

Beiträge zur Lumineszenzanalyse

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzelnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel, Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

I. Die Lumineszenz der Zinkverbindungen.

Obzwar zahlreiche Beobachtungen über die Lumineszenz, die durch Dunkelultraviolettbestrahlung erregt wird, vorliegen, ist das die anorganischen Verbindungen betreffende Material verhältnismäßig gering¹⁾. Vor allem fehlen Untersuchungen der Faktoren, welche die Fluoreszenz eines Stoffes beeinflussen können.

Die Verfasser legen im folgenden eine planmäßige Untersuchung der Lumineszenz der Zinkverbindungen vor und beabsichtigen, auch die Verbindungen anderer Elemente in ähnlicher Weise zu studieren und die zunächst qualitativen Beobachtungen durch Intensitätsmessungen zu ergänzen.

Versuchsordnung.

Als Lichtquelle dient eine Analysenquarzlampe, „Original Hanau“. In der rechteckigen Öffnung der Gehäuserückwand wurde ein Lamellen-Schwarzglasfilter eingesetzt, der das ultraviolette Licht, durch einen Zylinderhohlspiegel gesammelt, horizontal austreten ließ.

Diese Anordnung ist auch für Beobachtungen im durchfallenden Lichte, also für die Betrachtung von Lösungen, von Fällungsvorgängen und für mikroskopische Untersuchungen geeignet.

Die üblichen Proberöhren und Becher erwiesen sich als für das ultraviolette Licht genügend durchlässig und wir konnten daher von der Verwendung von Quarzglas absehen. Bestimmte Glassorten, die eine grüngelbe Fluoreszenz zeigten²⁾, wurden ausgeschaltet.

1. Zinkmetall.

a) Blankes Zinkblech erscheint unter der Lampe schwarz und zeigt nur eine violette Spiegelung.

b) Mattiertes Zinkblech verhält sich ebenso.

¹ H. Lehmann, Physikal. Ztschr. 11, 1910, S. 1039. O. Wolff, Chem. Ztg. 36, 1912, S. 197 u. 1009. W. Lenz, Z. anal. Chem. 54, 1915, S. 27. R. Robl, Z. ang. Chem. 29, 1926, S. 608. P. W. Danckwortt, Lumineszenzanalyse, Leipzig 1929, Akademische Verlagsbuchhandlung. ² s. Haitinger-Jörg-Reich, Z. ang. Chem. 41, 1923, S. 815.

c) Zinkblech mit oxydierten Stellen weist bläulich-weiße und kresse Flecken auf.

d) Eine Probe von oberschlesischem Hüttenroh-zink erschien auf den der Luft ausgesetzten Flächen deutlich gelbbraun, ihre Unterseite zeigte nur einzelne Flecken, ihr Bruch erschien dunkel. — Eine andere Zinksorte zeigte bei der Bestrahlung in der Bruchstruktur gelbe Flecken.

e) Durch Behandlung mit 0·05%iger Chromsäurelösung passiviertes Zink³, das eine matte, hellgraue Oberfläche besaß, unterschied sich vor der Quarzlampe nicht von blankem Zink.

f) Zinkstaub, pro Analyse (Österreichische Heilmittelstelle), erscheint vor der Quarzlampe schwach graugelb, Zinkstaub, 98%ig, dunkelbraun. Mit verdünnter Schwefelsäure angeätzter und zwischen Filterpapier getrockneter Zinkstaub zeigte keine Lumineszenz, diese ist also auf eine die Zinkteilchen umhüllende Oxydhaut zurückzuführen.

g) Zinkhydrosol, das durch Zerstäuben von Zinkdraht in destilliertem Wasser im Lichtbogen von 110 Volt Gleichstrom hergestellt wurde⁴ und nach dem Filtrieren eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit darstellte, zeigte bei der Bestrahlung eine trüb bläuliche Farbe, wobei allerdings in Betracht gezogen werden muß, daß in diesem — wenig haltbaren — Sol auch Zinkoxyd vorhanden sein wird.

