgeteilte Spektrum des Fluorits von Weardale ist wieder der Übersichtlichkeit halber in die Tabelle mit aufgenommen.

Hier sind die individuellen Unterschiede größer als bei den Ytthrofluoriten, die ja auch alle vom selben Fundorte (Hundholmen, Norwegen) stammen. Allen Fluoriten gemeinsam ist eigentlich nur die Linie bei etwa $575\text{ m}\mu$, die »citron band« von Crookes, die Urbain dem Dy zuschreibt, wobei nicht gesagt sein soll, daß durch Variation der Expositionsbedingungen nicht noch andere Linien herausgeholt werden könnten. Bemerkenswert ist insbesondere das Auftreten der Eu-Linien² 613 und $618\text{ m}\mu$ in dem sonst so schwachen Linienspektrum des Fluorits von Weardale, die in den weit stärkeren Spektren, etwa des Fluorits von Shinden, fehlen oder, wie beim Fluorit von New South Wales erst bei Expositionen sichtbar werden, bei denen andere Linien unvergleichlich stärker sind als beim Weardaler. Hingegen fehlen bei letzterem die starken Tb-Linien in der Gegend zwischen 540 und $555\text{ m}\mu$ ganz, und auch die allgegenwärtige Dy-Linie tritt nur ganz schwach auf. Ein Überstrahlen durch die starke, blaue Eu-Bande kommt in diesem Gebiete nicht mehr in Betracht. Auch eine Unterdrückung der grünen und gelben Linien durch die hellviolette Eigenfarbe des Weardaler Fluorits ist nach Vergleichsaufnahmen, bei denen die grünen Linien eines anderen Fluorits durch einen Krystall von Weardale hindurch aufgenommen wurden, nicht wahrscheinlich, da keine merkliche Schwächung auftrat. Mit allem Vorbehalt, der im Hinblick auf die

¹ Durch Glühen verliert der Ytthrofluorit seine grünlichgelbe Eigenfarbe; durch Radiumbestrahlung wird sie wiederhergestellt, es liegt also hier wieder ein Fall von Bestrahlungsfarbe vor. Nach der Bestrahlung leuchtet das ausgeglühte Stück vor der Analysenlampe teils grün, teils rot; das Rot verschwindet bei der Belichtung ziemlich rasch und an seine Stelle tritt das blaue Leuchten. Nach stärkerem Glühen im Gebläse färbt sich der Ytthrofluorit durch Bestrahlung nicht mehr gelb, sondern lila, wieder ein Fall, in dem die Violettfärbung anscheinend durch stärkere Störungen bedingt ist.

² In II. war für das synthetische Eu-haltige CaF_2 -Präparat nur eine Linie bei $615.7\text{ m}\mu$ angegeben worden; auf anderen Aufnahmen dieses Präparates ist aber die Aufspaltung in die zwei Linien 613 und $618\text{ m}\mu$ deutlich zu sehen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Urbains bei Kathodenstrahlerregung (613 und $617\text{ m}\mu$).

1	2	3	4	5	6
Weardale, violett	New South Wales, farblos	Shinden, Japan, grünlich	Florissant, Kolorado, farblos	St. Gotthard, geglüht	St. Gotthard, rosa
blaue Eu-Bande	blaue Eu-Bande	blaue Eu- Bande fehlt 473·5 (0?) 477·5 (3) 478·5 (3) 483·5 (1) 492·0 (0?) 496·0 (2) 523·0 (9)	blaue Eu-Bande	Eu-Bande	Eu-Bande
490·0 (3) 496·5 (3) 522·3 (0) 531·0 (00) 539·0 (6) 546·0 (5)	490·0 (3) 496·5 (3) 522·3 (0) 531·0 (00) 539·0 (6) 546·0 (5)	540·0 (2) 547·0 (5)	539·5 (5) 546·0 (4) 550? (1) 554·5 (3)	478·0 489 0 } (10) 492·5	489·5 (1) 517·5 (00) 538·7 (4) 545·0 (3) 552·0 (3)
571·5 (0) 576·5 (00)	554·5 (5) 562·0 (1) 567·0 } (8) 574·5 } (10)	554·5 (5) 567·0 } (8) 575·0 } (8)	571·5 (1) 574·5 (4)	570·0 (3) 575·0 (8)	538·0 (7) 545·5 (5) 552·0 (5) 567·0 } (3) 574·5 } (7)
601·5 (1) 607·5 (00) 613·0 (00) 618·5 (0)	583·0 (6) 591·5 (4) 592·0 (3) 595·5 (0) 600·0 (3) 605·0 (3)	583·5 (4) 591·0 (2) 608·0 (1)	582·5 (1)	584·5 (4)	583·5 (5)
626·0 (00)	länger expon.: 616·0 (2) 621·0 (5)				
646·5 (2)	638·0 (2) (Kante)	651·5 } (4) 656·0 } 662·5 }		659·0 } (9) 672·0 }	
655·0 (2) 663·0 (2)					

