Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 35 (1955)

Heft: 1

Artikel: Zur Farbmessung von Mineralien

Autor: Jäger, Emilie / Huttenlocher, Heinrich

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-27847

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Farbmessung von Mineralien

Von *Emilie Jäger* (Bern) und *Heinrich Huttenlocher* †

Bei der Bestimmung der optischen Konstanten von Mineralien findet man nur selten eine exakte Angabe über die Lichtabsorption. Dies mag seine Gründe einerseits in der experimentellen Schwierigkeit haben, solche Absorptionskurven aufzunehmen, andererseits ist gerade in der Mineralogie über die Ursache der Färbung noch wenig bekannt und es ist daher im allgemeinen gar nicht möglich, aus einer einzigen Farbkurve eine Aussage zu machen (PAULING 1947).

Für die quantitative Erfassung der Mineralfärbung gibt es folgende Möglichkeiten:

1. Reflexionsmessungen an polierten Mineralflächen. Sie sind nur bei stark absorbierenden Mineralien möglich und werden häufig in der Erzmikroskopie gemacht (FALINI 1942, SCHNEIDERHÖHN 1952).
2. Messungen an Mineralplättchen im durchfallenden Licht. Dazu ist es für eine quantitative Auswertung notwendig, von dem betreffenden Mineral fehlerfreie Plättchen herzustellen, was vor allem bei stark absorbierenden und gut spaltenden Mineralien (z. B. Hornblenden) wegen der stark störenden Spaltrisse oft nicht gut möglich ist. Solche Aufnahmen werden daher meist gemacht, um den Kurvenverlauf der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen festzustellen (KOLBE 1935). Bei Messungen im Mikroskop könnte man sich wohl auf eine homogene Schliffstelle beschränken, dazu wäre aber eine spezielle Apparatur notwendig, wie sie beispielsweise von DEUTSCH u. a. zur Transmissionsmessung von pleochroitischen Höfen in Biotit verwendet wurde[1]).
3. Messungen an Mineralpulvern. Hier kommen vor allem Reflexionsmessungen in Frage; Präparate für Messungen im durchfallenden Licht werden gerade bei Mineralpulvern schwierig herzustellen sein. Bei Messungen im reflektierten Licht wird das Reflexionsvermögen

---

[1]) DEUTSCH S., HIRSCHBERG D. et PICCIOTTO E. (1955): Mesure des âges géologiques par les halos pléochroiques, Experentia XI, 172.

eines Mineralpulvers verglichen mit der Reflexion einer Testsubstanz von bekanntem und möglichst gut reproduzierbarem Reflexionsvermögen. Solche Messungen haben den Vorteil, dass man sie auch bei feinkörnigen Mineralien anwenden kann und dass Spaltrisse und Inhomogenitäten in der Färbung wenig stören. Bei pleochroitischen Mineralien sollte man bei statistischer Lage der einzelnen Mineralkörner eine Mittelwertskurve zwischen den Farben der verschiedenen Schwingungsrichtungen erhalten, wie dies Fig. 5 zeigt.

G. Kortüm und seine Mitarbeiter (1947, 1953) haben sich eingehend mit der Reflexion an Pulverpräparaten beschäftigt; einige ihrer Ergebnisse seien hier kurz zitiert.

Die Gesamtreflexion eines Pulvers setzt sich aus einem einmalig an der Oberfläche reflektierten ($R_{\text{regulär}}$) und einem in das Material eingedrungenen und dann erst reflektierten Anteil (R_{diffus}) zusammen. $R_{\text{reg.}}$ ist von der Beschaffenheit, der Form und der Anordnung der Körnchen abhängig, wächst ausserdem mit zunehmenden Brechungsindizes, zunehmender Absorption und mit gröberer Korngrösse.

Für kleine Absorption und genügend feines Pulver, d. h. bei sehr kleinem $R_{\text{reg.}}$ ergibt sich für die Reflexion folgender Zusammenhang mit der Absorptionskonstanten:

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

R ist die Reflexion im Vergleich zum Standard $\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}}$, s ist der von der Korngrösse abhängige mittlere Streukoeffizient, der jedoch von der Wellenlänge unabhängig ist.

Für kleine Reflexionswerte erhält man durch Näherung aus obiger Gleichung

$$\frac{1}{R} = \frac{2 \cdot 2{,}303 \cdot a}{s} + 2 \qquad a \text{ definiert durch } \mathrm{I} = \mathrm{I}_0 \cdot 10^{-ad},$$

also einen linearen Zusammenhang zwischen Reflexion und Absorptionskonstante. Für die Abhängigkeit von der Korngrösse finden Kortüm und Haug

$$R = \frac{1}{(C_1 + C_2 \cdot \sqrt{\overline{d^2}})\, a + C_3 + C_4 \cdot \sqrt{\overline{d^2}}}$$

$C_1 - C_4$ sind Konstante, $\sqrt{\overline{d^2}}$ durch quadratische Mittelung erhaltener Mittelwert der Durchmesser.

Dies gilt wieder nur für den Fall, dass $R_{reg.}$ klein und zu vernachlässigen ist, was man durch möglichst feines Pulvern und statistische Lage der Körner erreichen kann. Andererseits wird gezeigt, dass Reflexionsspektren mit wachsender Korngrösse differenzierter werden, was durch längeren Lichtweg im Kristall verständlich wird.

KORTÜM und seine Mitarbeiter verwenden als Standard frisch gefälltes Bariumsulfat; die zu untersuchenden Proben werden solange gepulvert, bis sie bei weiterem Pulvern ihre Farbe nicht mehr ändern. Mit einem mattierten Glasstempel, der leicht angewärmt wird um zu verhindern, dass das Pulver kleben bleibt, wird die Oberfläche mit leichtem Druck unter schwachem Drehen glattgedrückt. Besondere Sorgfalt wird auf das Erzielen einer möglichst homogenen Korngrösse gelegt; dazu wird nicht im Achatmörser, sondern mit Hilfe eines Vibrators gepulvert. Mit dieser Methode erreichen KORTÜM und KORTÜM-SEILER einen relativ kleinen Fehler von $\pm 5\%$ der Extinktion.

