

Über die Abhängigkeit der Absorption und Lichtbrechung des Zinnobers von der Temperatur.

Von H. Rose in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1921.)

Durch Elektronenresonanz verursachte Absorption setzt beim Zinnober schon im sichtbaren Gebiete des Spektrums ein. In dem benachbarten, langwelligen Durchsichtigkeitsgebiete besitzt er eine hohe Lichtbrechung, starke Dispersion und ebensolche Doppelbrechung. Er schien mir deshalb besonders gut dafür geeignet zu sein, das optische Verhalten absorbierender, doppelbrechender Kristalle bei Temperaturänderungen zu untersuchen.

Frühere Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Zinnobers liegen vor von Des Cloizeaux¹⁾, der die Lichtbrechung und das Drehungsvermögen für eine nicht näher bestimmte rote Lichtart maß. Beim Erwärmen des Zinnobers beobachtete Fickenstecher²⁾ eine Farbenänderung. Die Kristalle wurden bei 250° braun und bei noch höheren Temperaturen schwarz, beim Erkalten aber wieder rot. Genauere Angaben über die Änderung der Absorption mit der Temperatur macht J. Becquerel³⁾. Bei Abkühlung mit flüssiger Luft nahmen die roten Kristalle eine orangerote Färbung an. Die Absorptionsgrenze einer 1,5 mm dicken, senkrecht zur Hauptachse geschnittenen Platte verschob sich von 600 μ bei +18° auf 555 μ bei -188°, demnach für 1° Temperaturerniedrigung um 0,26 μ . Messungen der Lichtbrechung und des Drehungsvermögens sind ungefähr gleichzeitig mit Becquerel vom Verfasser⁴⁾ ausgeführt. Die Messung der Lichtbrechung ist später von mir⁵⁾ an einem besseren Prisma wiederholt. Neuerdings haben E. T. Allen und J. L. Crenshaw⁶⁾ bei Untersuchungen über die Entstehungs- und Existenzbedingungen des Zinnobers beobachtet, daß die auf 315°

¹⁾ Des Cloizeaux, C. R. **44**, 909, 1857; Ann. des Mines (5) **11**, 261 und 337, 1857.

²⁾ Fickenstecher, Gmelin Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. 1875 (3), S. 758.

³⁾ J. Becquerel, C. R. **147**, 24. Dezember 1908.

⁴⁾ H. Rose, Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. **29**, 70 und 78.

⁵⁾ H. Rose, Zentralbl. f. Min., Heft 17, 1912, S. 527—531.

⁶⁾ E. T. Allen und J. L. Crenshaw, ZS. f. anorg. Chem. **79**, 155, 1913.

erhitzten Kristalle ihre rote Farbe beim Abkühlen wieder annehmen, daß dies aber nicht wieder eintritt, wenn sie auf 445° erhitzt werden. Sie bleiben dann dauernd schwarz. Angeblich soll diese Schwärzung nur die Oberflächenschichten ergriffen haben, und der Kristall ohne Modifikationsänderung bei 640° sublimieren.

Eigene Beobachtungen beim warmen Aufkleben der Kristalle zur Herstellung orientierter Schriffe bestätigen im wesentlichen die Angaben von Allen und Crenshaw. Ein zu hoch erhitzter Kristall blieb dauernd schwarz und undurchsichtig.

Verschiedenheit in der Absorption des ordentlichen und außerordentlichen Strahles fiel mir schon bei meinen früheren Messungen der Lichtbrechung auf. Letztere konnte für den außerordentlichen Strahl noch bei der Wellenlänge $589,3\mu$ gemessen werden, während ihre Feststellung für den ordentlichen Strahl nur bis 599μ zu erreichen war. Zinnoberkristalle müssen demnach schwachen Pleochroismus zeigen. Seine Beobachtung gelang mir erst, als ich Spaltungsplättchen nach (1010) benutzte, die dünner als $0,2\text{ mm}$ waren. Unter dem Mikroskop oder im Dichroskop erscheint ein solches Plättchen für Schwingungen des elektrischen Lichtvektors parallel zum Hauptschnitt orangerot, für Schwingungen senkrecht dazu dunkelrot gefärbt. Am deutlichsten treten, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, die Absorptionsunterschiede im Spektroskop hervor, wenn man mit einem Polarisator linear polarisiertes Licht in den beiden vorhin erwähnten Schwingungsrichtungen auf die vor dem Spalte angebrachte Spaltungsplatte fallen läßt.

