

Smn 142-27

Haberlandt H. und Przibram K.

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung
Nr. 313

Zur Fluoreszenz des Fluorits

Von

Herbert Haberlandt und Karl Przibram

(Mit 1 Tafel)

Aus den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 142. Band, 5. und 6. Heft, 1933

Wien 1933

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

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung

Nr. 313

Zur Fluoreszenz des Fluorits

Von

Herbert Haberlandt und Karl Przibram

(Mit 1 Tafel)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Mai 1933)

Seit den klassischen Untersuchungen von G. G. Stokes und E. Becquerel¹ haben sich viele Forscher mit der Lumineszenz des Fluorits befaßt, und doch lassen sich dieser Erscheinung noch immer neue Seiten abgewinnen.

Vor längerer Zeit² war gezeigt worden, daß manche Fluorite nach Radiumbestrahlung bei Belichtung mit ultraviolettem Lichte rote Fluoreszenz zeigen, und diese tritt auch bei zahlreichen Fluoriten im Naturzustand auf.³ Neuere Versuche, bei denen wie bisher die Radiumbestrahlung mit dem Standardpräparate Nr. V (610 mg Ra) in 1 bis 2 cm Entfernung von der Präparatachse mit Bestrahlungsdauern von 1 bis zu 8 Tagen, die Belichtung mit einer Quarz-Quecksilberlampe und UV-Filter erfolgte, haben nun ergeben, daß diese rote Fluoreszenz außerordentlich temperaturempfindlich ist. Bei den früher untersuchten englischen Fluoriten genügt eine Temperaturerhöhung auf nur 40 bis 50° C. (im Wasserbad), um die rote Fluoreszenz zum Verschwinden zu bringen und nur die blaue übrig zu lassen, die wesentlich temperaturbeständiger ist. Beim Abkühlen kehrt die rote Fluoreszenz wieder. Dasselbe Verhalten zeigen auch manche Fluorite im Naturzustand (Wölsendorf, Schlaggenwald, Alland).

Diese reversible Temperaturabhängigkeit, welche die relativ niedrige Temperaturlage der roten Emissionsbande charakterisiert, ist wohl zu unterscheiden von der irreversiblen Zerstörung der rot emittierenden Zentren durch längeres oder stärkeres Erhitzen; denn nach dieser ist zur Wiederherstellung der roten Fluoreszenz eine neuerliche Radiumbestrahlung erforderlich; durch bloßes Abkühlen und UV-Belichtung kehrt sie nicht mehr zurück.

¹ Die einschlägige Literatur siehe insbesondere bei Kayser, Handb. d. Spektrosk., Bd. 4; ferner den Beitrag von P. Lenard, R. Tomaschek und F. Schmidt im Handbuch der Experimentalphys., Bd. 23, und das Buch von P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl.

² K. Przibram und E. Kara-Michailova, Mitt. d. Inst. f. Ra.-Forsch. Nr. 159, Wien. Ber., IIa, 132, 285, 1924; K. Przibram, Mitt. Nr. 289, ebenda 141, 283, 1932.

³ H. Haberlandt, Mitt. Nr. 290, Wien. Ber., IIa, 141, 441, 1932; Mitt. Nr. 303, ebenda, 142, 29, 1933.

