

ing ratio for liquid (non-superfluid) He, but considerably higher than for all other liquid metals. A confusing feature is, however, that in liquid He the even mass isotope possesses the greater viscosity, while the opposite is the case in Li. A rigorous theoretical treatment is certainly needed. If the DEBYE temperature criterium is the more important one, then in lithium below the melting point even

greater isotopic differences should occur. Work is in progress at this laboratory to compare the tracer self-diffusion coefficients of solid  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$ .

This research has been supported by Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd and by Chalmerska Forskningsfonden. We are obliged to Drs. J. N. MUNDY, A. OTT and A. SJÖLANDER for interesting discussions. We thank ing. H. OLSSON for his able assistance at many stages of the work.

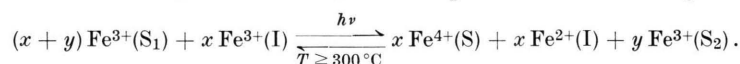
## Farbzentren des Eisens als Ursache der Farbe von Amethyst

GERHARD LEHMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **22 a**, 2080—2085 [1967]; eingegangen am 3. August 1967)

Durch Elektronenspinresonanzuntersuchungen wurden drei Zentren dreiwertigen Eisens in Amethyst nachgewiesen: auf Si-Gitterplatz mit einem Alkali- oder Erdalkalium auf benachbartem Zwischengitterplatz ( $S_1$ ) bzw. mit einem Proton an einem der vier nächsten Sauerstoffatome ( $S_2$ ) und ein völlig andersartiges Zentrum, das auf Grund optischer Absorptionsuntersuchungen als Zwischengitterion (I) gedeutet wird. Die Intensitätsänderungen dieser Zentren beim Bleichen und Verfärben des Amethysts lassen sich verstehen unter der Annahme, daß beim Verfärben  $S_1$ -Zentren zu vierwertigem Eisen oxidiert und ebenso viele I-Zentren zu zweiwertigem reduziert werden. Dabei entstehen  $S_2$ -Zentren aus  $S_1$  als Nebenprodukt der Bestrahlung:



Eine ESR-Linie des Amethystzentrums wurde gefunden, die mit dieser Deutung in Einklang ist. Die Absorptionsbanden bei 545 und 357 nm werden als Elektronenüberführungsbanden  $t_1(\pi) \rightarrow 2e$  und  $t_1(\pi) \rightarrow 3t_2$  gedeutet. Eine eindeutige Zuordnung der schwächeren Kristallfeldbande bei 950 nm ist dagegen bisher nicht möglich. Für  $\text{Fe}^{4+}$  in tetraedrischer Anordnung ist eine Bande in diesem Spektralbereich zu erwarten, andererseits zeigt auch zweiwertiges Eisen in synthetischen Quarzen eine gleiche oder zumindest sehr ähnliche Bande. Ihre Lage erlaubt eine klare Entscheidung darüber, welcher von zwei möglichen Zwischengitterplätzen durch das zweiwertige Eisen und damit wahrscheinlich auch durch die I-Zentren des dreiwertigen besetzt wird.

Die Farbe von Amethyst ist lange Gegenstand von Vermutungen gewesen. HOLDEN<sup>1</sup> konnte 1925 zeigen, daß die Farbtiefe mit dem Eisengehalt wächst, seine sorgfältigen Untersuchungen zeigen aber auch, daß von einer streng quantitativen Beziehung keine Rede sein kann. Die Farbe ist thermisch instabil, die Aktivierungsenergie der Entfärbung ist mit 55 kcal/mol<sup>2</sup> praktisch gleich der Energie der optischen Anregung, die zu der Bande bei 545 nm führt. Auch UV-Licht bleicht Amethyst<sup>3</sup>. Bereits 1906 hatte BERTHELOT<sup>4</sup> gezeigt, daß radioaktive Strahlung einen solchen farblosen Amethyst wieder verfärbt, auch die Energie von RÖNTGEN-Strahlen

reicht dazu aus. Bei Temperaturen oberhalb 350 °C wird Amethyst irreversibel gelb gefärbt in Bereichen, die vorher intensive Amethystfärbung aufwiesen. Dieser gelbe Amethyst gleicht dem in der Natur vorkommenden Citrin völlig; die meisten als Schmucksteine verwandten Citrine sind erhitzte Amethyste.

