

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

**Band:** 36 (1956)

**Heft:** 2

**Artikel:** Vorläufiger Bericht über DTA-Untersuchungen an Wölsendorfer Fluorit

**Autor:** Jäger, Emilie / Schilling, Sepp

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-28509>

#### 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:** 28.01.2026

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

# **Vorläufiger Bericht über DTA-Untersuchungen an Wölsendorfer Fluorit**

Von *Emilie Jäger und Sepp Schilling (Bern)*

Erstes Ziel unserer Arbeit war, die Wärmemenge mit der DTA zu erfassen, die bei der Thermolumineszenz frei werden soll. Die zu erwartenden Energien liegen in der Grössenordnung einiger Zehntel bis maximal 1 cal/g. Wir untersuchten daher einige gut thermolumineszierende Stoffe, unter anderem auch Fluorite. Obwohl wir einigemale exotherme Effekte bei ungefähr 180 Grad fanden, ist uns jedoch ein eindeutiger Beweis dieser Rekombinationswärme von Elektronen-Fehlstellen bis heute nicht gelungen, da sich die gefundenen Effekte als nicht reproduzierbar erwiesen.

Bei diesen Untersuchungen fiel uns nun ein stark exothermer Effekt bei Wölsendorfer Stinkfluss auf, das ist Fluorit, der stark mit Uranmineralien (Uranotil etc.) verwachsen ist und beim Anschlagen nach Fluor riecht. Die freiwerdende Wärme beträgt ungefähr 8 cal/g. Da nun bereits einige Zehntelprozent Pyrit ähnlich stark reagieren, war es notwendig, äusserste Sorgfalt auf die Reinigung dieses Flussspates zu verwenden. So wurden auf dem Magnet-Separator Eisen-verunreinigte Partien abgetrennt, weiter wurde der Fluorit nach der mechanischen Isolierung durch Schweretrennung von Uranotil gereinigt. Ausserdem wurde dieser Fluorit sowohl in Salzsäure als auch in rauchender Salpetersäure, in der Sulfide, wie Pyrit, aber auch Uranotil und Pechblende löslich sind, ausgekocht. Es zeigte sich nun, dass der thermische Effekt bei Fluoriten, die mit Salzsäure behandelt wurden, noch deutlicher wurde. Bei Stinkfluss, der vor der DTA in rauchender Salpetersäure gekocht wurde, zeigte sich ausserdem ein neues DTA-Maximum bei 575 Grad (siehe Fig. 1).

Um sicher zu sein, dass es sich bei diesem Effekt nicht um eine Oxydation handeln könne, wurde das Material zusammen mit anderen

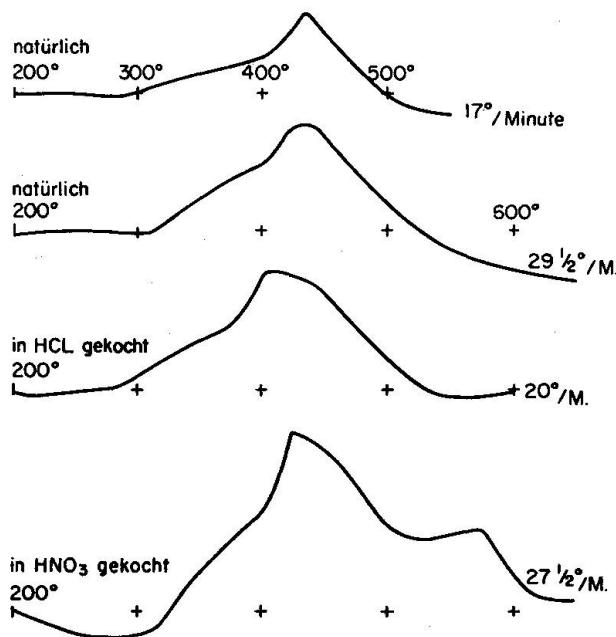


Fig. 1. DTA-Kurven von Wölsendorfer Stinkfluss. Die beiden obersten Kurven natürlicher Stinkfluss bei verschiedener Anheizgeschwindigkeit, darunter mit Säure behandelte Proben.