Bei manchen Fluoriten, z. B. von Laussa (Steiermark), gelingt es, durch längere intensive Ra-Bestrahlung die rote Radiophotofluoreszenz wieder zu schwächen oder sogar praktisch auszulöschen. Es genügt dann eine mäßige Erwärmung, um nach dem Abkühlen die rote Fluoreszenz bei UV-Belichtung wieder stärker hervortreten zu lassen. Diese Tatsache spricht sehr für die schon früher vermutete Deutung der »Ermüdung«¹ als Folge zu großer Konzentration der Lumineszenzzentren: die Erwärmung verringert die durch die »Überbestrahlung« über das Optimum der Lumineszenz gesteigerte Konzentration der Zentren und verstärkt daher die Lumineszenzfähigkeit; sie kann nicht neue Zentren bilden, da dies ja bei der roten Fluoreszenz erst durch die Radiumbestrahlung erfolgt. Die eben erwähnte Erscheinung der Verstärkung der Fluoreszenz durch vorsichtiges Erwärmen vor der UV-Belichtung tritt auch bei manchen Fluoriten, z. B. von Wölsendorf und Alland, schon im Naturzustande ohne künstliche Ra-Bestrahlung auf, die zunächst so gut wie keine Fluoreszenz zeigen, wohl aber nach Erwärmen und Wiedererkalten im UV-Licht rot fluoreszieren. Diese sind als im Naturzustand überbestrahlt zu betrachten. Durch künstliche Ra-Bestrahlung wird aber auch bei manchen von diesen die rote Fluoreszenz verstärkt, was mit obiger Deutung nicht ohne weiteres vereinbar erscheint; man muß Unterschiede zwischen den in der Natur durch langdauernde schwache Bestrahlung gebildeten und den künstlich durch kurze intensive Bestrahlung gebildeten Zentren annehmen, die sich ja auch in der verschiedenen Stabilität gegen Erhitzen ausdrücken und etwa als lumineszenzhemmende Komplexbildung² im erstgenannten Falle zu deuten wären. Diese Komplexbildung kann auch als lokale Zentrenkonzentrationserhöhung aufgefaßt werden, die durch Erwärmen wieder aufgehoben werden könnte. Es gibt aber auch solche Fluorite, z. B. manche von Derbyshire (farblos), die durch Erwärmung allein nicht in den fluoreszenzfähigen Zustand versetzt werden können. Diese zeigen im Naturzustand auch keine Thermolumineszenz und sind als von Natur aus unbestrahlt zu betrachten.³ Durch Ra-Bestrahlung werden sie rasch tief blau und zeigen dann rote Fluoreszenz.

¹ K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 187, Wien. Ber., IIa, 135, 207, 1926.

Die Ermüdung durch Kathoden- und Becquerelstrahlen ist eine altbekannte Erscheinung. Bei der Radiofluoreszenz des Fluorits wurde sie quantitativ untersucht (siehe Anmerkung 2 auf p. 235) und dabei wurde auch gefunden, daß die gesamte Lichtsumme bei Überschreitung einer gewissen Strahlendosis abnehmen kann. Die Ermüdung der Phosphoreszenz durch langdauernde UV-Bestrahlung hat Iimori untersucht (S. Iimori und E. Iwase, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 16, 41, 1931; Iimori, ebenda, 20, 189, 1933) und seiner Theorie der »Luminotransformation« zugrunde gelegt, die sich übrigens enge an die früher von einem von uns gegebene Theorie der Radiolumineszenz des Fluorites anschließt, siehe Anmerkung 2 auf p. 1.

² Über Zusammenflockung in Fluorit siehe Luise Goebel, Wien. Ber., I., 139, 373, 1930.

³ Dies setzt nicht unbedingt das Fehlen radioaktiver Beimengungen voraus; es wäre auch möglich, daß die durch die natürliche Radioaktivität gebildeten Zentren

Auch die allbekannte blaue Fluoreszenz des Fluorits läßt sich, allerdings durch wesentlich stärkere Temperaturerhöhung (nicht mehr im Wasserbad) reversibel schwächen und kann durch energisches Ausglühen irreversibel vernichtet werden,¹ so daß bei UV-Belichtung nach dem Abkühlen nur mehr ein fahles grünlich-bläuliches Leuchten übrig bleibt. Es hat sich nun herausgestellt, daß, z. B. beim Fluorit von Weißbeck, auch die blaue Fluoreszenz nach ihrer durch Ausglühen bewirkten Zerstörung durch Ra-Bestrahlung regeneriert werden kann, so daß wohl auch sie als Radiophotofluoreszenz zu betrachten ist.