Die Entstehung der Färbung durch ionisierende Strahlung legt nahe, ein ungepaartes Elektron oder Defektelektron, delokalisiert über mehrere Sauerstoffatome ähnlich dem Rauchquarzzentrum<sup>5</sup>, oder eine ungewöhnliche Wertigkeit des Eisens als Ursache der Färbung anzusehen.

<sup>1</sup> E. F. HOLDEN, Am. Mineralogist **10**, 203 [1925].

<sup>2</sup> M. SCHLESINGER, A. J. COHEN u. H. L. POLLAK, Bull. Am. Phys. Soc. [II] **10**, 609 [1965].

<sup>3</sup> G. LEHMANN u. W. J. MOORE, unveröffentlichte Messungen.

<sup>4</sup> M. BERTHELOT, C. R. Acad. Sci. Paris **143**, 477 [1906].

<sup>5</sup> J. H. E. GRIFFITH, J. OWEN u. I. M. WARD, Rept. Conf. Defects Crystalline Solids, London 1954, 81 [1955]. — M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London **A 231**, 404 [1955].

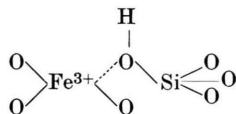


### Elektronenspinresonanzuntersuchungen

Natürlicher Amethyst zeigt eine große Zahl von ESR-Linien mehr oder minder starker Intensität, von denen erst etwa die Hälfte gedeutet ist. Das intensivste Spektrum hat im allgemeinen ein Zentrum  $S_1$ <sup>6,7,8</sup>, das auf Grund der Quartett-Hyperfeinstruktur und der Symmetriewinkel als ein  $Fe^{3+}$  auf Si-Gitterplatz mit einem Alkali- oder Erdalkalium auf benachbartem Zwischengitterplatz gedeutet werden muß. Seine Intensität nimmt bei Entfärbung zu und bei Verfärbung ab, es ist daher als Vorläufer des Amethystzentrums anzusehen.

Ein völlig anderes Spektrum dreiwertigen Eisens wurde zuerst in synthetischem, eisendotiertem Quarz gefunden<sup>9</sup>, kommt aber auch in Amethyst vor<sup>10</sup>, im allgemeinen aber in geringerer Konzentration als  $S_1$ . Seine Symmetriewinkel stimmen mit denen des Quarzgitters praktisch überein, eine Hyperfeinstruktur fehlt. Daher ist eine Deutung dieses Zentrums aus den Ergebnissen der Elektronenspinresonanz nicht möglich. Aus später zu erörternden Gründen wurde es als ein Zwischengitterzentrum I gedeutet. Seine Konzentration nimmt wie die von  $S_1$  bei Entfärbung zu und bei Verfärbung ab, wenn auch in geringerem Maße als  $S_1$ .

Ein drittes Zentrum dreiwertigen Eisens entsteht aus  $S_1$  bei Bestrahlung als Nebenprodukt<sup>3</sup>. Die Abb. 1 und 2 zeigen das Spektrum für Rotation um zwei zueinander senkrechte Achsen. Es werden fast nur Übergänge  $\pm M_s$  innerhalb des gleichen KRAMERS-Dubletts beobachtet. Diese Linienarmut weist auf eine Nullfeldaufspaltung hin, die wesentlich größer als die Mikrowellenfrequenz von 9,5 GHz ist. Jede Linie dieses Zentrums ist ein Dublett mit einer Aufspaltung von etwa 2 Oersted. Diese Hyperfeinstruktur stammt von einem Proton an einem der vier benachbarten Sauerstoffatome:



Aus der Größe der Aufspaltung errechnet sich eine Elektronendichte der d-Elektronen am Proton von etwa 0,4%. Für jedes  $Fe^{3+}$  auf Si-Gitterplatz sind vier räumlich verschiedene Konfigurationen mög-