Tabelle 1. Zinnoberspaltungsplatte nach (1010) von Almaden, Spanien. Plattendicke $0,129\text{ mm}$.

Temperatur °C	Absorptionsgrenze des		Abstand der Absorptionsgrenzen beider Strahlen in μ
	ordentlichen Strahles in μ	außerordentlichen Strahles in μ	
+ 14	596	587	9
+ 73	625	614	11
+ 132	636	629	7
+ 205	647	636	11
+ 260	667	660	7

Aus den Zahlen obiger Tabelle folgt, daß innerhalb der Beobachtungsfehler von $\pm 2\mu$ die Verschiebung der Absorptionsgrenzen bei Temperaturerhöhung für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl gleich groß ist. Sie beträgt für 1° Temperaturerhöhung $0,29\mu$.

und erfolgt nach der von J. Koenigsberger¹⁾ für feste, im Ultravioletten selektiv absorbierende Körper aufgestellten Regel nach größeren Wellenlängen. Der Abstand der Absorptionsgrenzen bleibt bei der Verschiebung unverändert und mißt durchschnittlich $9\ \mu\mu$. Eine Temperaturerhöhung auf 270° führte zur völligen Zerstörung der Platte, noch bevor sich die Absorption über das ganz sichtbare Gebiet des Spektrums ausgedehnt hatte.

Die Messung der Lichtbrechung des Zinnobers erfolgte an Prismen, deren Kante nach dem Wülfingschen Schleifverfahren²⁾ bis auf etwa $6'$ genau parallel der optischen Achse gelegt war. Als Meßinstrument diente ein Spektrometer von R. Fuess, an dem mit Mikroskopen ganze Minuten unmittelbar abgelesen und zehntel mit großer Genauigkeit geschätzt werden konnten. Zur Beleuchtung des Spektrometers wurde spektral zerlegtes Licht der Sonne, einer Cadmium-Amalgam- und einer Bogenlampe verwendet. Von den fünf untersuchten Prismen war das Prisma I aus Zinnober von Almaden, Spanien, am homogensten, hatte gute ebene Flächen von 3.4 mm^2 und lieferte gute, unverzerrte, gebrochene Bilder, was bei den anderen Prismen nicht immer der Fall war. Die an ihm gewonnenen Messungsergebnisse sind für eine Temperatur von 20° mit Hilfe der Angaben der Tabelle 4 ausgeglichen und in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Abweichungen der an den anderen Prismen ermittelten Daten finden sich dort ebenfalls und sind mit einem $+$ - oder $-$ -Zeichen versehen, je nachdem sie größer oder kleiner waren, als die am Prisma I ermittelten Werte. Die Unsicherheit der Brechungsexponenten ist bei den hellen Linien $\pm 0,0006$ für den ordentlichen und $\pm 0,0008$ für den außerordentlichen Strahl. Sie wächst bei den lichtschwachen Linien $607,5$, 672 , $707,7\ \mu\mu$ auf etwa $\pm 0,001$ und erreicht an den Grenzen des Spektrums $\pm 0,003$. Die Abweichungen der an den verschiedenen Prismen gemessenen Brechungsindices sind mit wenigen Ausnahmen größer als die Beobachtungsfehler. Dies ist auf optische Inhomogenität der Kristalle zurückzuführen, die höchstwahrscheinlich von Spuren chemisch-analytisch nicht faßbarer Beimengungen herrührt. Auf das Vorhandensein solcher Beimengungen deutet das Auftreten von zonarem Bau, das vielfach an Platten senkrecht zur Hauptachse unter dem Mikroskop zu beobachten war. Die Messungen für verschiedene Temperaturen wurden aus den oben genannten Gründen am Prisma I vorgenommen

¹⁾ J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. (4) 4, 810, 1901.

²⁾ E. A. Wülfing, Neues Jahrb. f. Min. 2, 1–22, 1901.

und sind in der Tabelle 3 sowie in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Die Abkühlung des Prismas geschah in einem bereits von A. Ehringhaus¹⁾ zu ähnlichen Messungen am Eis benutzten Kupferthermostaten, teils mit flüssiger Luft, teils mit einem Gemisch von festem