Bei gewissen Fluoriten lassen sich durch Bestrahlung und Erhitzung folgende Stadien reversibel herstellen: rote Fluoreszenz, blaue Fluoreszenz, schwach grünlich-bläuliche Fluoreszenz, entsprechend dem energieärmsten Zustande. Als Maßstab für die Ausheizung, die zur Erzielung einer bestimmten Fluoreszenzfarbe nötig ist, kann die Thermolumineszenz beim Ausheizen genommen werden: so zeigt ein erst ausgeglühter und dann bestrahlter Fluorit vom Weißbeck, der im UV-Licht rot fluoresziert, bei neuerlichem vorsichtigen Erwärmen eine gelbe Thermolumineszenz; wenn diese bei fortgesetzter Erwärmung in eine grüne umschlägt, so zeigt der Fluorit nach dem Abkühlen im UV-Licht violette Fluoreszenz.²

Charakteristische Änderungen treten im Fluoreszenzlicht bei Abkühlung der Krystalle auf die Temperatur der flüssigen Luft ein. Besonders auffallend ist dies beim rosa Fluorit von St. Gotthard. Dieser zeigt im Naturzustand nur sehr schwache Fluoreszenz bei UV-Belichtung; in flüssiger Luft belichtet, leuchtet er aber mit blendend gelbgrünem Licht, welches beim Wiedererwärmen in Gelb übergeht, ehe es erlischt. Auch die Befähigung zu dieser Emission kann durch Ausglühen vernichtet, durch Ra-Bestrahlung regeneriert werden, wobei auch die durch das Glühen zerstörte rosa Farbe der Krystalle wiederkehrt.³

Die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz tritt auch bei Fluoriten von Andermatt, Giblisbach (Wallis), vom Weißbeck (Salzburg), Naßfeld bei Böckstein, Epprechtstein, Striegau, Baveno, Zinnwald, Bozen,

nur zu labil sind, um sich in der Natur in merklichem Maße anhäufen zu können. Was die radioaktiven Beimengungen betrifft, so ist das Vorkommen der Glieder der Uranzerfallsreihe in Fluoriten ja bekannt; die Entdeckung der Aktivität immer weiterer Elemente (Samarium durch G. v. Hevesy, *Nature*, 131, 434, 1933, Beryllium durch R. M. Langer und R. W. Raitt, *Phys. Rev.*, 43, 585, 1933) eröffnet aber die Möglichkeit, daß außer den bekannten Zerfallsreihen und K und Rb auch noch andere Energiequellen für die Bildung und Erregung der Lumineszenzzentren in den natürlichen Mineralien wie auch für ihre Färbungen in Betracht kommen könnten.

¹ Schon von Jannetaz beobachtet, nach E. Becquerel, *La Lumière*, Bd. 1, 393, Paris 1867.

² In Übereinstimmung mit der früher (siehe das zweite Zitat, Anmerkung 2, auf p. 235) an verschiedenen Stücken des englischen Fluorits aufgefundenen Beziehung zwischen der Farbe der Thermolumineszenz und der Radiophotofluoreszenz.

³ Bei Versuchen von C. Doelter (*Centralbl. f. Min. usw.* 1921, 479) war dies nicht beobachtet worden.

Sarntal und Cima d'Asta dominierend auf, nicht aber bei englischen hydrothermalen (Cornwall, Derbyshire, Alstone More, Weardale, Boltsburne Mine in Durham) und anderen entsprechenden Vorkommen (Annaberg und Ehrenfriedersdorf in Sachsen, die Oktaeder von Andreasberg im Harz und Moldawa im Banat); es sieht fast so aus, als wäre sie eine Eigenheit pegmatitisch-pneumatolytischer und gewisser alpiner Vorkommen.¹ Bei gewissen Vorkommen vom Erzgebirge (Schlaggenwald), von Wölsendorf, Stollberg (Harz) und vom Schwarzwald treten Übergangsformen auf. Die Vorkommen im Guttensteiner Kalk (Alland, Laussa, Hall i. T.) ändern in flüssiger Luft ihre charakteristische Fluoreszenz (rot oder dumpf) nicht wesentlich.

Die rote Fluoreszenz der englischen Fluorite schlägt bei der Temperatur der flüssigen Luft in weißlich rosa um, die blaue in Lavendelfarbe² unter deutlichem Hervortreten des roten Anteiles im Spektrum. Überhaupt tritt häufig das Rot bei tiefer Temperatur stärker hervor. Bei manchen Vorkommen, z. B. von St. Joachimstal (durch Erhitzen entfärbt), tritt die rote Fluoreszenz erst in flüssiger Luft in Erscheinung.