2. Lösliche Zinksalze.

a) Festes Zinksulfat erscheint ebenso indifferent wie seine zehntelnormale wässrige Lösung. Eine kaltgesättigte Zinksulfatlösung zeigte eine schwache, bläuliche Lumineszenz. Sie war, offenbar durch hydrolytisch abgespaltenes Zinkhydroxyd, etwas getrübt. Erwähnt zu werden verdient, daß Lösungen, die man durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung herstellt, im Verlaufe von einigen Tagen Niederschläge abscheiden, also ein Verhalten zeigen, das der langsamen Hydrolyse des Eisenchlorides entspricht. Die so entstandenen, wahrscheinlich aus dem Hydroxyd bestehenden Niederschläge lumineszieren bläulichweiß.

b) Zinknitrat fluoresziert ebensowenig wie seine wässrige Lösung. Dasselbe gilt für Zinkchlorid. In organischen Flüssigkeiten gelöst, verstärkt das Zinkchlorid die schwach milchig-blaue Fluoreszenz von Äther und Methanol, sowie die bläuliche Fluoreszenz von Äthyl-Isobutylalkohol und von Azeton merklich. Diese Wirkung ist bei Propylalkohol geringer, bei Glycerin⁵, Essigäther und Pyridin unmerklich.

c) Zinkfirnis, in einer Proberöhre im durchfallenden Lichte betrachtet, erscheint grasgrün und ist dadurch

³ W. R. Dunstan und I. R. Hill, Journ. Chem. Soc. London 99, 1911, II, S. 1861.

⁴ G. Bredig, Z. Elektrochem. 4, 1898, S. 514. ⁵ Erwärmtes Glycerin fluoresziert wesentlich matter als solches von gewöhnlicher Temperatur.

von dem in der Durchsicht braun erscheinenden Bleifirnis zu unterscheiden. Im auffallenden Lichte ist die Lumineszenz beider Firnisse und die des Leinöles recht ähnlich, milchig veilblau.

Durch Fällung von Natriumlinoleat mit Zinksulfat als weiße, schleimige Masse erhaltenes Zinklinoleat erschien unter der Lampe weiß. In Leinöl gelöst, bewirkte es keine Änderung der Lumineszenz. Die erwähnte grüne Lumineszenz trat aber auf, als Zinkresinat im Leinöl aufgelöst wurde.

Kirchhof berichtet, daß der Eintritt von Zink Substanzen, die nicht oder nur schwach fluoreszieren, zu starken Fluorophoren macht und führt Chinosol als Beispiel an⁶. Aus den von uns angestellten Versuchen geht hervor, daß der Zusatz einer verdünnten Zinksalzlösung (z. B. $5 \text{ cm}^3 \frac{1}{500}$ normale Lösung) zu einer alkalischen Chinosollösung eine starke grünlichgelbe Fluoreszenz bewirkt, während eine 1%ige Chinosollösung nach Zusatz von Zinksulfat nur ganz schwach kreß luminesziert. Dieses Verhalten zeigt jedoch nicht nur das Zink; verschiedene $\frac{1}{10}$ normale Metallsalzlösungen wurden mit einem Tropfen einer 1%igen Chinosollösung und hierauf mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge versetzt: die in der Kupri-, Silber-, Mercuri- und Mercuriolösung entstandenen Niederschläge lumineszierten nicht, dagegen zeigten ein mehr oder weniger ähnliches Verhalten wie Zink:

Kadmium und Magnesium (gelb),
Blei (hellgelb) und
Zinn (hellkreßgelb).

Eine quantitative Mikrobestimmung des Zinks gründet sich auf die grüne Fluoreszenz, welche Zinksalze bei Gegenwart von Urobilin zeigen⁷.

3. Zinkhydroxyd.

Fällt man eine wässrige Zinklösung mit Kalilauge oder Ammoniak und betrachtet das entstandene Zinkhydroxyd im Dunkelultraviolett, so beobachtet man, je nach der Fällungsbedingung und je nach dem Alter des Niederschlages, hellbläuliche, graue oder mehr oder weniger kreßfarbene Lumineszenzen. Das Auftreten der letzteren ist an einen gewissen Alkalimindestzusatz gebunden. Die bläuliche Lumineszenz kalt gefällter Hydroxyde geht beim Erhitzen in der Fällungsflüssigkeit auf 100° in Kreß über, sie ist aber bei Siedehitze nur schwach ausgeprägt und erst nach der Abkühlung gut zu beobachten.

Über die Lumineszenz der kolloiden Zinkhydroxydsysteme soll nach Abschluß weiterer Versuche an anderer Stelle berichtet werden.

⁶ F. Kirchhof, Kautschuk 4, 1928, S. 24. ⁷ R. E. Lutz, cit. nach Chem. Centr. 1925, II, S. 1545.