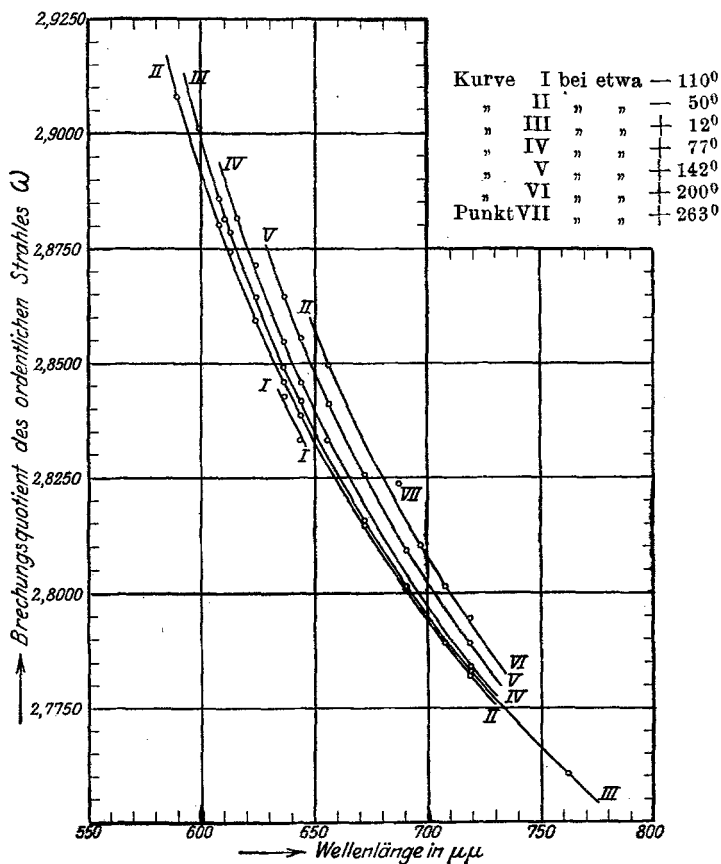


Fig. 1. Dispersion des ordentlichen Strahles des Zinnobers bei Temperaturen zwischen -110° und $+263^{\circ}$.

Kohlendioxyd und Äther. Die Erwärmung wurde in einem von mir angefertigten elektrischen Ofen ausgeführt.

Die tiefen Temperaturen wurden mit einem Kupferkonstantan-Thermoelement unter Benutzung des Lindeckschen²⁾ Kompensationsapparates gemessen. Wegen der geringen Eintauchtiefe des Thermo-

¹⁾ A. Ehringhaus, Diss. Göttingen 1916; Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 41, 368, 1916.

²⁾ St. Lindeck und R. Rothe, ZS. f. Instrmkde. 20, 285, 1900.