Aus dem hier Mitgeteilten geht hervor, daß der Fluorit mindestens drei verschiedene Radiophotofluoreszenzbanden zeigen kann, die durch verschiedene Temperaturlage und verschiedene Widerstandsfähigkeit ihrer Zentren gegen Zerstörung durch Erhitzen und durch Belichten gekennzeichnet sind: so sind die Zentren der blauen Fluoreszenz wesentlich schwerer zu zerstören: erst durch Ausglühen und durch Belichten anscheinend gar nicht oder jedenfalls schwer,³ während die rote Fluoreszenz gegen die beiden Wirkungen sehr empfindlich ist. Zu bemerken ist, daß durch passende Behandlung (Erhitzen und Bestrahlen) die rote Fluoreszenz noch an jedem untersuchten Fluorit, auch an den oktaedrischen Vorkommen, erzeugt werden konnte, die blaue hingegen nicht bei jedem.⁴ Für eine Mitwirkung der seltenen Erden ergibt sich kein direkter Anhaltspunkt, da keine der Fluoreszenzbanden bei Zimmertemperatur oder in flüssiger Luft eine Struktur zeigt, die den bei der Thermolumineszenz auftretenden Seltene-Erdlinien entspräche. Ein zwingendes Gegenargument ist dies allerdings nicht, da ja auch bei seltenen Erden diffuse Emissionsbanden bekannt sind,⁵ es sei aber daran erinnert, daß eine rote Radiophotofluoreszenz auch bei synthetischem CaF_2 ohne Zusatz von seltenen Erden auftritt.⁶ Die

¹ F. Hegemann und H. Steinmetz (Centralbl. f. Min. 1933, 29) haben auf die mineralogische Bedeutung der Thermolumineszenz hingewiesen. Vgl. hiezu auch A. Köhler und H. Leitmeier, Wien. Anz., 1932, 163.

² Dieser Umschlag in Lavendel tritt auch bei den anderen oben erwähnten hydrothermalen Vorkommen auf.

³ Siehe die Ermüdung (»Solarisation«) der Phosphoreszenz durch lange UV-Belichtung nach Iimori, l. c.

⁴ Manches spricht dafür, daß die blauviolette Lumineszenz doch seltenen Erden zuzuschreiben ist.

⁵ Siehe z. B. R. Tomaschek, Phys. Zeitschr., 33, 882, 1932.

⁶ K. Przißram, Mitt. Nr. 289. Wien. Ber., IIa, 141, 283, 1932.

Wirkung der Radiumbestrahlung beruht entweder auf einer Erzeugung von Zentren durch Herstellung neuer Bindungsformen oder nur auf der Verschiebung der Absorptionsbanden im UV nach längeren Wellen, wie sie von Pohl und Rupp¹ an Alkalihalogenidphosphoren gefunden worden ist, und die erst die Erregbarkeit durch das nahe UV bewirken könnte.

Die folgende Tafel zeigt einige Spektrogramme² der Fluoritfluoreszenz, und zwar Fig. 1 die Fluoreszenz des Fluorits vom St. Gotthard bei -180° C. mit verschieden langer Exposition; Fig. 2 Fluorit von Sarntal bei -180° C. (a), vom Weißeck ebenso (b), von Derbyshire, unbestrahlt, Zimmertemperatur (c), derselbe bei -180° C (d), derselbe nach Ra-Bestrahlung, Zimmertemperatur (e), derselbe bei -180° C. (f). Zum Vergleiche dienen die Quecksilberlinien, die zum Teil auch in den Fluoritspektren als Streulicht auftreten. Die dunklen Banden haben mit dem Fluorit nichts zu tun; es sind die Absorptionsbanden des flüssigen Sauerstoffes. Es sei hier auf die merkwürdige zufällige Übereinstimmung ihrer Lage mit den stärksten Absorptionsbanden des Neodyms aufmerksam gemacht, die unter Umständen zu Verwechslungen führen kann.