komplizierte Abhängigkeit der Linienintensität von verschiedenen Faktoren außer der Konzentration geboten ist, darf man wohl vermuten, daß das Verhältnis des Eu-Gehaltes zum Gehalt anderer Seltener Erden, wie etwa des Tb, im Weardaler Fluorit außergewöhnlich groß ist, was auch durch die Stärke der Eu-Bande in diesem Fluorit nahegelegt wird.

Auch Stücke vom selben Fundort können die Linien mit verschiedener Deutlichkeit zeigen. So sind sie bei manchen Stücken vom St. Gotthard schon im Naturzustand, bei anderen erst nach dem Erhitzen zu sehen. Selbst an ein und demselben Krystall können an verschiedenen Teilen die Linien verschieden stark auftreten, wie insbesondere ein Fluorit aus dem Naturhistorischen Museum in

belle 2.

7	8	9	10	11	12
East Pool, Cornwall, grünlich			Ostturkestan, farblos	Synth. Präp. vor der Ana- lysenlampe	Synth. Präp. Kathodolumin. nach Urbain
länger expon.	kürzer exponiert				
unbestrahlt	unbestrahlt	Ra-bestrahlt			
blaue Eu-Bande	blaue Eu-Bande	435·0 (0)	blaue Eu-Bande	434·7 (3) Tb	435 } Tb
		439·0 (0)		437·0 (4) Tb	
		bl. Eu-Bande schwächer			475 } Dy
		478·0 (3)			481 } Dy
					493·5 } Dy
					520 Er
539·0 (5)	539·0 (1)		538·0 (3)	541·5 (10) Tb	531 Er
546·0 (3)			545·0 (2)	547·0 (6) Tb	541 Tb
			551·0 (0)	553·0 (5) Er	548 Tb
553·0 (3)				554·3 (4) Tb	551 Er
				562·0 (2) Sm	552·5 Tb
				568·0 (3) Sm	567·5 Sm
574·5 (6)	574·5 (2)	574·5 (7)	573·5 (4)	572·7 (10) Sm	572·5 Sm
579·5 (2)				574·0 (4) Dy, Eu	576·4 Dy, Eu
583·5 (4)					
				583·3 (2) Tb, Dy	584·5 Tb, Dy
					590 Dy
				593·0 (4) Sm	593 } Tb
					598·5 } Tb
				602·0 (2) Sm	
				606·0 (8) Sm	604·2 Sm
				613·0 (0) Eu	612 Eu
				618·0 (4) Eu	617·5 Eu
					622 Sm
				629·0 (5) Eu	
					655 Dy
					672·0 Dy

Wien zeigt, der die Fundortsbezeichnung: »Chinesische Tartarei« trägt, einen alten Namen für Ostturkestan. Dieses Stück besteht aus einem grünen Kern mit einer fast farblosen, nur schwach rosastichigen Hülle. Der Kern fluoresziert schön blau, die Eu-Bande ist sehr stark, die Linien nicht zu sehen; die Hülle leuchtet schwächer blau mit mehr rötlichem Stich, die Linien sind sehr auffallend.