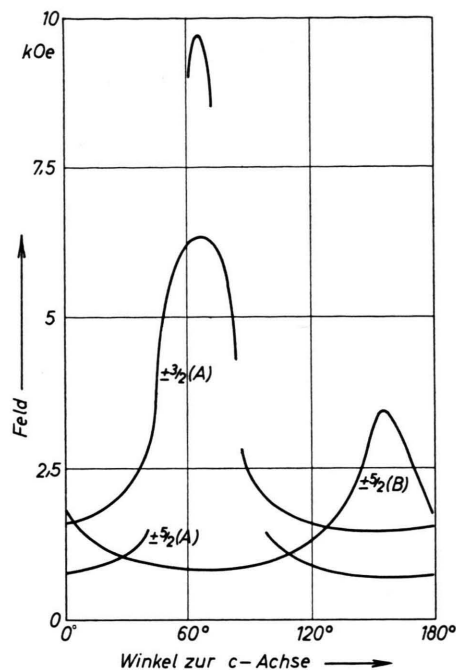


Abb. 1. ESR-Spektrum des  $S_2$ -Zentrums bei 9,5 GHz für eine Rotation um die zweizählige Achse.

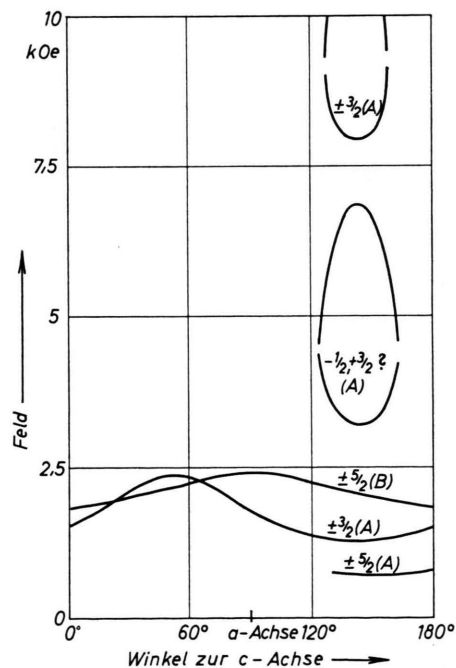


Abb. 2. ESR-Spektrum des  $S_2$ -Zentrums bei 9,5 GHz für eine Rotation in der  $a$ - $c$ -Ebene.

<sup>6</sup> T. I. BARRY u. W. J. MOORE, Science **144**, 289 [1964].

<sup>7</sup> D. R. HUTTON, Phys. Letters **12**, 310 [1964].

<sup>8</sup> T. I. BARRY, P. MC NAMARA u. W. J. MOORE, J. Chem. Phys. **42**, 2599 [1965].

<sup>9</sup> L. M. MATARRESE, J. S. WELLS u. R. L. PETERSON, Bull. Am. Phys. Soc. [II] **9**, 502 [1964].

<sup>10</sup> G. LEHMANN u. W. J. MOORE, J. Chem. Phys. **44**, 1741 [1966].

lich, die auch sämtlich beobachtet werden. Sie lassen sich in zwei nichtäquivalente Paare (A) und (B) ordnen, die symmetrisch zur  $a$ -Achse des Quarzgitters liegen. Daher fallen für Orientierungen parallel und senkrecht zur  $a$ -Achse die zwei Spektren eines Paares zusammen. Für die Rotation in der  $a-c$ -Ebene ist jeweils nur ein Spektrum jedes Paares gezeigt. Die Symmetriewinkel weichen nur um wenige Grade von den Winkeln ab, welche die Si—O-Verbindungslinien der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder mit den Achsen des Gitters bilden und deuten in die erwartete Position des jeweiligen Protons.

Zur Ermittlung der genauen Kristallfeldparameter sind Messungen mit einer höheren Mikrowellenfrequenz nötig, es können bisher nur Minimalwerte für die Nullfeldaufspaltungen angegeben werden. Sie sind in Tab. 1 den Aufspaltungen der  $\text{S}_1$ - und I-Zentren gegenübergestellt.

Zentrum	$\pm 1/2, \pm 3/2$	$\pm 3/2, \pm 5/2$
$\text{S}_1$	24,2 GHz	35,4 GHz
$\text{S}_2$	>28 GHz	>30 GHz
I	6,4 GHz	7,4 GHz

Tab. 1. Nullfeldaufspaltungen der ESR-Zentren dreiwertigen Eisens.