Herrn Prof. H. Pettersson sind wir für die Überlassung eines Spektrographen und Fr. Dr. B. Karlik für die Anfertigung der Spektrogramme zu größtem Danke verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die allbekannte blaue Fluoreszenz des Fluorits läßt sich ebenso wie die rote Radiophotofluoreszenz, nur schwerer, durch Ausglühen vernichten und durch Radiumbestrahlung regenerieren; sie ist daher ebenfalls als Radiophotofluoreszenz anzusprechen. Die rote Fluoreszenz hat eine tiefere Temperaturlage und verschwindet reversibel schon zwischen 40 und 50° C. Die Fluoreszenzfähigkeit unter UV-Belichtung kann durch zu große Radiumdosen geschwächt (überbestrahlt) werden; vorsichtiges Erwärmen stellt dann die Fluoreszenzfähigkeit wieder her. Manche Vorkommen sind schon von Natur aus überbestrahlt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft treten charakteristische Änderungen der Fluoreszenz auf, insbesondere beim rosa Fluorit vom St. Gotthard eine intensive gelbgrüne Fluoreszenz, die anscheinend von der Minerogenese, beziehungsweise Paragenese abhängen.³

¹ R. W. Pohl und E. Rupp. Ann. d. Phys. (4), 81, 1161, 1926.

² Spektrogramme der blauen Fluoreszenzbande von Fluoriten siehe auch bei J. Yoshimura (Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 20, 170, 1933), E. Lau und O. Reichenheim (Ann. d. Phys. (5), 12, 69, 1932) beobachteten bei Erregung mittels Schumann-Strahlung an einem Fluorit drei Bandenpaare, die zum Teil mit den von uns beobachteten Fluoreszenzbanden identisch sein könnten; die rote und die blauviolette Bande scheint aber bei ihrem Fluorit nicht aufgetreten zu sein.

³ Ann. b. d. Korr.: Nach neueren Versuchen kann dem Fluorit die Befähigung zur roten Fluoreszenz auch durch Behandlung mit Calciumdämpfen im Vakuum erteilt werden.

Fig. 1.

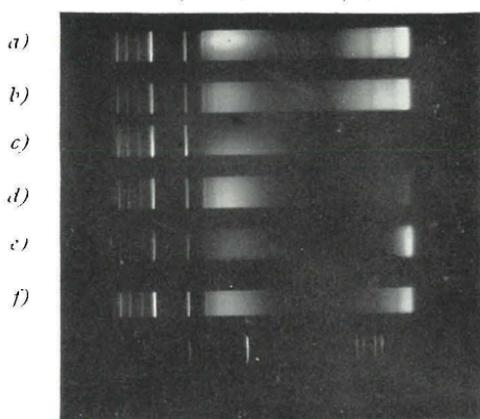
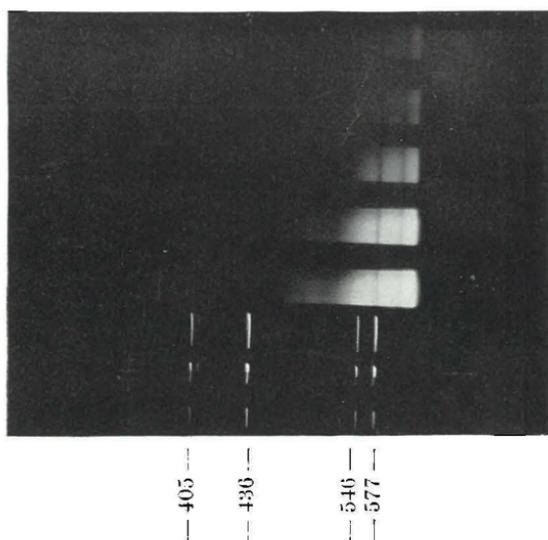


Fig. 2.

Fluoreszenzspektren von Fluoriten.

Fig. 1: Vom St. Gotthard, bei -180° verschieden lang exponiert (gelbgrüne Fluoreszenz).

Fig. 2: a) Vom Sarntal, -180° , gelbgrün;

b) vom Weißbeck, -180° , gelbgrün;

c) Derbyshire, Zimmertemperatur, blaue Fluoreszenz;

d) » -180° , lavendelfarben;

e) » mit Ra bestrahlt, Zimmertemperatur, rote Fluoreszenz;

f) » » » -180° , weißlichrosa.