

Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Zinkoxydes (Beiträge zur Lumineszenzanalyse, IV¹)

Von

ERNST BEUTEL und ARTUR KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Mai 1932)

I. In früheren Mitteilungen² war darauf hingewiesen worden, daß *Zinkoxydarten verschiedener Herstellungsweise verschiedene Fluoreszenzfarben* zeigen, wenn sie dem durch Schwarzglas filtrierten Lichte einer Quarzlampe ausgesetzt werden.

Im Hinblick auf die *große Zahl der darstellbaren Zinkoxydarten*³ (die sich bei gleicher chemischer Zusammensetzung und Kristallform⁴ doch in ihren Eigenschaften weitgehend unterscheiden können⁵) und die *vielfache technische Verwendung* des Zinkoxydes⁶ schien es am Platze, die *Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Herstellungsart und der Vorbehandlung* näher zu studieren.

Als ein Ergebnis der Untersuchung sei vorausgeschickt, daß *bestimmte Zinkoxydarten* durch ihre Fluoreszenzfarbe gut gekennzeichnet sind und daß es, obwohl Versuche in dieser Hinsicht noch nicht vorgenommen wurden, aussichtsreich erscheint, gewisse technisch erwünschte Eigenschaften mit der Fluoreszenz

¹ III: Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 697.

² Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 158, und 57, 1931, S. 9, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 74, und 139, 1930, S. 691.

³ Vgl. z. B. A. FISCHHÄNDLER, Untersuchungen am Zinkoxyd, Diss. Bern, 1911, Gmelin, VIII, Syst. Nr. 32, S. 128. Ferner die Arbeiten von HÜTTIG und Mitarbeitern, Z. anorg. Chem. 198, 1931, S. 206. Siehe auch die verschiedenen Zinkweiß-Siegelmarken.

⁴ Nach HEDVALL (Z. anorg. Chem. 120, 1922, S. 327) zeigen ZnO-Pröben der nachfolgenden Herstellungsweisen die gleichen Röntgeninterferenzen: Zinkit, Zn-Staub in O₂ auf 600° erhitzt, ZnO₂ auf 600° erhitzt, gefälltes Zinkkarbonat auf 1100° erhitzt, Zinkazetat und -laktat auf 600° erhitzt. Andere Autoren zeigten, daß auch dem durch Fällung erhaltenen ZnO das gleiche Gitter zukommt.

⁵ Farbe: weiß bis deutlich gelb, Dichte (nach EIBNER) 5·13—5·63 usw.

⁶ Als Anstrichfarbe, Katalysator bei der Methanolsynthese, Füllstoff in der Kautschukindustrie, in der Pharmazie usw.

in Beziehung zu setzen, um so geeignete Sorten rasch erkennen zu können.

II. An die Stelle der nur qualitativen Betrachtungsweise früherer Untersuchungen setzten wir die *zahlenmäßige Kennzeichnung der Fluoreszenzfarbe mit Hilfe des Zeißschen Stufenphotometers*. Dadurch war es möglich, den Einfluß bestimmter Faktoren, z. B. der thermischen Vorbehandlung, auf die Fluoreszenz bis zu einem gewissen Grade quantitativ zu erfassen. Die Brauchbarkeit des Stuphos für den vorliegenden Zweck war in einer vorangehenden Mitteilung¹ festgestellt worden.

Die *Einrichtungen des Stufenphotometers* sowie seine *Anwendung zur Messung der Fluoreszenz* wurden von F. Löwe eingehend beschrieben und es kann daher auf diese Darstellung verwiesen werden⁷.

Als Filter verwendeten wir solche der *K-Reihe* (sonst für die Farbmessung nach OSTWALD bestimmt). Als günstig erwiesen sich: das rote Filter K_I (Filterschwerpunkt 636 $m\mu$), das grüne Filter K_V (Schwerpunkt 500 $m\mu$) und das blaue Filter K_{VI} (Schwerpunkt 450 $m\mu$).

Bei Vorschaltung des *grünen* Filters ergaben sich meist nur niedrigere Ablesungen, was verständlich ist, da als Vergleichsnormale das stark gelbgrün fluoreszierende Uranglas diente; trotzdem waren diese Werte recht kennzeichnend. Die Beobachtung durch das *rote* Filter ist für das Auge sehr ermüdend und liefert daher die ungenauesten Werte. Bei der Untersuchung der *kleß* fluoreszierenden Proben war die Reproduzierbarkeit jedoch gut.