Das Fehlen der  $\pm 1/2$  Resonanzlinien in allen Orientierungen ist bisher noch ein Rätsel, für Spektrum (B) wurde auch keine  $\pm 3/2$  Resonanz beobachtet. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Nullfeldaufspaltung so groß ist, daß diese Niveaus bei 300 °K unbesetzt bleiben. Andererseits ist auch kein Fall bekannt, in dem die Aufspaltung des  $\pm 1/2$  Dubletts im Magnetfeld in allen Orientierungen kleiner als die Mikrowellenfrequenz von 9,5 GHz bleibt, was einem sehr kleinen effektiven  $g$ -Wert (unter 0,7) entsprechen würde. In diesem Fall sollte diese Resonanzlinie mit einer kleineren Mikrowellenfrequenz zu beobachten sein.

Die Umwandlung von  $\text{S}_1$ - in  $\text{S}_2$ -Zentren ist ein interessantes Beispiel einer Reaktion im festen Zustand. Ihre Kinetik ist noch völlig ungeklärt, es ist jedoch denkbar, daß durch ionisierende Strahlung Protonen von unverzweigten Si—OH-Endgruppen abgespalten werden, da Amethyst stets größere Mengen OH-Gruppen enthält<sup>11</sup>.  $\text{S}_2$ -Zentren sind thermisch instabil, das Gleichgewicht scheint prak-

tisch völlig auf Seiten des  $\text{S}_1$ -Zentrums zu liegen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist jedoch deutlich kleiner als die der Amethystentfärbung, und gegen UV-Licht sind  $\text{S}_2$ -Zentren beständig<sup>3</sup>.

### Synthetischer Amethyst

Wird bei der hydrothermalen Synthese von Quarz eine senkrecht zur  $c$ -Achse geschnittene Quarzplatte als Kristallkeim verwandt, so erfolgt der Einbau dreiwertigen Eisens nur in Form von I-Zentren.  $\text{S}_1$ -Zentren sind nicht nachweisbar, obwohl Alkali- und Erdalkalitionen in Mengen eingebaut werden, die durchaus vergleichbar mit denen in natürlichem Amethyst sind. Ein solcher Kristall kann durch Bestrahlen nicht in Amethyst verwandelt werden. Dagegen wird Eisen auch in zweiwertiger Form eingebaut, das eine intensive Grünfärbung hervorruft. Geringe Mengen  $\text{S}_1$ -Zentren werden unter den positiven Rhomboederflächen (10 $\bar{1}$ 1) dieser Kristalle beobachtet<sup>8</sup>, wo sich in oberflächennahen Bereichen eine leichte Amethystfärbung erzeugen läßt<sup>12</sup>. Durch Verwendung einer parallel zu den Rhomboederflächen geschnittenen Kristallplatte als Keim gelang der Einbau von dreiwertigem Eisen in Form von größeren Mengen  $\text{S}_1$ -Zentren\*. Durch Bestrahlung erhalten diese Kristalle eine gleichmäßige Amethystfärbung. Gegenüber natürlichem Amethyst weisen sie eine Reihe interessanter Unterschiede auf. Die Konzentration von I-Zentren ist größer als die von  $\text{S}_1$ -Zentren, während in allen bisher untersuchten natürlichen Amethysten die  $\text{S}_1$ -Zentren überwiegen. Im synthetischen Amethyst geht bei Bestrahlung die Konzentration der  $\text{S}_1$ -Zentren unter die Nachweisgrenze zurück, während im natürlichen Amethyst die I-Zentren aufgebraucht werden. Das Zentrum mit der geringeren Konzentration setzt der Farbtiefe also eine obere Grenze, da beide Zentren zur Erzeugung von Amethystzentren erforderlich sind und sie sich nicht gegenseitig ersetzen können. Bei Bestrahlung mit ionisierender Strahlung werden mehr  $\text{S}_1$ - als I-Zentren zerstört, was mit der teilweisen Umwandlung von  $\text{S}_1$ - in  $\text{S}_2$ -Zentren zwanglos erklärt werden kann.

<sup>11</sup> Siehe hierzu A. KATS, Philips Res. Repts. **17**, 201 [1962].  
\* Sawyer Research Products, Eastlake, Ohio [USA].

<sup>12</sup> L. I. TSINOBER u. L. G. CHENTSOVA, Kristallografiya **4**, 633 [1959]; N. M. MELANKHOLIN u. L. I. TSINOBER, ibid. **8**, 110 [1963].