Die Lumineszenz des Zinkhydroxyds läßt sich analytisch verwerten, wenn es sich darum handelt, einen Hydroxydniederschlag als Zinkhydroxyd zu identifizieren; man braucht dann nur die mit der etwa äquivalenten Menge, z. B. $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge versetzte Lösung zum Sieden zu erhitzen und kann auf die Gegenwart von Zink schließen, wenn der Niederschlag nach dem Abkühlen vor der Quarzlampe kreß erscheint.

Eine Lösung von Zinkhydroxyd in überschüssiger Lauge zeigt keine Lumineszenz.

Die Lumineszenzfarbe des kristallisierten Zinkhydroxyds, dargestellt nach Ville⁸ durch Eintragen von Zinkkarbonat in die doppelte Menge $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge war kreß.

Zur Herstellung von möglichst reinem Zinkhydroxyd wurden 100 cm^3 einer $\frac{1}{3}$ normalen Zinksulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer unzureichenden Menge $\frac{1}{3}$ normaler Natronlauge gefällt und hierauf so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis Bariumchlorid nur mehr eine schwache Trübung gab. (Vollständig werden die adsorbierten Ionen erst nach wochenlangem Waschen entfernt⁹.)

Der feuchte Hydroxydniederschlag erschien unter der Lampe ebenso bläulichweiß, wie der lufttrockene und der bei 120° getrocknete, dagegen erschien der bei 150° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Niederschlag hellkreß. Das durch Trocknen des Zinkhydroxyds entstandene Zinkoxyd hält noch etwa 0.06% Wasser fest, das erst durch Glühen auszutreiben ist¹⁰. Wurde der Niederschlag längere Zeit geglüht, so ging die Lumineszenz in Grüngelb über.

4. Zinkoxyd.

Auf die Lumineszenz von Zinkoxyd wurde erstmalig von Robl¹¹ hingewiesen. Die Lumineszenz von Zinkoxydproben verschiedener Herkunft und der mannigfachen Handelszinkweißsorten ist recht verschieden¹². Sie kann schwach braunrosa, ockerfarben, lebhaftkreß, graugelb und lebhaft grünlichgelb sein, welch letzteres Verhalten die gangbarsten Handelsorten zeigen.

Die Untersuchungsergebnisse, soweit sie „Zinkweiß“ als solches betreffen, sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

a) Eine Probe von Zinkit (rote kristalline Masse) zeigte auch nach dem Pulvern keine Lumineszenz.

b) Zinkoxyd, Merck, pro Analyse, zeigt ein mattes Hellgelbbraun, Zinkoxyd anderer Herkunft ein da-

⁸ I. Ville, Compt. rend. 101, 1885, S. 375. ⁹ Fricke und Ahrndts, Z. anorg. Chem. 134, 1924, 334. ¹⁰ A. Gutbier und H. R. Barfusz-Knochendöppel, Z. anorg. Chem. 176, 1928, S. 363. ¹¹ R. Robl, Z. ang. Chem. 39, S. 608. ¹² A. Eibner, L. Widenmayer und A. Stojs, Farbenztg. 37, 1926, S. 2399. K. Schmidinger, Farbenztg. 37, 1926, S. 2451. F. Kirchhof, l. c.

von zu unterscheidendes Braungelb, ein unreineres Zinkoxyd erschien ockerfarben, Zinkoxyd purissimum, Ph. A. VIII, via humida paratum, hellgrüngelb. Zu Zinkoxyd verbranntes chemisch reines Zink (flaumige Masse) war innen hellgelb, oberflächlich mattorange.

Zinkoxyd aus Zinknitrat erscheint nach schwachem Glühen kreß. Glüht man chemisch reines Zinkoxyd vor dem Gebläse (10 Min.), so zeigt es einzelne gelbe Stellen, glüht man noch länger, so leuchtet die ganze Masse gelb, eine Erscheinung, die bei allen vorher kreß leuchtenden Zinkoxydsorten zu erreichen ist. Kristallisiertes Zinkoxyd, erhalten aus Merckschem Zinkoxyd in weißen Nadeln und Kristallskeletten, leuchtete schwachgelb¹³.

In einem Schamottetiegel niedergeschmolzenes Zinkoxyd zeigte keine Lumineszenz.