Es sei an dieser Stelle betont, daß unsere Messungen nicht Anspruch erheben, absolut gültige Werte zu liefern, sondern daß es sich in erster Linie darum handelte, die *Proben einer Versuchsreihe untereinander zu vergleichen*, wobei die Ablesung stets unter denselben Bedingungen erfolgte. Die von HAITINGER⁸ geäußerten Bedenken, daß die Fluoreszenzstärke der Uranglasscheibe veränderlich sei, konnte aus diesem Grunde außer acht gelassen werden.

Um die Proben immer in gleicher Lage gegenüber dem Quarzbrenner aufstellen zu können, bedienten wir uns bei der Einstellung des Hilfsmittels, den oberen Rand des Probengestelles genau in die Schattenlinie der Filtereinfassung zu bringen. Die Übereinstimmung der Messungsergebnisse war stets, selbst nach einem Zeitraum von 1½ Jahren, befriedigend.

⁷ F. LÖWE in Berl-Lunge, Chem.-techn.-Unters.-Meth. VIII. Aufl. I. Band, S. 907 und S. 921.

⁸ M. HAITINGER, Mikrochemie 9, 1931, S. 441.

III. Die Frage, ob die *Fluoreszenz des Zinkoxydes* diesem *selbst eigentümlich oder auf die aktivierende Wirkung von Fremdmetallspuren* zurückzuführen sei, war nicht der eigentliche Untersuchungsgegenstand, doch können die gewonnenen Ergebnisse zu ihrer Klärung dienen.

G. C. SCHMIDT⁹ hatte die durch *Kanalstrahlen* erregte grüne Fluoreszenz der Wirkung von Kadmiumspuren zugeschrieben, da er durch besondere Reinigung ein Zinkoxyd herstellen konnte, das keine Lumineszenz mehr zeigte, jedoch durch Glühen unter Zusatz von etwas *Kadmiumsulfat* lumineszenzfähig wurde. Dementsprechend ist das Zinkoxyd auch im Handbuch der Experimentalphysik von WIEN-HARMS, Band XXIII/1, S. 424, 1928, den Lenardphosphoren zugeordnet.

Dieser Auffassung SCHMIDT⁹ trat TAFEL entgegen¹⁰ und auch KOHLSCHÜTTER¹¹, der eine Abhängigkeit der Kathodolumineszenz von der Darstellungsart des Zinkoxydes beobachtete, stellte fest, daß ziemlich verwickelte Erscheinungen vorliegen, die *nicht allein* mit der Annahme von Spuren fremder Beimengungen erklärt werden können.

Auch unsere Versuche, die allerdings die Ultraviolettfluoreszenz betrafen, zeigten die *Abhängigkeit von der Darstellungsweise* und erbrachten verschiedene Einwände gegen die Annahme der Fremdmetallaktivierung. Ein in durchsichtigen Nadeln *kristallisiertes* Zinkoxyd, das durch Sublimation im Elektroofen gewonnen worden war, fluoreszierte ebenso wie die durch *Fällung oder Alterung* bei Zimmertemperatur gewonnenen Zinkoxydniederschläge¹² und auch Präparate, die *aus Zinkmethyl* durch Verbrennen oder durch Umsetzung mit Wasser und Alterung dargestellt wurden, fluoreszierten. (Da Kadmiummethyl bei $105\cdot5^{\circ}$ ¹³, Zinkmethyl schon bei 46° siedet, ist hier die Gegenwart von Kadmiumspuren besonders unwahrscheinlich.)

Eine Bestätigung unserer, auch schon früher ausgesprochenen Ansicht¹⁴ brachte eine Arbeit von E. KÖRNER¹⁵, zu deren Kenntnis wir zufällig gelangten. E. KÖRNER stellte reinstes Zinkoxyd aus Chlorzink her, das er u. a. fünfmal im Vakuum destillierte, ohne aber das Ergebnis G. C. SCHMIDT⁹s reproduzieren zu können, da alle seine Präparate nach dem Glühen fluoreszierten.

⁹ G. C. SCHMIDT, Ann. Physik (4) 13, 1904, S. 622.

¹⁰ J. TAFEL, Ann. Physik (4) 11, 1903, S. 613, 14, 1904, S. 206.

¹¹ V. KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. 17, 1911, S. 397.

¹² A. KUTZELNIGG, Z. anorg. Chem. 201, 1931, S. 323.

¹³ E. KRAUSE, Ber. D. ch. G. 50, 1918, S. 1813.

¹⁴ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 163, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 79.

¹⁵ E. KÖRNER, Über die Darstellungsmethoden und die Lumineszenzfähigkeit reinsten Zinksulfids und Zinkoxydes, Dissertation, Greifswald 1930.