### Elektronenspinresonanz des Amethystzentrums

Bei Verfärbung eines farblosen Amethysts werden mehr  $S_1$ -Zentren zerstört als  $S_2$ -Zentren gebildet werden. Die Suche nach dieser verlorenen Intensität führte zur Entdeckung einer einzelnen, bei 77 °K zu beobachtenden ESR-Linie<sup>13</sup>. Ihre Intensität ist innerhalb der Fehlergrenzen der optischen Absorption bei 545 nm proportional. Die starke Anisotropie ihres effektiven  $g$ -Wertes und ihrer Intensität schließen ein ungepaartes Elektron oder Defektelektron als Ursache aus. Vierwertiges Eisen dagegen vermag alle bisher bekannten Eigenschaften zu erklären. Seine Spin-Gitter-Relaxationszeit sollte zwischen denen von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  liegen und kann erklären, warum die Resonanzlinie bei 77 °K, aber nicht bei 300 °K zu beobachten ist. Die Nullfeldaufspaltung ist wahrscheinlich wie beim isoelektronischen  $Cr^{2+}$  in  $CrSO_4$ <sup>14</sup> sehr groß, so daß zur Ermittlung des vollständigen ESR-Spektrums auch hier eine höhere Mikrowellenfrequenz erforderlich ist.

Eine Oxydation von  $Fe^{3+}$  auf Si-Gitterplatz ist nur möglich bei gleichzeitiger Reduktion eines anderen Ions. Die Reduktion von  $Fe^{3+}$  als I-Zentrum zu  $Fe^{2+}$  bietet sich als Möglichkeit an. Sie vermag zu erklären, weshalb gleichzeitig  $S_1$ - und I-Zentren zur Bildung von Amethystfarbzentren nötig sind. Da die Ergebnisse der optischen Absorptionsuntersuchungen keine eindeutige Klärung dieser Frage bringen, wäre ein direkter Nachweis des zweiwertigen Eisens in Amethyst, etwa durch Elektronenspinresonanz bei tiefen Temperaturen, wünschenswert.

### Optische Absorption

Amethyst zeigt eine Vielzahl von Absorptionsbanden, deren Lage mit 1600; 950; 545; 357; 343; 280 und 225 nm angegeben wird<sup>15</sup>. Nur für die Bande bei 545 nm ist bisher nachgewiesen, daß sie zum Amethystzentrum selbst gehört. Dagegen stammen die intensiven Elektronenüberführungsbanden bei 280 und 225 nm mindestens teilweise von I- bzw.  $S_1$ -Zentren. Abb. 3 zeigt die Absorption eines Amethysts im Spektralbereich zwischen 10000 und 35000  $cm^{-1}$  (Kurve 1), aufgenommen mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II. Hier fehlt die

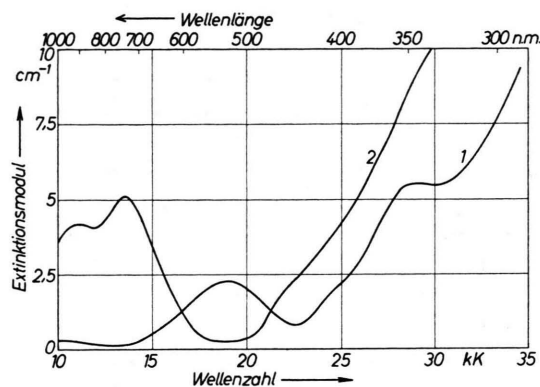


Abb. 3. Absorptionskurven eisenhaltiger Quarze. 1 Amethyst; 2 synthetischer, mit zwei- und dreiwertigem Eisen dotierter Quarz.