Das Lumineszenzvermögen des Zinkoxyds nimmt mit zunehmender Temperatur rasch ab. Schon eine zum Sieden erhitzte, wässrige Aufschlammung fluoresziert nur mehr schwach. Trocken erhitztes Zinkoxyd (via humida paratum) erscheint bei 130° schwach graubraun, bei weiterem Erhitzen zunehmend dunkler, bei etwa 300° schließlich vollkommen schwarz.

Kolloides Zinkoxyd

(electrocolloidale Heyden, mit zirka 0.06% ZnO) zeigt nur schwache Lumineszenz. Wahrscheinlich handelt es sich hier in erster Linie um Tyndall-Licht.

	Konz.	Eigenfarbe	Fluoreszenzfarbe im	
			durchfallenden	auffallenden Licht
a	unverdünnt	rötlichgelb, opalisierend	grünlichgelb	milchig, grüner Stich
b	1:1	schwach gelb	schwach grünlichgelb	milchig
c	1:10	bläulich	bläulichweiß	milchig, bläulicher Stich
d	1:100	farblos	farblos	farblos

(Die Angaben beziehen sich auf Proberöhrenvoluminas.)

¹³ Die Kristallisation wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Oxydes auf etwa 1200° im Elektromuffelofen erreicht. Das Oxyd war bei dieser wenig unterhalb des Schmelzpunktes (nach Cussak, N. Jahrbuch für Mineralogie, 1899, I, S. 196, 1260° für Rotzinkerz) liegenden Temperatur innerhalb des Tiegels sublimiert.

Die Vermutung, daß die Lumineszenz des Zinkoxyds von geringen Verunreinigungen stamme, ist unwahrscheinlich, denn man kann alle Fluoreszenzerscheinungen aufeinanderfolgend an einem Präparate erhalten, wenn man von chemisch reinen Zinksalzlösungen ausgeht, das Hydroxyd mit Alkalien ausfällt, trocknet, glüht und schließlich schmilzt. Übrigens ist auch bekannt, daß das Zinkoxyd als solches eine photochemisch sehr aktive Verbindung ist.

5. Zinkkarbonat.

ZnCO_3 , Kahlbaum, bleibt unter der Lampe dunkel.

Basisches Karbonat, durch Fällung von kalter $\frac{1}{10}$ normaler Zinksulfatlösung mit überschüssigem Natriumkarbonat als durchscheinender, flockiger Niederschlag erhalten, ist indifferent. Siedet man nach der Fällung, so ist die Lumineszenz des nun weißen und dichteren Niederschlages hellkreß.

Bemerkenswert ist das Verhalten der entsprechenden Minerale:

Smithonit, ZnCO_3 ¹⁴.

	Herkunft und Kennzeichen	Fluoreszenz
<i>a</i>	Spat von Laurion, glasig-fettglänzend	violettgrau
<i>b</i>	sinterige Röhre, Laurion	violettgrau mit gelben Flecken
<i>c</i>	Spat von Raibl	grau, hellkreß leuchtende Stellen
<i>d</i>	derber Zinkspat, unrein	dunkelbraun

Die Fluoreszenz von Hydrozinkit ($5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)¹⁵ bei Bestrahlung mit (unfiltriertem) ultraviolettem Lichte ist bereits Kunz und Baskerville¹⁶ aufgefallen, die berichten, daß die bläuliche Fluoreszenz einer Hydrozinkitstufe von Algier so charakteristisch war, daß sich dieser von allen untersuchten 13.000 Mineralen unterscheiden ließ.

Die von uns untersuchten Hydrozinkitstufen zeigten im allgemeinen bläulichweiße, intensive Fluoreszenz, doch waren auch Stücke darunter, die kreß fluoreszierten.

¹⁴ s. auch L. I. Spenser, Mineralog. Magazine, 21, 1927, S. 388. ¹⁵ K. Kraut, Z. anorg. Chem. 13, 1897, S. 1. ¹⁶ G. F. Kunz und Ch. Baskerville, Chem. News, 89, 1904, T. 1.

Hydrozinkit.

	Fundort und Kennzeichen	Fluoreszenz
<i>a</i>	Raibl, stalaktitisch-schalig	Oberfläche ungleichmäßig orangebraun, verletzte Stellen bläulichweiß
<i>b</i>	Raibl, traubig	schmutzigbraun, Bruchflächen hellbläulich
<i>c</i>	unbekannter Herkunft, dünner, sinteriger Überzug	kreß
<i>d</i>	Mies, traubig	Oberfläche deutlich blaßkreß, Bruchflächen der radiale Struktur zeigen den Stalaktiten hellbläulichweiß ¹⁷
<i>e</i>	Bleiberg	hellviolettblau
<i>f</i>	Bleiberg-Kreuth, kreideweiß	leuchtendweiß mit bläulichem Stich

6. Zinkzyanid.

$ZnCy_2$ fluoresziert im lufttrockenen Zustande violett, Zinkzyanidhydrosol schwach violettblau.