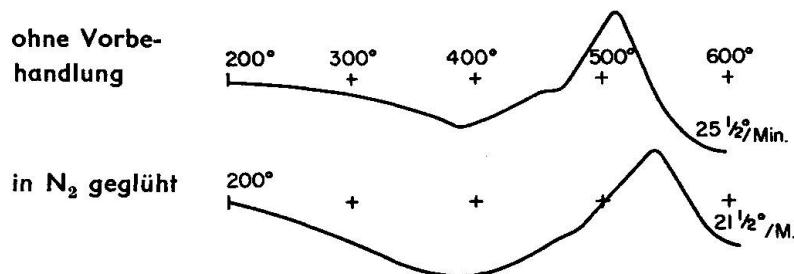


Fig. 2. DTA-Kurven von Apatit mit 1,19 Prozent Eisen-Verunreinigung vor und nach dem Glühen in Stickstoff.

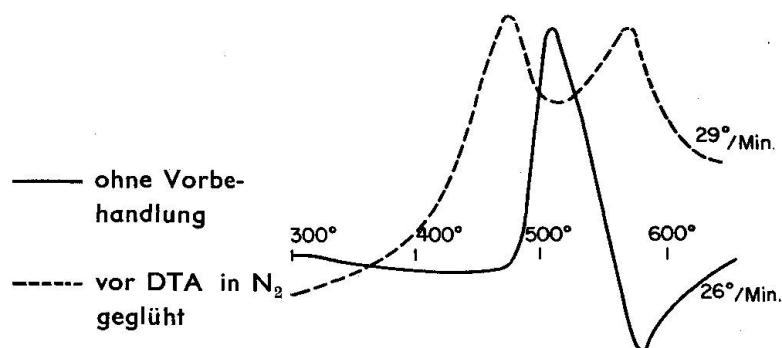


Fig. 3. DTA-Kurven von Pyrit vor und nach dem Glühen in Stickstoff (0,43% Pyrit in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Proben in Stickstoff von 99,99 Prozent Reinheit auf 600 Grad erhitzt. Dabei zeigte sich, dass bei Apatit, der mit 1,19 Prozent Eisen verunreinigt war, der Effekt auf der DTA nach dem Glühen in Stickstoff praktisch unverändert vorhanden war (siehe Fig. 2).

Ähnlich reagierte Pyrit. 0,43 Prozent Pyrit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden ebenfalls vor der DTA in Stickstoff geäugt. Hier zeigt die DTA-Kurve des so behandelten Pyrites zwei Maxima; die normale Pyritkurve hat nur ein Maximum bei 510 Grad. Dies ist so zu erklären, dass durch das Glühen in Stickstoff der Pyrit bereits dissoziiert und dass bei dem nachfolgenden Erhitzen auf der DTA die Verbrennung von Schwefel und die Oxydation des Eisens nicht mehr zusammenfallen. Der Oxydationseffekt bleibt aber auch hier nach dem Glühen in Stickstoff erhalten (siehe Fig. 3).

Machen wir nun dasselbe mit dem Stinkfluss, so zeigt sich bei dem nachfolgenden Erhitzen auf der DTA der Effekt nicht mehr, jedoch findet man ein neues Maximum bei 575 Grad (siehe Fig. 4). Erhitzt man den Fluorit vor der DTA in Luft oder macht die DTA zweimal hintereinander, so erhält man beim normalen als auch beim mit Säure vorbehandelten Fluorit keine thermische Reaktion mehr. Es wurde daher als Vergleichsmaterial für sämtliche Stinkfluss-DTA-Analysen ausgeglühter Fluorit verwendet.