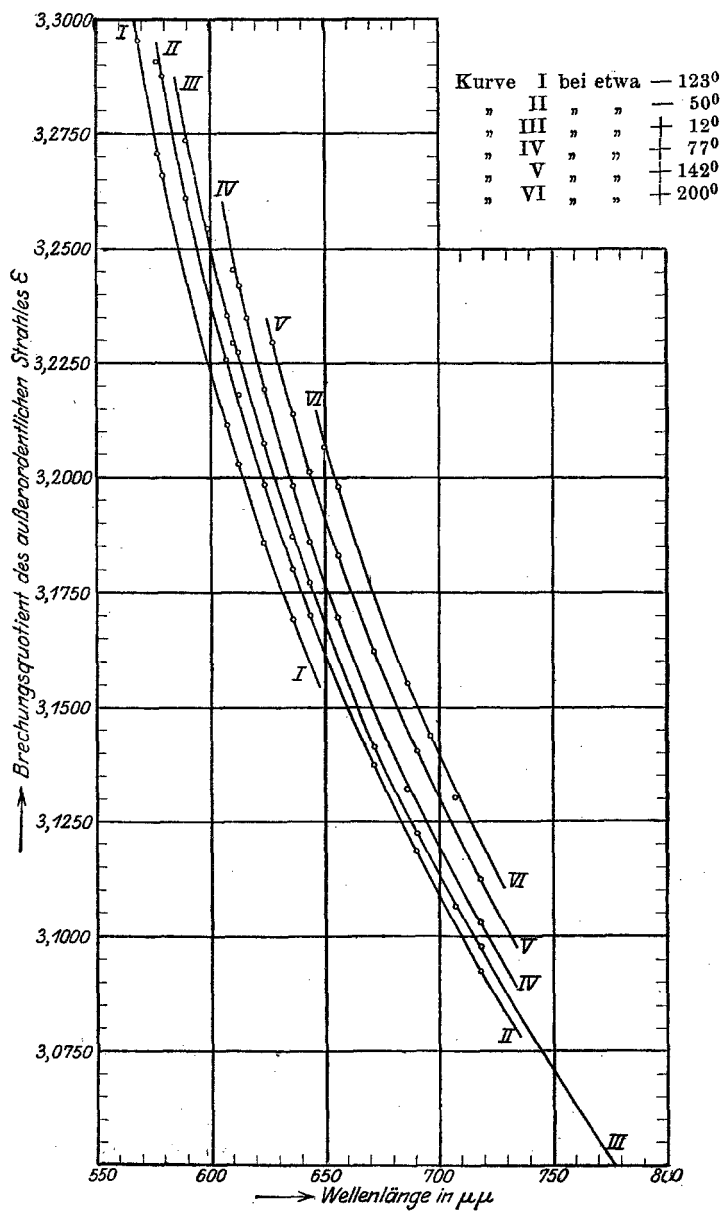


Fig. 2. Dispersion des außerordentlichen Strahles des Zinnober's bei Temperaturen zwischen -123° und 200° .

Tabelle 2. Messungsergebnisse an fünf Zinnoberprismen verschiedenen Fundortes, ausgeglichen für eine Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Prisma I	Prisma II	Prisma III	Prisma IV	Prisma V
	Almaden, Spanien		Neu-Almaden, Kalifornien	Mexiko	
	Brechender Winkel		Brechender Winkel	Brechender Winkel	
	$19^{\circ} 40,8'$	$20^{\circ} 30,4'$	$16^{\circ} 52,3'$	$20^{\circ} 7,4'$	$14^{\circ} 38,5'$

Ordentlicher Strahl ω .

599,0	2,9026	—	$+0,0025$	—	—
607,5	2,8870	$-0,0018$	$-0,0031$	—	—
610,3	2,8828	—	—	—	—
612,7	2,8801	$-0,0024$	$-0,0041$	—	—
623,9	2,8650	$-0,0025$	$-0,0032$	—	—
626,7	2,8608	$-0,0017$	$-0,0039$	$-0,0012$	$-0,0079$
636,4	2,8499	$-0,0025$	—	—	—
643,9	2,8418	$-0,0020$	—	—	—
672,0	2,8162	—	$-0,0023$	—	—
690,7	2,8017	—	$-0,0027$	—	—
707,7	2,7895	—	—	—	—
718,5	2,7832	—	$-0,0036$	—	—
762,1	2,7605	—	$-0,0044$	—	—

Außerordentlicher Strahl ε .

599,3	3,2752	—	$-0,0031$	—	—
599,0	3,2561	—	$-0,0039$	—	—
607,5	3,2380	$-0,0027$	$-0,0054$	—	—
610,3	3,2319	—	—	—	—
612,7	3,2284	$-0,0029$	$-0,0046$	—	—
623,9	3,2088	$-0,0028$	$-0,0036$	—	—
626,7	3,2040	$-0,0034$	$-0,0050$	$-0,0029$	$-0,0097$
636,4	3,1887	$-0,0026$	—	—	—
643,9	3,1778	$-0,0014$	—	—	—
672,0	3,1428	—	$+0,0004$	—	—
690,7	3,1233	—	$-0,0023$	—	—
707,7	3,1075	—	—	—	—
718,5	3,0983	—	$-0,0036$	—	—
762,1	3,0683	—	$-0,0029$	—	—

elementes von etwa 4,5 cm sind sie nur auf $\pm 4^{\circ}$ sicher. Zur Messung der höheren Temperaturen diente ein geeichtetes Quarzglasquecksilberthermometer von Dr. Siebert und Kühn, Cassel. Die Temperaturangaben sind auf $\pm 1^{\circ}$ genau anzusehen.

Die Änderung der Lichtbrechung für 1° Temperaturänderung enthält die Tabelle 4. Es läßt sich aus ihr ersehen, daß die Lichtbrechung des Zinnobers Temperaturkoeffizienten aufweist, wie die des Kalkspates ¹⁾ und Carborunds ²⁾. Die Koeffizienten des letzteren

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 976, 1912.

²⁾ O. Weigel, Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. 1915; S. 18, Tabelle 6 u. f.

Tabelle 3.

