

Beiträge zur Lumineszenzanalyse III

Beobachtungen in der Gruppe der Erdalkalien und zahlenmäßige Kennzeichnung der Lumineszenz

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1930)

Von den Verbindungen der *Erdalkalimetalle* zeigen die *Oxyde* des *Bariums* und *Strontiums* sowie das *Nitrid* des *Magnesiums* bei Anregung durch Dunkelultraviolett lebhaftes Fluoreszenz, während die *Hydroxyde*, die *Karbonate* und die *Sulfate* mehr oder weniger dunkel erscheinen.

Bei dem Versuche, die beobachteten Erscheinungen zu beschreiben, ergibt sich die große Schwierigkeit, die Farben durch Worte richtig zu benennen. Der Farbeindruck ist subjektiv verschieden und die Fluoreszenzfarben sind, namentlich im Gebiet des Veils, dem Auge so ungewohnt, daß sich kaum Bezeichnungen finden lassen. Schließlich sind auch die Angaben „hell“ oder „dunkel“ ohne Bezugnahme auf eine Vergleichsnormale von geringem Werte.

Um zu *eindeutigen und scharfen Bezeichnungen* zu gelangen, versuchten wir, die Farben durch *photometrische Beobachtung* zu kennzeichnen, was uns durch Verwendung des *Zeißschen Stufenphotometers* gelang.

Vergleichsnormale ist eine, dem Instrument beigegebene *Uranglasscheibe*. Die Helligkeit und die Rückstrahlung für „rot“, „grün“ und „blau“ (Filterbezeichnung: L_1 , L_2 , L_3) wird auf das Fluoreszenzlicht des Uranglases bezogen. Da der Gebrauch der Uranglasscheibe wegen deren ausgesprochen grüngelben Fluoreszenz jedoch gewisse Nachteile mit sich bringt, trachten wir, eine andere Substanz als Vergleichsnormale einzuführen, sind jedoch noch nicht am Ziele.

An Stelle der *L-Filter* zogen wir in einzelnen Fällen Filter der *K-Reihe* (K_1 — K_7) heran und stellten auch ohne Anwendung eines Filters auf gleiche Helligkeit ein, was allerdings nur bei

geringen Lichtstärken zu reproduzierbaren Werten führt. Die mitgeteilten Zahlen sind im allgemeinen die Mittelwerte aus zwei Beobachtungen.

1. Die auffallendste Lumineszenz zeigt das *Magnesiumnitrid*. Es leuchtet *lebhaft kreßrot*. Schon geringe Mengen, wie sie z. B. bei der Verbrennung von Magnesiumband unter Umständen entstehen, sind dadurch leicht zu erkennen. Unser Präparat wurde nach B. KÖNIG¹ durch Verbrennen von Magnesiumpulver bei ungenügender Luftzufuhr als gelbe Masse gewonnen. Wird es mit Wasser befeuchtet, so wird seine Fluoreszenz allmählich schwächer und verschwindet fast gänzlich, sobald alles Nitrid zu Hydroxyd geworden ist.

Die durch das Stufenphotometer gewonnenen Kennzahlen sind:

ohne Filter	Rot (K_1)	Grün (L_2)	Blau (L_3)
2·7	44·0	0·6	7·0

Diese Kennzahlen bieten eine *eindeutige und scharfe Bezeichnung der Fluoreszenzfarbe*.

2. *Kalziumnitrid*, das auf ähnliche Weise wie 1. hergestellt wurde, zeigte nur eine schwache Lumineszenz, die als *Dunkelrotbraun* bezeichnet werden kann.

Kennzahlen:

ohne Filter	L_1	L_2	L_3
0·1	1·1	0·05	3·5

Die geringere Lumineszenz gegenüber derjenigen des Magnesiumnitrids ist aus diesen Zahlen ersichtlich.

3. *Bariumnitrid* wurde durch Erhitzen von Bariummetall (Kahlbaum) im Stickstoffstrom dargestellt. Das entstandene Produkt war an der Oberfläche grauweiß gefärbt, bestand jedoch im Innern vollständig aus schwarzem Nitrid, das im Lichte der Quarzlampe dunkel blieb. Da das Bariumnitrid mit dem Wasserdampf der Luft fast augenblicklich unter Bildung von weißem Hydroxyd und von Ammoniak reagiert, war eine photometrische Beobachtung nicht durchführbar.

¹ Z. phys. ch. Unterr. 20, S. 29.

Die grauweiße Oberflächenschichte wies bei einzelnen Körnern goldgelb, grüngelb oder zitronengelb leuchtende Stellen auf.