Unsere ersten Messungen wurden gegen Bergkristallpulver gemacht; später verwendeten wir Blöcke von Magnesiumkarbonat. Man kann die Oberfläche dieser Blöcke immer wieder frisch abreiben; sie sind zwar nach KORTÜM-HAUG weniger gut reproduzierbar; für quantitative Messungen sollte man sie daher gegen Milchglasstandards testen. Unsere feinsten Pulverpräparate stellten wir nach obiger Methode her; gröbere Fraktionen erhielten wir durch Sieben. Es erwies sich allerdings notwendig, die einzelnen Fraktionen während des Siebens gut zu waschen, da an der Oberfläche grösserer Teilchen feines Pulver hängenbleibt, was die Reflexionsmessung stark stört (siehe Fig. 3). Zur Herstellung unserer grobkörnigen Präparate wurde die unterste Pulverschicht auf eine Platte gesiebt, dann ein Klebmittel aufgespritzt; dies wurde einigemale wiederholt; die letzte Lage wurde auf das feuchte Präparat lose aufgesiebt. Es zeigte sich, dass man so eine mattere Oberfläche erhält als durch das Glattdrücken mit dem Stempel (siehe Fig. 1).

Da wir bei unseren Messungen häufig einen beträchtlichen Anteil an regulärer Reflexion hatten, geben wir unsere Werte nur in % Reflexion an

$$\% R = \frac{\text{Refl.}_{\text{Probe}}}{\text{Refl.}_{\text{Standard}}} \cdot 100; \quad \text{die Transmissionswerte sind analog}$$

$$\% Tr = \frac{\text{Transm.}_{\text{Probe}}}{\text{Transm.}_{\text{Luft}}} \cdot 100$$

Die Messungen wurden mit Hilfe des Reflexionszusatzes auf dem Beckman-Spektralphotometer DU gemacht. Hier wird bei senkrechtem Lichteinfall die Reflexion im Winkelbereich zwischen 35 und 55 Grad gemessen.

Unsere ersten Messungen galten dem Problem Mineralfarbe-Strichfarbe. Interessant ist die Tatsache, dass die meisten Mineralien einen hellen Strich haben, einige aber beim Pulvern dunkler werden; nach KENNARD und HOWELL (1941) sind dies solche mit sehr starker Absorption und starker Oberflächenfarbe. Solche Mineralien werden nach unserer Ansicht dann beim Pulvern dunkler, wenn die Zunahme des diffus reflektierten Lichtes beim Durchgang durch feinere Körner kleiner ist als die Abnahme des regulär reflektierten Lichtes. Ein typisches Beispiel für diesen Fall ist der Pyrit.

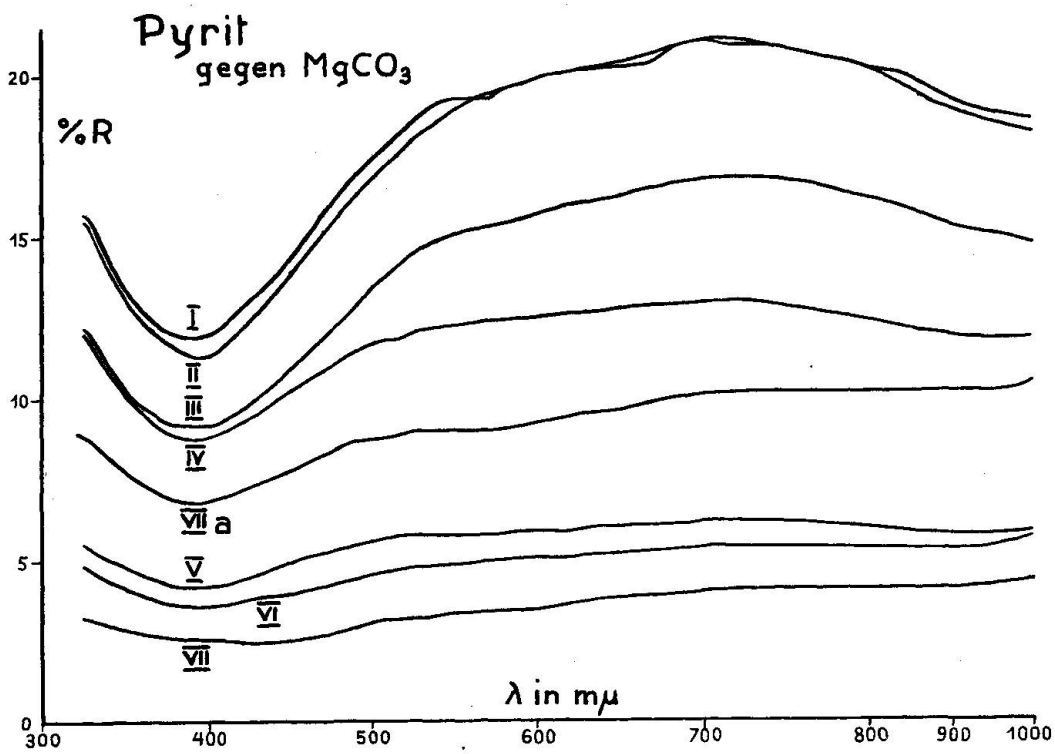

Fig. 1. Reflexionskurven verschiedener Korngrössen von Pyrit, I: 0,1—0,2 mm, II: 0,07—0,1 mm, III: 0,042—0,070 mm, IV: 0,015—0,042 mm, V—VII zunehmend feineres Korn, VIIa dieselbe Korngrösse wie VII, nicht aufgesiebt, sondern durch den Stempel glattgedrückt.