Er folgert daher, daß das kristallisierte Zinkoxyd zu der Klasse der *ohne Fremdmetall lumineszenzfähigen anorganischen Substanzen* gerechnet werden müsse.

IV. Die Untersuchung erstreckte sich:

1. Auf den *Zusammenhang* zwischen der *Bildungsweise* und der *Fluoreszenz*.

2. Auf die *Beziehungen* zwischen *physikalischen Eigenschaften* und der *Fluoreszenz*. (Eigenfarbe, Korngröße, Dichte.)

3. Auf den *Einfluß* einer *thermischen Vorbehandlung*.

4. Auf den *Einfluß mechanischer Bearbeitung* und

5. auf die *Änderung* der Fluoreszenz durch den Einfluß von *Kohlendioxyd* und *Wasserdampf*.

Die Punkte 4 und 5 sind zunächst zu behandeln, da sowohl die Kenntnis des Einflusses des Luftkohlendioxydes als auch der Wirkung von Druckbeanspruchungen für die Ermittlung reproduzierbarer Werte Voraussetzung ist.

Ausgangsstoff für die im folgenden zu besprechenden Versuche war, sofern nicht anders vermerkt, *Zinkoxyd Merck, pro analysi*. Die Fluoreszenz dieses Präparates ist als *hellgelbbraun* zu bezeichnen. Die Kennzahlen sind:

K _I	K _V	K _{VI}
33	3·3	72

1. Der Einfluß der Kohlendioxydaufnahme auf die Fluoreszenz.

Daß Zinkoxyd an der Luft Kohlendioxyd aufnimmt, ist längst bekannt¹⁶. Das Ergebnis der Einwirkung ist die Bildung von basischem Karbonat der Zusammensetzung $5 \text{ ZnO} \cdot 2 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ¹⁷. Da diese Verbindung¹⁸ verhältnismäßig *hellveil* fluoresziert, war eine Änderung der Fluoreszenz des Zinkoxydes beim Lagern an der Luft zu erwarten und die schlechte Reproduzierbarkeit einiger Vorversuche konnte auf diesen Umstand zurückzuführen sein. Es wurden daher Versuche angestellt, die folgendes Ergebnis zeigten:

¹⁶ Vgl. FISCHHÄNDLER, a. a. O.

¹⁷ Nach KRAUT, Z. anorg. Chem. 13, 1897, S. 12, einzig existenzfähig.

¹⁸ Zinkkarbonat Kahlbaum entspricht dieser Zusammensetzung.

Wird *Zinkoxyd* einem *feuchten Kohlendioxydstrom*¹⁹ ausgesetzt, so ändern sich die Kennzahlen der Fluoreszenz sehr rasch und gesetzmäßig, bis schließlich nach etwa *zwei Stunden* Werte erreicht werden, die denjenigen des *basischen Karbonats* nahezu gleichkommen. (Tafel 1, Figur 1.)

Tafel 1.

Nr.	Zeit in Minuten	K_I	K_V	K_{VI}
1	—	33	3.3	72
2	2	22	1.8	48
3	5	20	1.4	39
4	10	18	1.4	35.5
5	20	16.5	1.4	35
6	30	16	1.4	36.5
7	45	15	1.4	41
8	60	14	1.4	53
9	120	14	1.4	57
10	bas. Karb.	11	1.4	56

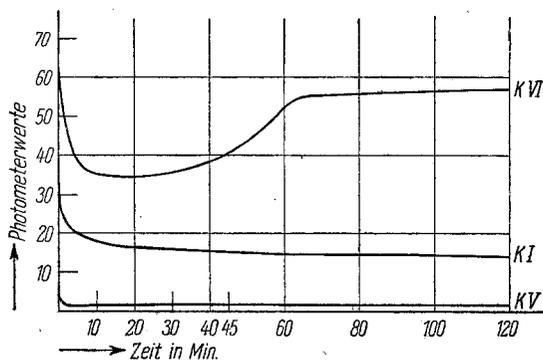


Fig. 1.

Zu obigen Zahlen ist zu sagen: Sieht man von den Werten für K_I ab, die an sich weniger verlässlich sind, so ist die Übereinstimmung zwischen 9 und 10 überraschend gut. Das Minimum für K_{VI} bei 5 dürfte rein optische Gründe haben.

Die Aufnahme von *Kohlendioxyd aus der Luft* erfolgt weit langsamer. Die oberflächliche Umwandlung scheint, wie aus den nachfolgenden Zahlen hervorgeht, erst nach *6 Wochen* annähernd beendet zu sein.

¹⁹ Das CO_2 durchströmte eine wassergefüllte Waschflasche.