4. Reines *Bariumoxyd* zeigt an einzelnen Punkten eine ähnliche Fluoreszenz wie die unter 3. erwähnte Oberflächenschichte, während die Hauptmasse dunkel erscheint. Präparate von Merck als auch von Kahlbaum ergaben als gepulverte Durchschnittpfen fast übereinstimmende Kennzahlen:

BaO (Kahlbaum):	0·3	3·8	0·3	6·3
BaO (Merck):	0·3	3·5	0·3	7·0

Die Ursache der *stellenweise* auftretenden *lebhaften Lumineszenz* konnten wir noch nicht ermitteln.

5. *Strontiumoxyd*. Die käuflichen Präparate, ebenso wie das durch Glühen des Hydroxyds gewonnene Oxyd leuchteten *hellblau*, aber ebenso wie 4. uneinheitlich und verschieden stark. An einem durch Erhitzen des Metalls an der Luft gewonnenen Präparat konnte neben der blauen auch eine gelbe, dem Bariumoxyd ähnliche Lumineszenz beobachtet werden.

Die mitgeteilten Kennzahlen beziehen sich auf ein hellblau leuchtendes Präparat.

SrO:	2·4	4·7	0·5	350·0
------	-----	-----	-----	-------

Der hohe Wert für „Blau“ ist sehr kennzeichnend.

6. *Kalziumoxyd* erscheint dunkel, rötlichveil. Die Werte für zwei Präparate verschiedener Herkunft stimmten nahe überein. Die Proben wurden vor der Beobachtung stark geglüht und waren im Exsikkator erkaltet.

CaO (Merck):	0·25	1·1	0·15	6·6
CaO (Kahlbaum):	0·2	1·0	0·1	5·5

7. Auch das *Magnesiumoxyd* wurde vergleichsweise photometriert.

Kennzahlen:

0·5	1·3	0·25	22·0
-----	-----	------	------

Durch den größeren Wert für „Blau“ läßt es sich leicht von Kalziumoxyd unterscheiden.

Die *Kennzahlen der Erdalkalioxyde und einer Reihe weiterer Verbindungen* sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt:

Verbindung	Kalzium				Strontium				Barium			
	L ₁	L ₂	L ₃		L ₁	L ₂	L ₃		L ₁	L ₂	L ₃	
Oxyd . . .	0·25	1·1	0·15	6·5	2·4	4·7	0·5	350·0	0·3	3·5	0·3	7·0
Hydroxyd .	0·8	2·3	0·3	36·0	1·3	2·8	0·6	68·0	0·9	2·5	0·4	42·5
Karbonat .	0·4	0·8	0·2	15·0	1·3	1·2	0·5	57·5	0·4	0·5	0·2	15·8
Sulfat . . .	0·5	2·2	0·3	15·7 ²	0·4	2·3	0·25	15·5 ³	0·4	2·1	0·2	16·0

Die Hydroxyde des Bariums und Strontiums wurden vor der Beobachtung aus heißem Wasser umkristallisiert, das Kalziumhydroxyd wurde aus reinem Oxyd gewonnen.

Aus der Tabelle ist ersichtlich:

1. Die *Kennzahlen der Oxyde, Hydroxyde, Karbonate und Sulfate* ein und desselben Metalls unterscheiden sich scharf voneinander.

2. Weniger ausgeprägt ist der Unterschied der Werte für *Kalziumhydroxyd* und *Kalziumkarbonat* von den Werten für die entsprechenden *Bariumverbindungen*.

3. Die Werte für die *Strontiumverbindungen* sind durch die hohen Zahlen für „Blau“ gekennzeichnet. Das Sulfat bildet eine Ausnahme.

4. Die Sulfate des *Kalziums, Strontiums und Bariums* liefern fast gleiche Kennzahlen. Demnach scheint der *Einfluß des Sulfatrestes* auf die Lumineszenz gegenüber dem Einfluß des Metalls zu überwiegen.

Zusammenfassung.

1. Es wird festgestellt, daß *Magnesiumnitrid* bei seiner Bestrahlung mit gefiltertem ultraviolettem Lichte eine lebhaft *kreßrote*, *Kalziumnitrid* dagegen eine *dunkelrotbraune Lumineszenz* zeigt.

2. *Bariumoxyd* vermag gelbe, *Strontiumoxyd* blaue *Lumineszenz* zu geben.

² Calcium sulfuricum praecip., Merck.

³ Strontium sulfuricum praecip., Merck.

3. Das *Zeißsche Stufenphotometer* ermöglicht es, die *Fluoreszenzfarben durch vier Kennzahlen scharf festzustellen*. Nur schwach fluoreszierende Stoffe, wie Kalziumoxyd und Kalziumhydroxyd, lassen sich auf diese Weise gut unterscheiden, *Gesetzmäßigkeiten in der Fluoreszenz ähnlicher Verbindungen*, z. B. der Sulfate, lassen sich *feststellen*.