Obwohl man hier bei der feinsten Korngrösse nur mehr ein Reflexionsvermögen von einigen % hat (die Korngrösse ist wegen des Zusammenballens der Teilchen schwer bestimmbar, wahrscheinlich in der Grössenordnung von μ), sieht man noch feinste gelbe Punkte aufblitzen, d. h. selbst von dieser geringen Reflexion ist noch der grösste Anteil einmalig reflektiert. Der Reflexionsabfall gegen grössere Wellenlängen

bei den grobkörnigsten Pulvern (bei feineren ist eher ein leichter Anstieg zu bemerken) zeigt die Abhängigkeit der regulären Reflexion von der Form der Teilchen. Das Minimum bei 390 m μ ist wahrscheinlich stofflich bedingt, über die Beziehung von grosser selektiver Reflexion zu Absorption ist jedoch wenig bekannt. Es wäre interessant zu beobachten, ob sich, wie es nach unseren Messungen scheint, das Reflexionsminimum bei der feinsten Korngrösse tatsächlich nach grösseren Wellenlängen verschiebt; leider reicht unsere Messgenauigkeit dazu nicht mehr aus. Aus Kurven VII und VIIa [beide sind Messungen an derselben Korngrösse, VII lose aufgesiebt, VIIa flachgedrückt] ist ersichtlich, wie stark die reguläre Reflexion beim Glattdrücken der Oberfläche anwächst. Allerdings ist dafür Pyrit mit seinem hohen Oberflächenreflexionsvermögen ein extremes Beispiel.

Für den zweiten Fall, helleres Pulver, machten wir Messungen an rotem und braunem Glaskopf.

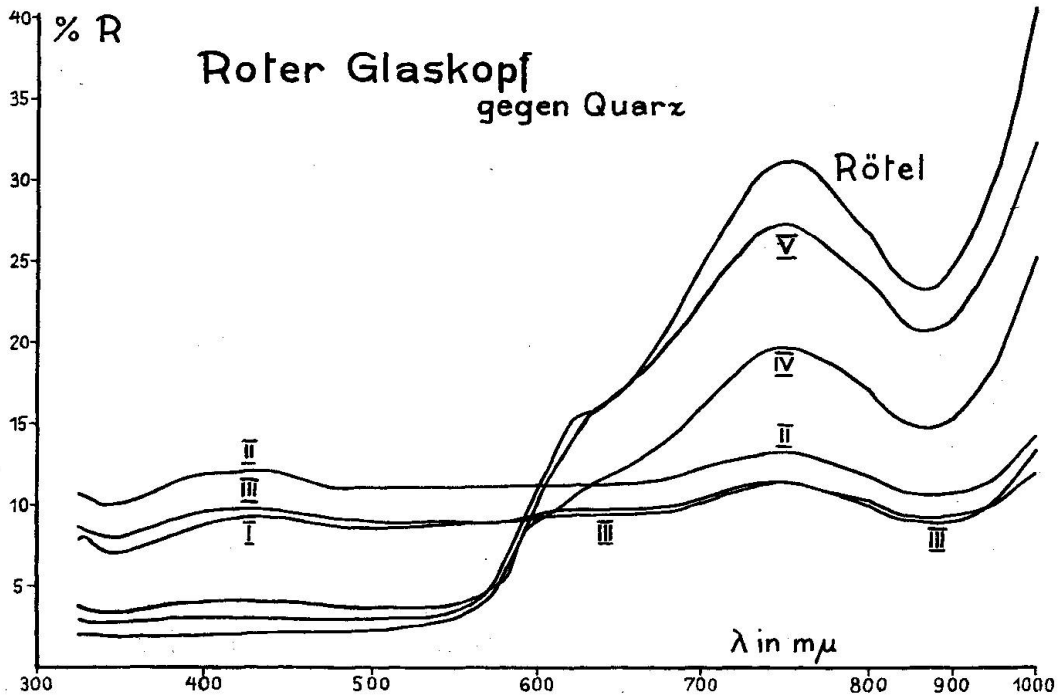

Fig. 2. Reflexionsspektren für roten Glaskopf. Die Kurven I—IV gelten für dieselben Korngrössen wie in Fig. 1.

Kurven I—III sind typisch für reguläre Reflexion; die stoffliche Eigenfarbe kommt erst bei IV, V und beim Rötel zur Geltung; erst hier ist die reguläre Reflexion gering im Vergleich zur diffusen. Das Höher-

liegen von II als I, die doch beide ungefähr denselben Verlauf, d. h. denselben geringen Anteil an diffuser Reflexion haben, ist wieder nur durch Abhängigkeit von der Form der Teilchen zu erklären.