Bande bei 343 nm völlig, während eine zusätzliche schwache Absorption bei 410 nm zu erkennen ist. Sie stammt von Rauchquarzzentren und ist in den meisten Amethysten vorhanden. Die Bande bei 357 nm hat nur etwa 70% der Oszillatorstärke der Bande bei 545 nm, während die Bande bei 950 nm noch etwa 10 mal schwächer ist. Die Oszillatorstärke der farbgebenden Bande bei 545 nm von  $2 \cdot 10^{-2}$ <sup>13</sup> ist für eine Kristallfeldbande zu hoch, selbst wenn man die Mischung von d- und p-Anteilen im  $3t_2$ -Orbital berücksichtigt, die infolge Fehlens eines Inversionszentrums zu erwarten ist und die Bandenintensität um etwa zwei Zehnerpotenzen gegenüber oktaedrischen Komplexen erhöht. Die intensive langwellige Bande in Berliner Blau ist als ein Elektronenübergang vom zwei- zum dreiwertigen Eisen gedeutet worden<sup>16</sup>. Analog könnte man an einen Elektronenübergang vom zwei- zum vierwertigen Eisen als Ursache der farbgebenden Bande in Amethyst denken, da ihre Energie praktisch gleich der Aktivierungsenergie des thermischen Entfärbens ist. Die räumliche Trennung der  $S$ - und  $I$ -Zentren, die bei statistischer Verteilung mehrere Gitterabstände betragen muß, macht diese Möglichkeit sehr unwahrscheinlich. Dagegen sagt die Theorie der Molekülzustände mehrere Elektronenüberführungsbanden voraus, die Oszillatorstärken in der Größenordnung von  $10^{-2}$  haben sollten. Es sind dies Übergänge vom  $t_1(\pi)$ -Orbital des Sauerstoffs zu den  $2e$ - und  $3t_2$ -Orbitalen mit überwiegendem d-Charakter. Die zweite Bande sollte um 10  $Dq_{tet}$  über der ersten

<sup>13</sup> G. LEHMANN u. W. J. MOORE, Science **152**, 1061 [1966].

<sup>14</sup> K. ONO, S. KOIDE, H. SEKIYAMA u. H. ABE, Phys. Rev. **96**, 38 [1954].

<sup>15</sup> A. J. COHEN, Am. Mineralogist **41**, 874 [1956]; M. SCHLESINGER u. A. J. COHEN, J. Chem. Phys. **44**, 3146 [1966].

<sup>16</sup> M. B. ROBIN, Inorg. Chem. **1**, 337 [1962].



liegen. Setzt man die Banden bei 18350 und 28300  $\text{cm}^{-1}$  mit diesen Übergängen gleich, so ergibt sich für 10  $Dq_{\text{tetr}}$  ein Wert von 9950  $\text{cm}^{-1}$  in sehr guter Übereinstimmung mit der Lage der Kristallfeldbande bei 10500  $\text{cm}^{-1}$ . Es liegt daher nahe, diese Bande als Übergang vom  ${}^5T_2(t^2e^2)$ - zum  ${}^5E(t^3e)$ -Term des vierwertigen Eisens anzusehen, dessen Energie gleich 10  $Dq_{\text{tetr}}$  ist.  $Dq$ -Werte für  $\text{Fe}^{4+}$  sind nicht bekannt, aus der isoelektronischen Reihe  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , ... läßt sich ein Wert über 2000  $\text{cm}^{-1}$  für  $Dq_{\text{oct}}$  (mit Sauerstoff als Ligand) extrapolieren.  $Dq_{\text{tetr}}$  sollte etwa 4/9 dieses Wertes betragen, also über 890  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Die Kompression des Ions auf Si-Gitterplatz erhöht die Kristallfeldstärke noch. Wie Untersuchungen an  $\text{Cr}^{3+}$  in Rubin<sup>17</sup>,  $\text{Mn}^{2+}$  in verschiedenen Wirtsgittern<sup>18</sup> und  $\text{Ni(II)}$ -Verbindungen unter Druck<sup>19</sup> zeigen, wächst  $Dq$  mit guter Näherung umgekehrt proportional der fünften Potenz des Kation-Anion-Abstandes, wenn man für Ionen in fremden Wirtsgittern das arithmetische Mittel zwischen normalem und Wirtsgitterabstand einsetzt. Diese Korrektur beträgt für  $\text{Fe}^{4+}$  auf Si-Gitterplatz

$$\left[ \frac{(R_{\text{Si-O}} + R_{\text{Fe-O}})/2}{R_{\text{Si-O}}} \right]^5 = \left( \frac{1,68}{1,62} \right)^5 \approx 1,2.$$

Die Bande sollte also über  $1,2 \cdot 8900 = 10700 \text{ cm}^{-1}$  liegen, also bei etwas kürzeren Wellen als die Bande bei 950 nm. Die Abweichung ist jedoch nicht größer als die Unsicherheit der Extrapolation.