Dieser Fluorit von Ostturkestan¹ sowie einer von der East Pool Mine, Camborne, Cornwall, zeigen ein interessantes Verhalten

¹ Über eine eigentümliche labile Färbung dieses und anderer Fluorite siehe H. Haberlandt und K. Przißram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 347a, Wien. Anz., 6. Dez. 1934.

der Linienfluoreszenz nach Radiumbestrahlung: die Linien werden durch die Bestrahlung, im Gegensatz zum Verhalten unserer synthetischen Präparate, bedeutend verstärkt. Dabei zeigen die Stücke nach der Bestrahlung ein besonders lebhaftes Nachleuchten und auch die Radiophotophosphoreszenz (Nachleuchten nach Belichtung im bestrahlten Zustande) ist sehr stark, klingt aber auch rasch ab. Offenbar hat man es hier mit besonders kurzlebigen Dauerzentren zu tun, bei deren Energieabgabe direkt oder indirekt die Zentren der Linienemission ins Spiel treten. Beim Fluorit von der East Pool Mine konnte die Erscheinung auch spektrographisch aufgenommen werden, siehe Spalte 8 (unbestrahlt) und 9 (bestrahlt): die breite blaue Eu-Bande wird durch die Bestrahlung geschwächt, die Dy-Linie bei 575 $m\mu$. bedeutend verstärkt. Beim visuellen Vergleich ist die Erscheinung noch auffallender, da die Aufnahme doch längere Zeit erfordert, während sich der anfangs am stärksten auftretende Unterschied allmählich verwischt. Es konnte jedoch auch das allmähliche Abklingen durch unmittelbar nacheinander wiederholte Aufnahmen von 2 Minuten Dauer festgehalten werden. Die Kurzlebigkeit der Zentren in der Hülle des ostturkestanischen Fluorits äußert sich auch in dem Fehlen einer Thermolumineszenz im Naturzustand; der Fluorit von East Pool Mine zeigt diese Thermolumineszenz, es sind in ihm also außer den kurzlebigen auch Zentren sehr langer Dauer vorhanden; dies gilt auch von dem Kern des turkestanischen.

Schließlich wurde auch noch zur Ergänzung der Tabelle 2 in der zweiten Mitteilung die Fluoreszenz eines synthetischen CaF_2 mit einem Promille Erbiumzusatz aufgenommen, das wieder Frau Dr. Rona hergestellt hat. Tabelle 3 zeigt die gemessenen Wellenlängen, verglichen mit den Urbain'schen Daten für Kathodenstrahlerregung. In den natürlichen Fluoriten treten die Er-Linien nicht stark hervor; zum Teil decken sie sich allerdings mit den starken Tb-Linien. Urbain hat Er-Linien im Spektrum des Chlorophan nachgewiesen, und auch nach unseren Versuchen zeigen der Fluorit von New South Wales und der von Shinden, Japan, die Er-Linie bei etwa 530 $m\mu$, beziehungsweise 522 $m\mu$.

Tabelle 3.

Erbium	
Filter-UV.	Kathodolumin. nach Urbain
528·0 (1—2)	528·5—522
~534·5 (2)	531
541·0 (7)	540·5—537 +
547·0 (7)	546·5 +
553·0 (5)	551 +
558·5 (4)	555 }
562·0 (4)	562·5 }
568·0? (0)	

Wir verdanken die neuen Yttrifluorite Herrn Dr. H. F. Harwood, South Kensington, den Fluorit von Shinden Herrn Professor Imori, Tokio, den von Florissant, Kolorado, Miß F. G. Wick, Vassar College, den von der East Pool Mine, Cornwall, Herrn Dr. L. J. Spencer, South Kensington, den von Ostturkestan Herrn Hofrat Prof. Dr. H. Michel.

Zusammenfassung.

Es werden die durch Filterultraviolett an verschiedenen Yttrifluoriten und Fluoriten erregten Linienfluoreszenzspektren aufgenommen, die bei allgemeiner Übereinstimmung doch auch individuelle Abweichungen zeigen. Bei einem Yttrifluorit erscheint auch die blaue Europiumbande. Im Spektrum des Fluorits von Weardale sind die Linien des Eu im Vergleich zu jenen des Tb verstärkt. Bei einem Fluorit von Ostturkestan und einem von Cornwall werden die Linien durch Radiumbestrahlung verstärkt, ein Verhalten, das mit der Anwesenheit sehr kurzlebiger Dauerzentren zusammenhängt. In Ergänzung früherer Angaben wird das Fluoreszenzspektrum eines erbiumhaltigen CaF_2 -Präparates mitgeteilt.