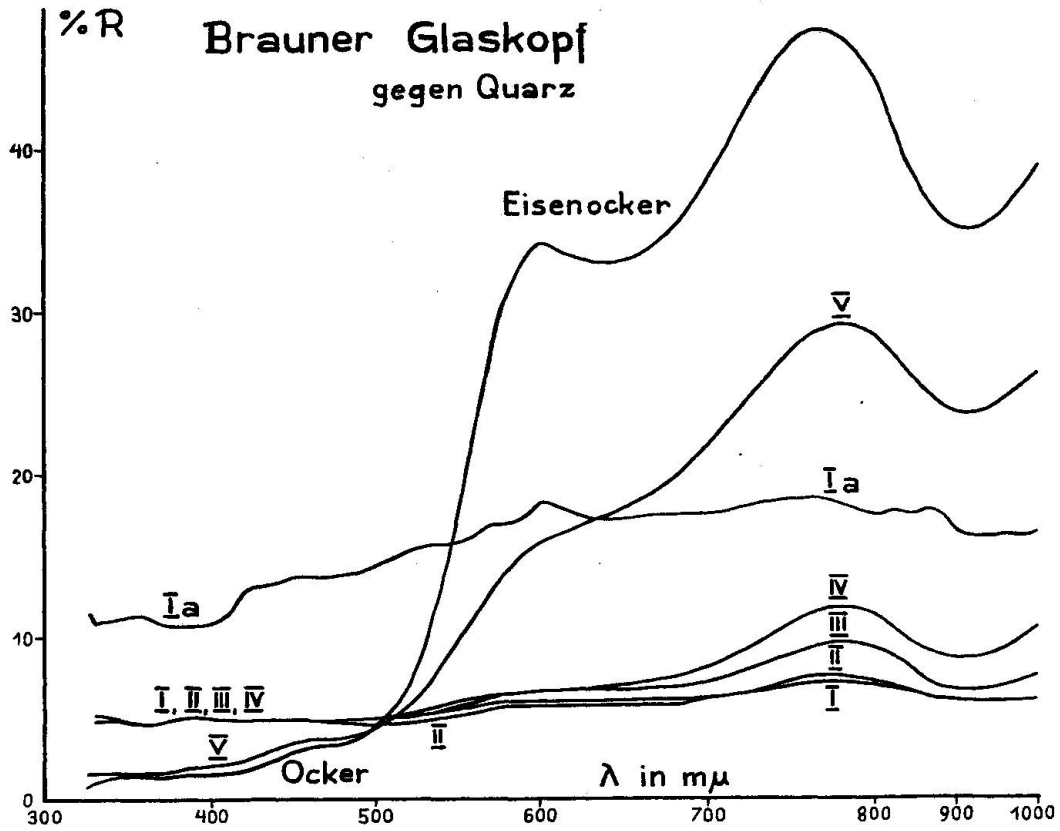

Fig. 3. Reflexion von braunem Glaskopf. Die Korngrössen sind wieder dieselben. Kurve Ia hat dieselbe Korngrösse wie I, wurde aber beim Sieben nicht gewaschen.

Hier ist die reguläre Reflexion bis zur Korngrösse < 0,015 mm konstant; erst das feinere Pulver zeigt das richtige Limonitspektrum. Ein Vergleich mit der nicht gewaschenen Fraktion Ia zeigt, dass durch solche inhomogenen Pulver nicht nur die Höhe, sondern auch der Verlauf der Kurve stark verfälscht wird.

Bei beiden Stoffen, Hämatit und Limonit, ist die Lichtdurchlässigkeit noch ausreichend, um beim Pulvern zu merklicher Zunahme des diffus reflektierten Lichtes zu kommen, und es ist durch genügend feine Körnung sogar möglich, die reguläre Reflexion so zu verringern, dass man zur typischen Farbkurve des Stoffes kommt, wie ein Vergleich mit konzentrierter $FeCl_3$-Lösung zeigt.

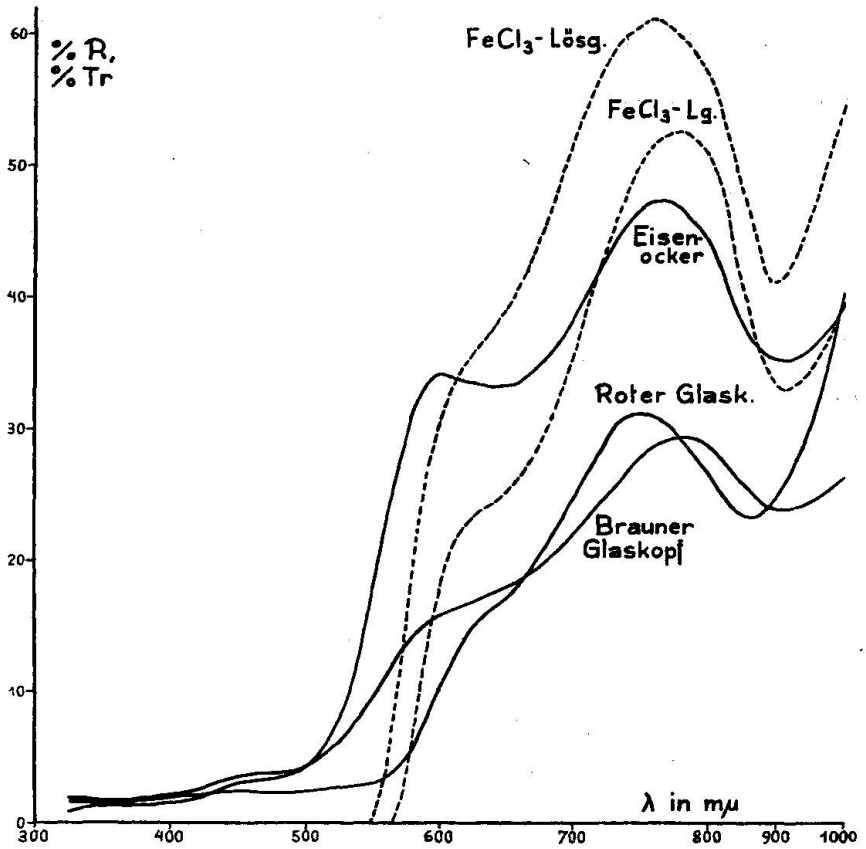

Fig. 4. $FeCl_3$-Lösung verschiedener Konzentration (1 : 2) in % Tr, Limonit und Hämatit in Reflexion

Zum Vergleich von Transmissionsspektren von Lösungen mit Reflexionsaufnahmen darf man natürlich nur, und da mit Vorsicht, den Verlauf der Kurven heranziehen. Anders ist es, wie aus obigen Überlegungen hervorgeht, wenn man Reflexionsspektren von Pulvern mit Transmissionsspektren von Plättchen desselben Stoffes vergleicht. Ein Beispiel dafür gibt Fig. 5.

Da der synthetische Rubin bei Belichtung eine intensive rote Fluoreszenz zeigt[2]), geben wir die Werte hier nur bis 700 m μ. Trotz dieser Fluoreszenz liegen die Reflexionskurven I und II in ihrem Verlauf und in der Lage der Extremwerte gut zwischen den Kurven von α und γ; das starke Ansteigen der Reflexionskurven gegen höhere Wellenlängen ist durch die Fluoreszenz bedingt.

---

[2]) „Gem Testing" by B. W. Anderson, Heywood & Co., Ltd, London, 1947.