Andererseits könnte die Bande bei 950 nm auch von zweiwertigem Eisen stammen. Die Absorption von zweiwertigem Eisen in Quarz ist von synthetischen Quarzen her bekannt, die neben zwei- auch dreiwertiges Eisen in Form von I-Zentren enthalten. Kurve 2 der Abb. 3 zeigt die Absorption eines solchen Kristalls. Die Banden im nahen Infrarot bei 740 und 990 nm rufen eine intensive Grünfärbung hervor. Es ist möglich, daß beide zum gleichen Übergang gehören, da die Entartung der  ${}^5E$ - und  ${}^5T_2$ -Terme für alle möglichen Gitterplätze im Quarz aufgehoben ist. Unter der Annahme, daß das Eisen zur Hälfte in zweiwertiger Form vorliegt, ergeben sich Oszillatorstärken von  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $10^{-3}$ , in der richtigen Größenordnung für spinerlaubte Kristallfeldbanden. Die längerwellige ist der entsprechenden in

Amethyst nach Lage, Intensität und Halbwertsbreite sehr ähnlich. Es ist daher möglich, daß sie die gleiche Ursache haben. In diesem Falle müßte die intensivere Bande bei 740 nm von einem anderen Zentrum, z. B.  $\text{Fe}^{2+}$  auf einem anderen Gitterplatz, stammen als die längerwellige Bande, und in verschiedenen eisendotierten Quarzen sollte das Intensitätsverhältnis der beiden Banden nicht konstant sein. Manche Amethyste werden beim Erhitzen nicht farblos, sondern grün<sup>20, 21</sup>. Die von ROSE und LIETZ<sup>20</sup> mitgeteilten Absorptionskurven zeigen, daß beim Erhitzen eine Bande bei 740 nm entsteht. Die Grünfärbung wird also auch hier durch zweiwertiges Eisen hervorgerufen.

Für eine eindeutige Zuordnung aller Absorptionsbanden reichen die bisherigen Kenntnisse nicht aus. Vor allem muß durch Vergleich ihrer Intensitäten mit der der farbgebenden Bande an Amethysten unterschiedlicher Herkunft geprüft werden, ob die einzelnen Banden durch Amethystfarbzentren selbst verursacht werden. Die erwähnten „grünen“ Amethyste sind dazu sehr geeignet, da sie mehr zwei- als vierwertiges Eisen enthalten sollten, wenn die hier entwickelten Vorstellungen richtig sind.

### Die Natur des I-Zentrums

Die Elektronenüberführungsbande des I-Zentrums hat eine um etwa 1,1 eV niedrigere Energie als die des  $S_1$ -Zentrums. Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Zentralion und Liganden führt zu einer derartigen Rotverschiebung<sup>22</sup>, daher wurde das I-Zentrum als ein  $\text{Fe}^{3+}$  auf Zwischengitterplatz gedeutet<sup>10</sup>. Eine Entscheidung zwischen den zwei möglichen Zwischengitterplätzen, von denen der eine ( $I_1$ ) von vier Sauerstoffpaaren im Abstand von 1,92; 2,52; 2,54 und 2,65 Å umgeben ist und der andere eine verzerrt tetraedrische Umgebung von Sauerstoff im Abstand von 1,99 und 2,03 Å hat, war wegen der geringen Genauigkeit von Modellrechnungen nicht möglich. Ein weiterer Zwischengitterplatz mit verzerrt oktaedrischer Koordination ergibt sich aus  $I_2$  durch Verschiebung entlang der  $c$ -Achse um  $c/6 \approx 0,90$  Å. Die Lage der Kristallfeld-

<sup>17</sup> L. E. ORGEL, Nature **179**, 1348 [1957].

<sup>18</sup> H. A. KLASSENS, P. ZALM u. F. O. HUYSMAN, Philips Res. Repts. **8**, 441 [1953].

<sup>19</sup> D. R. STEPHENS u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. **34**, 937 [1961].

<sup>20</sup> H. ROSE u. J. LIETZ, Naturwiss. **41**, 448 [1954].

<sup>21</sup> J. SINKANKAS, Gems and Gemology **14**, 88, [1957].