Kaliumzinkzyanid, K_2ZnCy_4 , leuchtet lebhaft hellviolett. Wiederholt mit destilliertem Wasser ausgekochtes Zinkzyanid fluoreszierte kreß. (Vielleicht kann man daraus auf Hydrolyse zu Zinkhydroxyd schließen.)

Auch das Oxalat, Phosphat, Silikat, das Zinkgelb (Zinkchromat) und das Zinkgrün (Kobaltgrün) wurden untersucht; sie verhielten sich alle indifferent.

7. Zinksulfid.

Je $5\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler $ZnSO_4$ -Lösung wurden mit wechselnden Mengen $\frac{1}{10}$ normaler Na_2S -Lösung bei Zimmertemperatur versetzt. Die Proben verhielten sich wie folgt:

$\text{cm}^3 Na_2S$	Fluoreszenz
1	weiß
2	weiß
5	helles, grünstichiges Gelb
10	schwach kreß, die Stärke der Lumineszenz nimmt im Verlaufe von wenigen Minuten zu

¹⁷ Sowohl eine Probe von der äußeren Schichte als auch eine Probe aus der Mitte des Stalaktiten erwiesen sich als doppeltbrechend.

Die Lumineszenz wird ferner auch durch die Konzentration und die Temperatur der Ausgangslösungen beeinflusst.

Kolloides ZnS (von Heyden).

Festes Präparat: hellbraungelbe Lumineszenz.

Lösung: leuchtend bläulichweiß, milchig; verdünnte Lösung: schwach bläulich.

Die Lumineszenz des Schutzkolloids macht sich stark geltend.

Zinkblende.

	Herkunft	Fluoreszenz
<i>a</i>	Pfunderenberg, dicht schwarzgrau	schwarz
<i>b</i>	Schneeberg i. Tirol	schwarz
<i>c</i>	Raibl (Schalenblende)	Oberfläche dunkel rotbraun, orange gefleckt; in der Bruchfläche lebhaft kreß gefärbte Adern und Zonen

Eine gemahlene Rohblende von Raibl zeigte ein sehr buntes Bild, in dem kreß leuchtende mit schwarzen und weißen Körnern abwechselten. Eine geröstete Blende zeigte einzelne Teilchen, die lebhaft hellbläulich, rot oder grün leuchteten, wobei es sich wahrscheinlich um die Wirkung geringer Verunreinigungen handelt.

Zusammenfassung.

Die Lumineszenz der Zinkverbindungen bei Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht einer Analysenquarzlampe wird systematisch untersucht.

Dunkel bleiben: Zn, ZnSO₄, ZnNO₃, Zinkoxalat, ZnCrO₄, Zinkphosphat, ZnCl₂, ZnCO₃, Zinksilikat, Zinkgrün.

Zinkoxyd fluoresziert je nach der Herkunft und Vorbehandlung von schwach kreß bis grüngelb oder bleibt dunkel.

Kaliumzinkzyanid leuchtet hellviolett.

Gefälltes Zinkhydroxyd, basisches Karbonat und Sulfid zeigen je nach den Fällungsbedingungen verschiedene Lumineszenz (bläulichweiß oder kreß).

Hydrozinkit fluoresziert hell bläulichweiß oder kreß, Schalenblende zonenweise kreß.

Kolloide Lösungen von Zn, ZnO, ZnCy, und ZnS zeigen eine schwache und nicht charakteristische Lumineszenz.

Die Lumineszenz des Zinkhydroxyds läßt sich analytisch verwerten.

Verschiedene Umwandlungen, die einer chemischen Prüfung schwer zugänglich sind, lassen sich durch Lumineszenzänderung erkennen.

Die Verfasser sind Herrn Prof. A. Himmelbauer (Universität, Wien) und Herrn Prof. Kölbl (Hochschule für Bodenkultur, Wien) für die Überlassung von Mineralstufen sowie der Firma von Heyden, Radebeul, für die zur Verfügung gestellten Kolloidpräparate zu Dank verbunden.