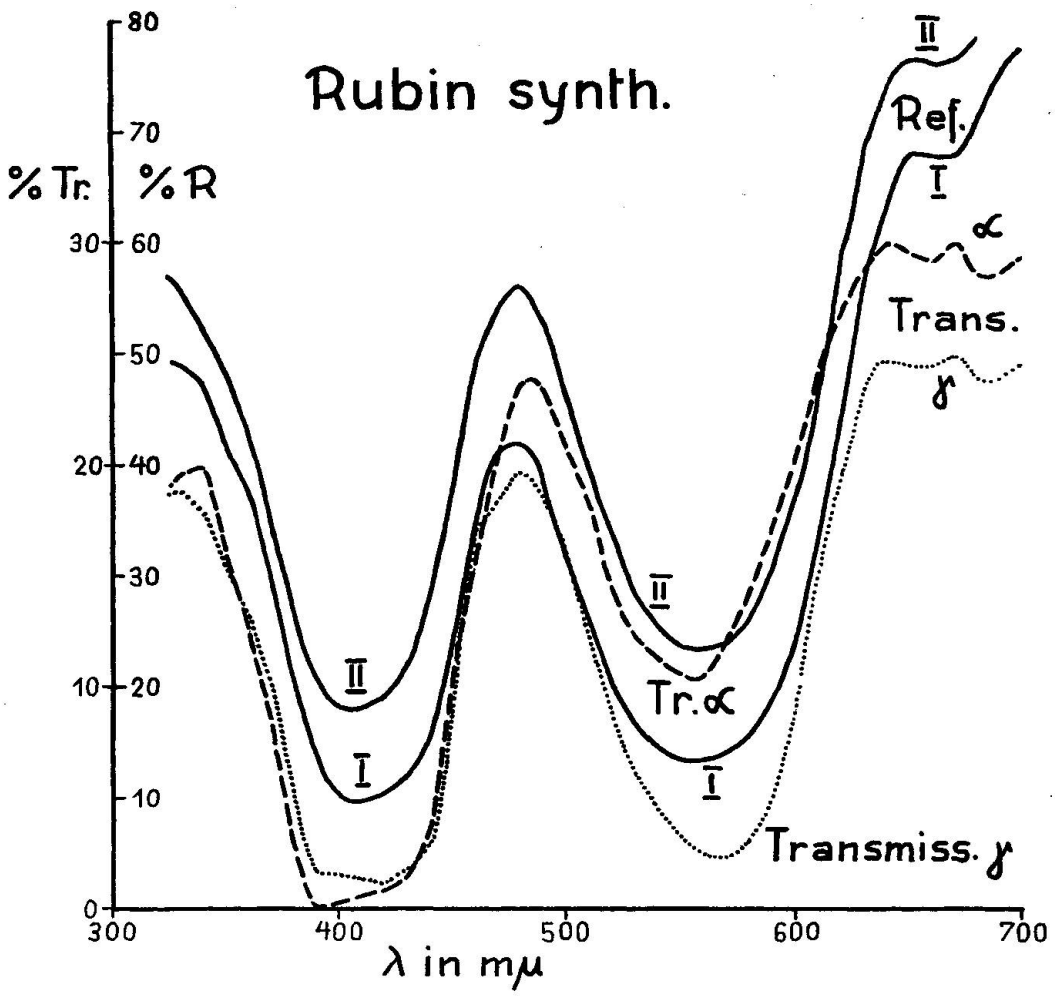

Fig. 5. Transmissionsmessungen für die Schwingungsrichtungen α und γ von synthetischem Rubin (gebrochene Linien) im Vergleich zu Reflexionsspektren des Pulvers.

Am Beispiel Rubin beobachten wir beim Pulvern eine Farbänderung von Blutrot in Blaurot. Solche Farbänderungen mögen verschiedene Ursachen haben. Wie mehrere Messungen an Rubinpulvern zeigen (siehe Kurven I und II), werden hier die Lagen der Absorptionsmaxima durch das Pulvern nicht verändert; die Reflexionskurven werden mit kleinerer Korngrösse nur höher und breiter. Da die Sichtbarkeitsgrenze des Lichtes durch das kurzwellige Absorptionsmaximum geht, rückt bei feineren Pulvern die Reflexion gegen den blauen Teil des Spektrums. Dies wird bei Mineralien schwacher und mittlerer Absorption eine häufige Ursache der Farbänderung beim Pulvern sein. Man ist versucht, diesen Effekt auch für die Farbänderung von Kaliumbichromatpulvern verantwortlich

zu machen: grobkristallines Bichromat ist orangerot, feines gelb. Wie KORTÜM und KORTÜM-SEILER aber zeigten, ändert sich durch das Vergrössern der Oberfläche beim Pulvern die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums, das als überlagerte Gitter- und Radikalschwingung gedeutet wird.

Die dritte Möglichkeit einer Farbänderung beim Pulvern besteht bei stark absorbierenden Mineralien in einer Änderung der regulären Reflexion. Da diese nicht nur von der Absorption, sondern auch von der Art der Körner abhängig ist, wird sie selbst im einzelnen Fall schwierig zu erklären sein.

Die häufigste Anwendung von Reflexionsmessungen wird wohl die Aufnahme von typischen Farbkurven sein. Solche Messungen sind erst dann wertvoll, wenn man gleichzeitig die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Minerals untersucht. Beim Vergleich verschiedener Mineralien ist es notwendig, immer dieselbe Methode anzuwenden; dazu scheint uns die von KORTÜM und KORTÜM-SEILER am günstigsten. Bei schwach absorbierenden Mineralien ist es allerdings notwendig, auch gröbere Korngrössen zu messen, da hier bei feinem Korn das Reflexionsspektrum wenig differenziert ist und so Einzelheiten verloren gehen können.

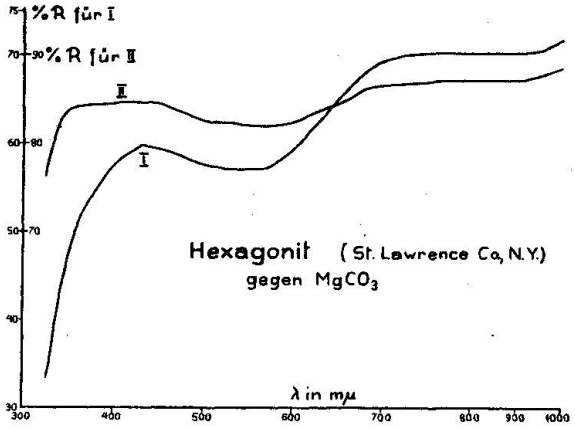

Fig. 6. Reflexion von Hexagonit (Mn-Tremolit). Kurve I gibt die Reflexion für Korngrösse 0,07—0,1 mm, Kurve II feinstes Pulver nach KORTÜM und KORTÜM-SEILER.