Da man sich nun den thermischen Effekt bei 300 Grad als Wärme, die bei der Thermolumineszenz frei wird, aber auch als Rekristallisation des Gitters oder auch als beides erklären könnte, die Form der Kurven (siehe Fig. 1) lässt auf zwei dicht beisammenliegende Effekte schliessen, wurden Röntgen-Pulveraufnahmen mit der registrierenden Norelco-Apparatur gemacht. Dabei zeigte sich, dass die Intensitäten der Röntgenlinien beim Stinkfluss doch recht stark von denen des gut kristallisierten Fluorites abweichen (siehe Fig. 5 und 6). Die Fig. 5 gibt eine Zusammen-

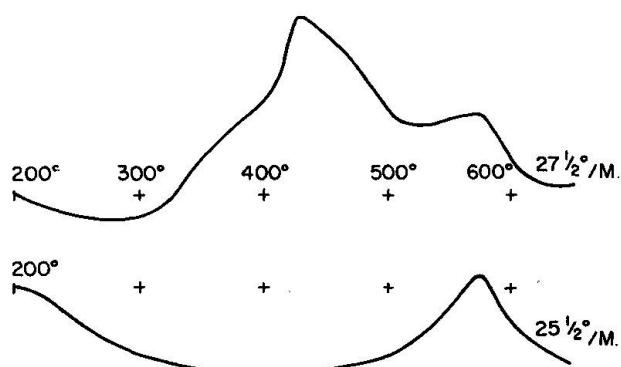


Fig. 4. DTA-Kurve von Stinkfluss in  $\text{HNO}_3$  gekocht, darunter Kurve von Stinkfluss in Stickstoff geäugt.

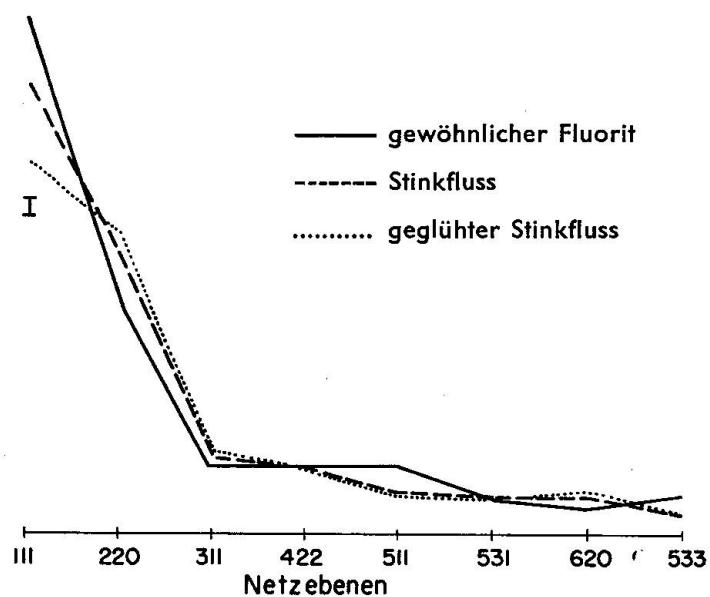


Fig. 5. Zusammenstellung der Intensitäten verschiedener Röntgen-Beugungslinien von Fluorit, Stinkfluss und geglühtem Stinkfluss.