Lichtbrechung des Zinnobers im Temperaturbereich von -122 bis $+263^{\circ}\text{C}$ nach den Messungen am Prisma I von Almaden, Spanien.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω
Brechungsexponenten ω des ordentlichen Strahles.														
589,3	—	—	-48	2,9080	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
599,0	—	—	—	—	+14	2,9012	—	—	—	—	—	—	—	—
607,5	—	—	-49	2,8801	+12	2,8858	—	—	—	—	—	—	—	—
610,3	—	—	—	—	+10	2,8814	—	—	—	—	—	—	—	—
612,7	-59	2,8714	-50	2,8742	+16	2,8796	—	—	—	—	—	—	—	—
616,2	—	—	—	—	—	—	+79	2,8832	—	—	—	—	—	—
623,9	-70	2,8565	-52	2,8593	+14	2,8643	+75	2,8713	—	—	—	—	—	—
636,4	-110	2,8424	-52	2,8458	+10	2,8491	+76	2,8547	+141	2,8645	—	—	—	—
643,9	-110	2,8332	-51	2,8384	+17	2,8416	+73	2,8456	+144	2,8554	—	—	—	—
656,3	—	—	—	—	—	—	+79	2,8332	+140	2,8410	+200	2,8495	—	—
672,0	—	—	-52	2,8145	+9	2,8157	—	—	+141	2,8256	—	—	—	—
686,7	—	—	—	—	—	—	+79	2,8050	—	—	—	—	+263	2,8236 ¹⁾
690,7	—	—	-49	2,8006	+10	2,8013	—	+142	2,8091	—	—	—	—	—
697,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+201	2,8102	—	—	—
707,7	—	—	—	—	+9	2,7892	—	—	—	—	—	—	—	—
718,5	—	—	-50	2,7819	+13	2,7830	+76	2,7844	+140	2,7891	+200	2,7944	—	—
762,1	—	—	—	—	+9	2,7604	—	—	—	—	—	—	—	—
Brechungsexponenten ε des außerordentlichen Strahles.														
		ε		ε		ε		ε		ε		ε		ε
567,9	-125	3,2955	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
576,2	—	—	-56	3,2908	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
577,0	-126	3,2707	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
579,0	-121	3,2661	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
589,3	—	—	-49	3,2610	+15	3,2735	—	—	—	—	—	—	—	—
599,0	—	—	—	—	+15	3,2544	—	—	—	—	—	—	—	—
607,5	-113	3,2116	-49	3,2258	+12	3,2356	—	—	—	—	—	—	—	—
610,3	—	—	—	—	+10	3,2294	+76	3,2454	—	—	—	—	—	—
612,7	-124	3,2029	-50	3,2182	+16	3,2275	+78	3,2421	—	—	—	—	—	—
616,2	—	—	—	—	—	—	+79	3,2349	—	—	—	—	—	—
623,9	-122	3,1858	-52	3,1985	+14	3,2077	+75	3,2193	—	—	—	—	—	—
627,8	—	—	—	—	—	—	—	+142	3,2297	—	—	—	—	—
636,4	—	—	-52	3,1801	+10	3,1871	+76	3,1982	+141	3,2139	—	—	—	—
643,9	—	—	-51	3,1700	+17	3,1773	+73	3,1859	+144	3,2013	—	—	—	—
650,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+198	3,2067	—	—	—
656,3	—	—	—	—	—	—	+79	3,1696	+140	3,1831	+200	3,1982	—	—
672,0	—	—	-52	3,1375	+9	3,1415	—	+141	3,1622	+200	3,1745	—	—	—
686,7	—	—	—	—	—	—	+79	3,1322	—	+200	3,1553	—	—	—
690,7	—	—	-49	3,1184	+10	3,1223	—	+142	3,1405	—	—	—	—	—
697,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+201	3,1437	—	—	—
707,7	—	—	—	—	+9	3,1065	—	—	—	+202	3,1303	—	—	—
718,5	—	—	-50	3,0929	+13	3,0977	+78	3,1030	+140	3,1123	—	—	—	—
762,1	—	—	—	—	+9	3,0676	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Bei 263° bildete sich auf den Prismenflächen ein großer Beschlag, der weitere Messungen unmöglich machte.

Tabelle 4. Mittlere Änderung der Lichtbrechung des Zinnobers von Almaden, Spanien, bei einer Temperaturänderung um 1° in Einheiten der vierten Dezimale.