Hier ist die Absorption so gering, dass Details bei gröberem Korn wesentlich besser zum Ausdruck kommen. Wir glauben aber, dass es auch bei stärkerer Absorption günstig sein wird, die Reflexion gröberer Pulver zu messen; so erhält man die Form der Kurve der regulären Reflexion.

Der Fehler durch inhomogene Körnung ist natürlich bei gröberen Fraktionen wesentlich grösser, dafür ist die statistische Verteilung beim Aufsieben besser. Bei mittlerer Färbung (Hornblende Finero) fanden wir für die Korngrösse 0,015—0,042 mm einen max. Fehler von $\pm 10\%$ der Reflexion, den man durch Wiederholung der Messung noch verringern kann. Trotz dieses relativ grossen Fehlers kann man im Verlauf der Kurve Einzelheiten nachweisen, die weit innerhalb dieser Fehlergrenze liegen, da der Fehler zwischen den einzelnen Werten einer Kurve von der Korngrösse nicht abhängig, also wesentlich kleiner ist.

Im folgenden zeigen wir einige Beispiele von Reflexionsmessungen an grünen Hornblenden. Die Kurven I-IV bedeuten wieder dieselben Korngrössen wie in Fig. 1; Kurven V sind die Messungen nach Kortüm und Kortüm-Seiler.

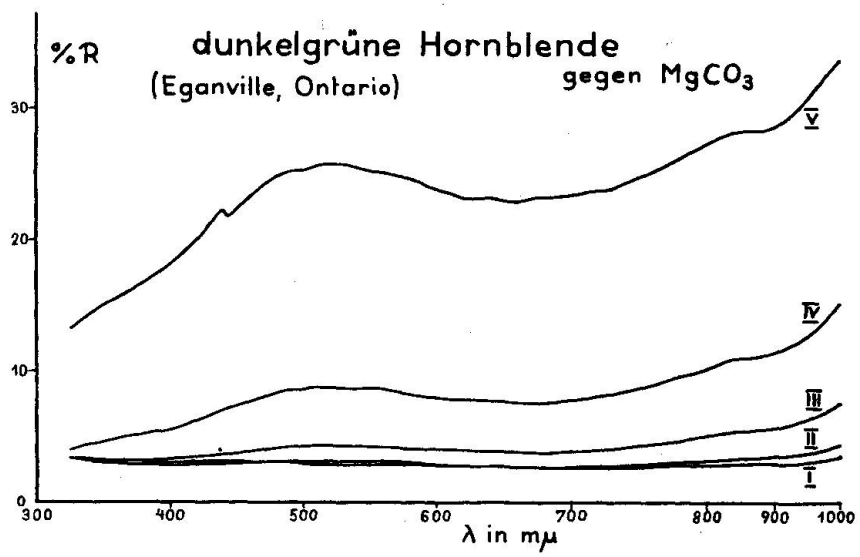

Fig. 7. Intensiv gefärbte grüne Hornblende.

Die Kurven I—III zeigen ein Überwiegen der regulären Reflexion; erst Kurve V ist die richtige Farbkurve. Sie zeigt auch als einzige ein Absorptionsmaximum bei 445 m μ.

In Fig. 8 steckt in der Reflexion der Kurve II bereits ein grosser Anteil an R_{diffus}; Kurve III ist hier schon typische Farbkurve.

In Fig. 9 und 10 sind III schon typische Farbkurven; Kurven V geben noch gut alle Einzelheiten der Kurven gröberen Pulvers wieder.

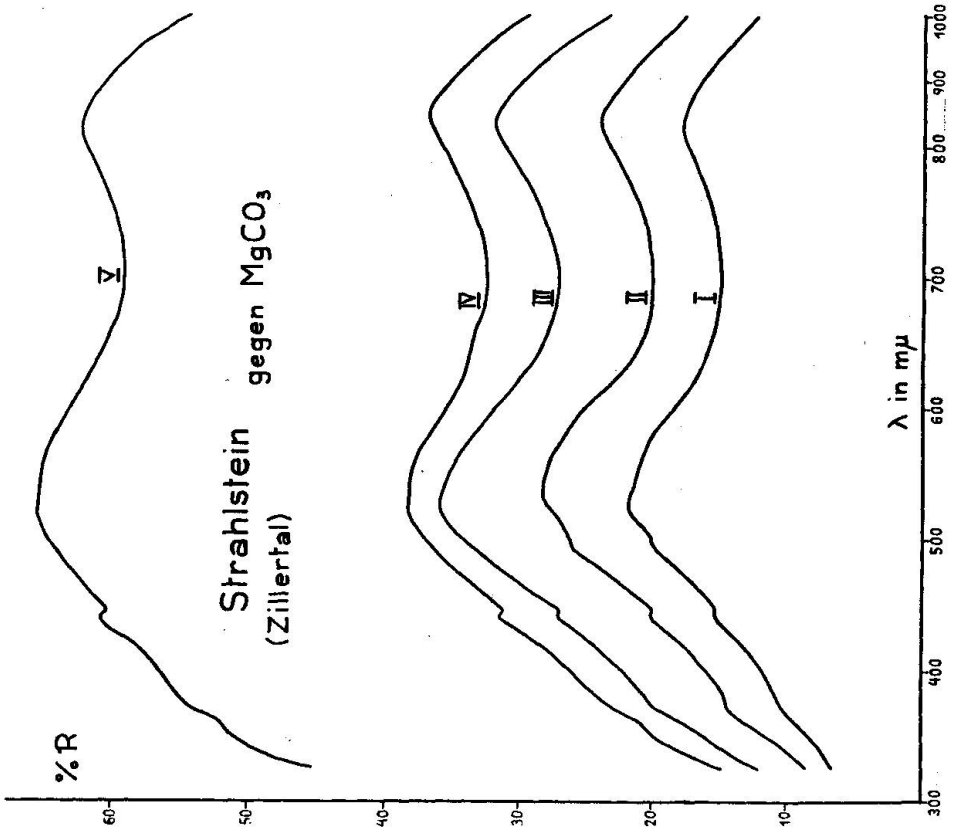

Fig. 9. Strahlstein Zillertal.