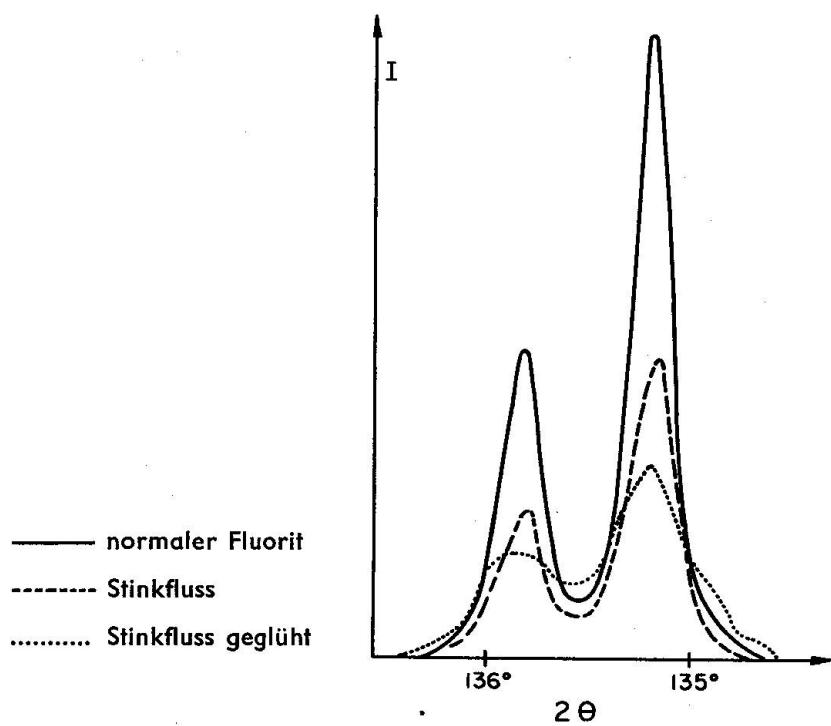


Fig. 6. Röntgen-Intensitäten der Linie (533) bei Fluorit, Stinkfluss und geglühtem Stinkfluss.

stellung der Röntgenintensitäten verschiedener Netzebenen von natürlichem und erhitztem Stinkfluss und von gut kristallisiertem Fluorit. Besonders deutlich sieht man die Unterschiede am Beispiel der Linie (533), die in Fig. 6 dargestellt wird. Beim Erhitzen zeigt sich nun nicht eine Veränderung des Stinkflusses in Richtung zum gut kristallisierten Fluorit, sondern gerade das Gegenteil (vgl. Fig. 5 und 6).

Wie kann man sich nun all diese Phänomene erklären?

Durch die Röntgenaufnahmen wird bewiesen, dass beim Erhitzen des Stinkflusses tatsächlich eine Verschiebung der Atome stattfindet. Wir nehmen an, dass bei 300 Grad das Gitter an der Luft stabil ausheilt und dass sich dabei im Flussspat Gitterstellen bilden, die nicht konform gehen mit dem alten Fluoritgitter. Wie nämlich die Röntgenaufnahmen zeigen, sind einige Linien nach dem Erhitzen verbreitert, andere werden dagegen schärfer. Stellt man sich nun eine Art Sammelkristallisation der Fehlstellen vor, so müssten wohl alle Linien verbreitert oder geschwächt werden, das heisst, man muss annehmen, dass sich tatsächlich im Kristall ein neues Gitter bildet.

Die peaks bei 575 Grad könnte man sich so denken, dass sowohl beim Glühen in Stickstoff als auch Kochen in rauchender Salpetersäure Gitterplätze nicht stabil besetzt werden, die dann bei dieser Temperatur von 575 Grad und bei Anwesenheit von Sauerstoff ausgetauscht werden. Es ist natürlich trotzdem möglich, dass im ersten Teil der exothermen Kurve des Stinkflusses auch Wärme steckt, wie sie bei der Thermolumineszenz frei wird; ein Beweis dafür konnte jedoch bis jetzt nicht erbracht werden.

Zum Abschluss möchten wir nicht versäumen, den Herren Prof. SCHÖN und Prof. HOUTERMANS für ihre Hilfe und für wertvolle Ratschläge bestens zu danken. Herrn Prof. NOWACKI verdanken wir die Röntgenaufnahmen, Herrn Prof. FEITKNECHT die Möglichkeit, unsere Proben in reinem Stickstoff zu glühen.

#### Literatur

- ALLEN, R. D. (1952): Variations in chemical and physical properties of fluorite, Amer. Min., 37, 1952, 910.  
PRZIBRAM, K. (1953): Verfärbung und Lumineszenz, Wien, Springer Verlag, 1953.