Wellen- länge in $\mu\mu$	für den ordentlichen Strahl im Temperaturbereich von					für den außerordentlichen Strahl im Temperaturbereich von				
	- 110 bis - 50 ⁰	- 50 bis + 12 ⁰	+ 12 bis + 77 ⁰	+ 77 bis + 142 ⁰	+ 142 bis + 200 ⁰	- 122 bis - 50 ⁰	- 50 bis + 12 ⁰	+ 12 bis + 77 ⁰	+ 77 bis + 142 ⁰	+ 142 bis + 200 ⁰
577,0	—	—	—	—	—	3,10	—	—	—	—
589,3	—	—	—	—	—	1,81	1,98	—	—	—
599,0	—	1,33	—	—	—	—	—	—	—	—
607,5	—	0,93	—	—	—	2,24	1,60	3,06	—	—
612,7	—	0,82	1,30	—	—	2,07	1,40	2,38	—	—
623,9	—	0,76	1,16	1,52	—	1,80	1,40	1,92	2,67	—
636,4	0,58	0,53	0,85	1,52	—	—	1,13	1,69	2,43	—
643,9	0,89	0,47	0,71	1,88	1,65	1,48	1,08	1,53	2,17	3,11
656,3	—	0,33	0,59	1,27	1,41	—	0,92	1,35	2,21	2,51
672,0	—	—	—	—	—	—	0,67	1,13	2,07	2,08
690,7	—	0,12	0,35	0,84	1,10	—	0,67	0,95	1,83	1,75
718,5	—	0,18	0,22	0,75	0,88	—	0,77	0,82	1,49	1,36

werden von denen des Zinnobers noch übertroffen. Sie wachsen um so stärker, je näher man der Absorptionsgrenze kommt.

Da der außerordentliche Strahl die stärkere Lichtbrechung besitzt, aber schwächer absorbiert wird als der ordentliche, bestätigt sich am Zinnober die Babinetsche Regel, der zufolge der stärker gebrochene Strahl auch stärker absorbiert werden soll, nicht ¹⁾.

Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. O. Mügge danke ich für die schwierige Beschaffung des kostbaren Untersuchungsmaterials und die Bereitstellung der Apparate und Mittel für diese Untersuchungen. Die Messung der Lichtbrechung bei tiefen Temperaturen ist mir durch die Direktion der Ilseder Hütte, Abteilung Bergbau, ermöglicht. Dem Leiter dieser Abteilung, Herrn Direktor Bergmann, sowie Herrn Direktor Rohne und den Herren Dipl.-Ing. Bock und Henke danke ich für die trotz großer Schwierigkeiten bereitwilligst zur Verfügung gestellte flüssige Luft.

Zusammenfassung.

1. Die Absorptionsgrenze des außerordentlichen Strahles liegt durchschnittlich um $9\mu\mu$ kurzwelliger als die des ordentlichen. Diesen Abstand behalten die beiden Grenzen auch bei ihrer Verschiebung durch Änderung der Temperatur zwischen $+14^{\circ}$ und $+260^{\circ}$.

¹⁾ Auf eine größere Zahl von Ausnahmen dieser Regel weist H. Becquerel hin, Ann. chim. phys. (6) 14, 170, 1888.

2. Die Verschiedenheit der Absorption der beiden Strahlen verursacht schwachen Pleochroismus, den man an 0,2 mm dicken Spaltungsplättchen durch Farbenumschlag aus Orangerot für den außerordentlichen, in Dunkelrot für den ordentlichen Strahl beobachten kann.

3. Im Sinne der Koenigsbergerschen Regel wandert die Absorption für 1° Temperaturerhöhung um $0,29 \mu\mu$ nach langen Wellenlängen.

4. Die Lichtbrechung des Zinnobers wurde an fünf Prismen verschiedener Fundorte bei gewöhnlicher Temperatur und an einem Prisma aus Material von Almaden, Spanien, zwischen -123 und $+263^{\circ}$ gemessen.

5. Kristalle verschiedener Fundorte besitzen nicht dieselbe Lichtbrechung. Da an solchen von Mexiko zonarer Bau zu beobachten war, scheinen die Brechungsunterschiede auf Beimengungen zu beruhen, die aus der Analysenliteratur nicht ersichtlich und daher wohl kaum chemisch nachweisbar sind.

6. Die Temperaturkoeffizienten der Lichtbrechung wachsen von 0,12 bis 1,65 Einheiten der vierten Dezimale für den ordentlichen und von 0,67 bis 3,11 für den außerordentlichen Strahl bei Annäherung an das Absorptionsgebiet.

7. Am Zinnober bestätigt sich die Babinetsche Regel, daß der stärker absorbierte Strahl auch die höhere Lichtbrechung besitzt, nicht.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, Mai 1921.