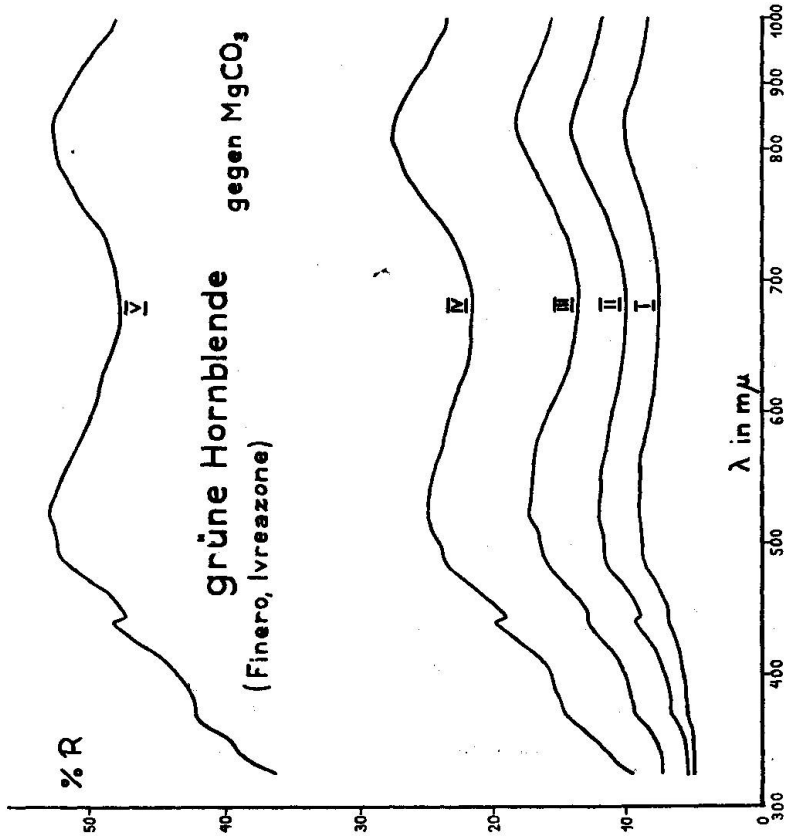

Fig. 8. Grüne Hornblende mittlerer Absorption.

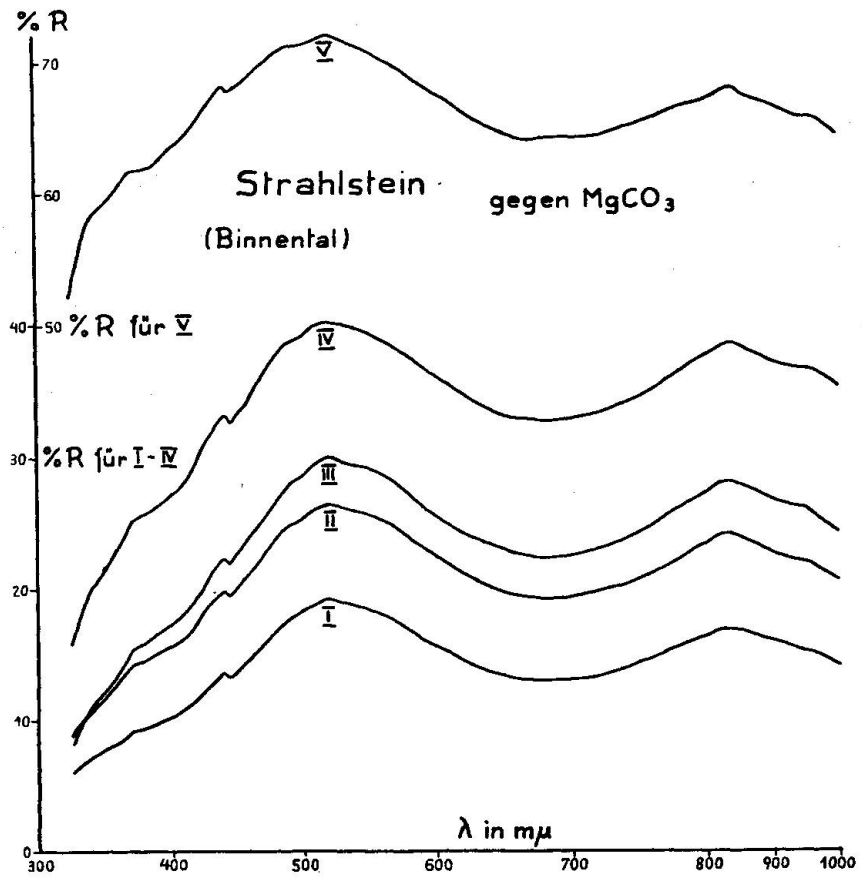

Fig. 10. Strahlstein Binnental.

Aus obigen Messungen sieht man, dass zu Vergleichsmessungen innerhalb der Gruppe grüner Hornblenden die Methode KORTÜM und KORTÜM-SEILER sehr günstig wäre. Kurve V ist bei allen gemessenen Proben typische Farbkurve.

Bei sämtlichen Hornblenden fiel uns ein Absorptionsmaximum bei 445 m μ auf, in dem wir eine Reaktion $Fe^{II}-Fe^{III}$ vermuteten. Wir untersuchten daher verschiedene Fe^{II}- und Fe^{III}haltige grüne Mineralien.