<sup>22</sup> H. L. SCHLÄFER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **3**, 222 [1955].

bande des zweiwertigen Eisens bei 990 nm kann ebenfalls zu einer Entscheidung zwischen den drei möglichen Gitterplätzen herangezogen werden. Diese Bande entspricht dem Übergang zwischen den Termen  ${}^5E$  und  ${}^5T_2$ , dessen Energie gleich  $10 Dq$  ist. Ein  $Dq$ -Wert um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ist für oktaedrische (oder kubische) Umgebung von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Sauerstoff zu erwarten. Daher ist die Lage der Bande mit einer Besetzung des Zwischengitterplatzes  $I_1$  gut zu vereinbaren, während  $I_2$  sofort ausgeschlossen werden kann, da für tetraedrische Symmetrie eine Bande bei

$$4/9 \cdot 1000 = 4440 \text{ cm}^{-1} \approx 2250 \text{ nm}$$

zu erwarten wäre. Die Verkürzung der Bindungsabstände auf einem Si-Gitterplatz führt zu einer Verschiebung der Bande auf

$$4440 \cdot \left[ \frac{(R_{\text{Si-O}} + R_{\text{Fe-O}})/2}{R_{\text{Si-O}}} \right]^5 \\ = 4440 \cdot \left( \frac{1,79}{1,62} \right)^5 \approx 7300 \text{ cm}^{-1} \approx 1370 \text{ nm}.$$

Die Abweichung der berechneten von der gefundenen Bandenlage beträgt fast 40%, die Unsicherheit der Rechnung sollte nicht über 25% betragen. Die Lage der Kristallfeldbande spricht also für eine Besetzung des Zwischengitterplatzes  $I_1$  durch das zweiwertige Eisen. Da dreiwertiges Eisen in diesen Kristallen ausschließlich in Form von I-Zentren gefunden wird, ist anzunehmen, daß es den gleichen Gitterplatz besetzt wie das zweiwertige. Das würde bedeuten, daß auch die I-Zentren den Zwischengitterplatz  $I_1$  besetzen.

Es ist zunächst naheliegend, an einen Ladungsausgleich durch dreiwertiges Eisen auf Si-Gitterplatz für die zusätzliche positive Ladung des zweiwertigen auf Zwischengitterplatz zu denken. Dieser Mechanismus spielt keine oder eine sehr untergeordnete Rolle, da in manchen Kristallen das Verhältnis zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen sehr stark variiert, wie man am allmählichen Übergang

der Farbe von dunkelgrün nach dunkelbraun längs der optischen Achse leicht erkennt<sup>10</sup>. Eine andere Möglichkeit des Ladungsausgleichs für Zwischengitterionen wäre der Einbau kleiner, niederwertiger Ionen wie  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  auf Si-Gitterplätzen. Übereinstimmend mit diesen Vorstellungen wurde von BALLMAN beobachtet, daß die gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{Be}^{2+}$ -Ionen in der Nährlösung den Einbau zweiwertigen Eisens erleichtert<sup>23</sup>.

### Citrin

Citrin zeigt eine breite, isotrope ESR-Linie bei einem  $g$ -Wert um 2, ihre Halbwertsbreite (Abstand der Maxima der ersten Ableitung) wird zu  $100^{24}$  bzw. 160 Oersted<sup>10</sup> angegeben. Seine Farbe ist der von Oxiden und Hydroxiden des dreiwertigen Eisens sehr ähnlich. Daher wurde sie atomar verteilt, dreiwertigem Eisen in amorphen Bereichen des Gitters<sup>24</sup> bzw. submikroskopisch feinem, heterogenem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>10</sup> zugeschrieben, die Verbreiterung der ESR-Absorption also auf eine Anisotropie des  $g$ -Wertes bzw. eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückgeführt. Durch Messung der Halbwertsbreite bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen könnte zwischen diesen Möglichkeiten entschieden werden, da eine Anisotropie des  $g$ -Wertes zu einer der Frequenz proportionalen Halbwertsbreite führt, während die Dipolverbreiterung von der Frequenz unabhängig ist.

Die experimentellen Untersuchungen, die zu dieser Arbeit führten, wurden im Chemical Laboratory der Indiana University, Bloomington, Indiana (USA) gemeinsam mit Prof. Dr. WALTER J. MOORE durchgeführt und von der U.S. Atomic Energy Commission finanziell unterstützt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. MOORE für anregende Diskussionen und sein stetiges Interesse an dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. E. WICKE danke ich für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln zur Fortführung dieser Untersuchungen.

<sup>23</sup> A. A. BALLMAN, Am. Mineralogist **46**, 439 [1961].

<sup>24</sup> D. R. HUTTON u. G. J. TROUP, Nature **211**, 621 [1966].