Alle untersuchten Proben (siehe Fig. 11) zeigen eine Absorption im Bereich von ungefähr 450 m μ, nur sind die Lagen dieser Absorption bei Mineralien verschiedener Gruppen anscheinend um kleine Beträge in der Wellenlänge verschoben. Soweit man aus den wenigen Messungen an grünen Hornblenden etwas aussagen kann, liegt hier die Absorption stets bei 445 m μ; bei braunen Hornblenden konnte diese Absorption nicht ge-

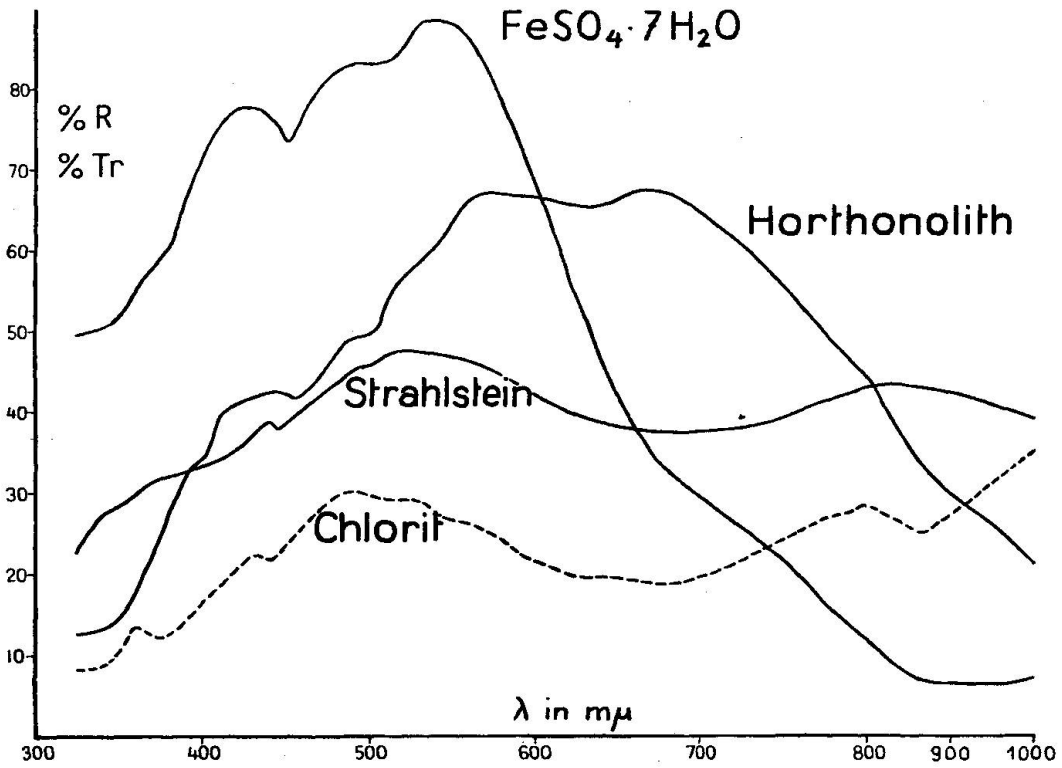

Fig. 11 gibt eine Zusammenstellung der Reflexion einiger grüner Mineralien und die Reflexionskurve von $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Chlorit ist in Transmission gemessen [3]).

funden werden. Bei Lichtdurchlässigkeitsmessungen an Vivianitplättchen fand E. Kolbe (1935) ein scharfes Absorptionsmaximum bei 554 mμ[3]). Wegen der Tatsache, dass sich Vivianit erst bei Luftzutritt, d. h. bei teilweiser Aufoxydation des Eisens blau färbt, deutet Kolbe diese Färbung ebenfalls als Fe^{II}–F^{III}-Färbung.

Unsere nächste Aufgabe wird sein, diese Eisenfärbung näher zu untersuchen und eine grössere Anzahl von Reflexionsmessungen mit den chemischen Analysen der entsprechenden Minerale zu vergleichen.

Zum Abschluss möchte ich hier meines verehrten Lehrers, Herrn Professor Huttenlocher, gedenken. Mit ihm ist ein unermüdlicher Helfer und Berater und ein väterlicher Freund dahingegangen. Ich möchte ihm hier für all seine Mühe bestens danken.

---

[3]) Gerade dann, wenn man die Lage der Absorptionsmaxima sucht, ist ein Vergleich von Transmissions- und Reflexionsmessungen nicht ganz korrekt, da sich durch anomale Dispersion der Brechungsindizes im Absorptionsgebiet die Lage der Bande beim Pulver um kleine Beträge nach kürzeren Wellenlängen verschieben kann (4).

Herrn Prof. FEITKNECHT verdanke ich wertvolle Diskussionen, Herrn Prof. NOWACKI die Möglichkeit, die Arbeit nach dem Tode von Prof. HUTTENLOCHER fertigzustellen. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danke ich für die Unterstützung bestens. Dem Theodor-Kocher-Institut danke ich für die bereitwillige Überlassung des Photometers für unsere Messungen, Herrn SCHILLING für seine Hilfe bei der Herstellung der optischen Präparate.

Literaturverzeichnis

FALINI P. (1942): Ricerche sulla colorazione dei minerali opachi e delle leghe metalliche per mezzo della dispersione dei poteri riflettenti, con applicazioni al riconoscimento dei minerali. Atti Reale Accad. Ital., Classe d. Sc. fis., mat. e nat., Vol. XIII, Nr. 11.

KENNARD T. G. und HOWELL D. H. (1941): Types of coloring in minerals. Amer. Min. **26**, 405.

KORTÜM G. — HAUG P. (1953): Reflexionsspektren von Pulvern. Zeitschrift für Naturforschung **8 a**, 372.

KORTÜM G. — KORTÜM-SEILER M. (1947): Die Aufnahme quantitativer Absorptionsspektren fester Stoffe in Reflexion. Zeitschr. f. Naturforschg. **2 a**, 652.

KOLBE E. (1935): Über die Färbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen. N. Jb. f. Min., 69. Bbd. [A], 183.

McCONNELL H. — DAVISON N. (1950): Spectrophotometric Investigation of the Interaction between Iron (II) and Iron (III) in Hydrochloric Acid Solutions. Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 5557.

PAULING L. (1947): Unsolved Problems of Structure Chemistry. Chem. Eng. News **25**, 2970.

POHL R. W. (1941): Einführung in die Optik. Springer, Berlin.

SCHNEIDERHÖHN H. (1952): Erzmikroskopisches Praktikum. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Bern.

Eingegangen, den 4. April 1955.