Tafel 2.

Tag	Kv	Kvi
7. III.	3·3	72
8. III.	2·2	60
10. III.	1·6	38
14. III.	1·4	35
18. IV.	1·4	50
bas. Karb.	1·4	56

Aus obigem folgt, daß der *Umwandlung des Zinkoxydes in das basische Karbonat* eine *stetige Änderung der Lumineszenz* entspricht. Es ist somit einerseits die Möglichkeit gegeben, diese *Umwandlung rein optisch* auf bequeme Weise zu *verfolgen*; andererseits muß bei der Untersuchung der Fluoreszenz des Zinkoxydes der störende Einfluß des Kohlendioxydes ausgeschaltet werden, was durch Aufbewahren der Proben in einem Exsikkator, der neben konz. Schwefelsäure noch Natronkalk enthält, leicht gelingt.

2. Einfluß einer mechanischen Bearbeitung auf die Fluoreszenz.

J. TAFEL fand²⁰, daß die unter der Wirkung von *Kanalstrahlen* auftretende Fluoreszenz durch *Pressen* oder *Reiben* des Zinkoxydes unter starkem Druck — wobei sich das Pulver gelbfärbt — *geschwächt* oder ganz *zerstört* wird.

Wie sich zeigte, gilt für die durch *ultraviolette Strahlung* erregte Fluoreszenz das gleiche. Zinkoxydproben verschiedener Darstellungsart wurden in einer Achatreischale unter kräftigem *Drucke* gepulvert: in allen Fällen war eine mehr oder weniger deutliche *Schwächung des Fluoreszenzvermögens* festzustellen. Das durch Sublimation gewonnene kristallisierte Zinkoxyd gab beim Zerreiben ein braunes Pulver, das unter der Quarzlampe fast vollkommen dunkel blieb. Ein starker Einfluß des Druckes zeigte sich auch bei hochohitzten Oxydproben (800—1000°). Bei kalt gefälltem Oxyd war die Schwächung nur gering und eine Verfärbung kaum zu beobachten. Zinkoxyd Merck nimmt in bezug auf Schwächung der Lumineszenzfähigkeit und auf Gelbfär-

²⁰ J. TAFEL, Ann. Physik 11, 1903, S. 613 ff.

bung eine Mittelstellung ein. Es ergibt sich also, daß die *Druckwirkung um so stärker ausgeprägt ist, je höher das Oxyd zuvor erhitzt wurde.*

Als angenähertes Maß für die *Druckverformung* eines lockeren Pulvers, wie ein solches im ZnO-Merck vorliegt, kann die Verminderung des *Schüttvolumens* gelten (vgl. S. 81). Die *Lumineszenzänderung* ist daher in der Tafel 3 mit dieser in Beziehung gebracht:

Tafel 3.

Schüttvolumen	K_I	K_V	K_{VI}
200	33	3·2	72
175	27	2·6	50
150	20·5	2·0	38
125	15·3	1·6	34·5
100	6·2	0·3	10

Wie aus obigen Zahlen hervorgeht, verminderte sich die *Fluoreszenzstärke* nach wiederholtem Zerreiben auf 18·8% (K_I), 9·4% (K_V) und 13·9% (K_{VI}) des ursprünglichen Wertes. Die *Farbe der Lumineszenz* ändert sich dabei gleichfalls und geht schließlich in ein dunkles Rehbraun über.

Als für die weiteren Versuche — und für die Praxis der Lumineszenzanalyse überhaupt — wichtig ergibt sich, daß ein *Pulvern der zu untersuchenden Proben vermieden werden muß* und daß auch das Einfüllen der Proben in die Beobachtungsgefäße vorsichtig ohne Drücken oder Pressen zu geschehen hat.

3. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Darstellungsweise.

Sämtliche von uns dargestellten sowie die anderen uns vorliegenden *Zinkoxydpräparate*, die sich in irgendeiner Hinsicht voneinander unterscheiden, sind in den nachfolgenden Tafeln 4 und 5 zusammengestellt. Die *Fluoreszenzfarbe* ist durch die Angabe der Kennzahlen näher bestimmt. Als kennzeichnender Wert, der den Vergleich zwischen verschiedenen stark leuchtenden Präparaten erleichtert, ist außerdem noch der *Quotient K_{VI}/K_V* angeführt. Ferner sind *Bildungstemperatur*, *Farbe* und *scheinbare Dichte* (Schüttvolumen) in die Zusammenstellung aufgenommen worden.

Tafel 4.

Nr.	Bezeichnung	Luminiszenzfarbe	KI	KV	KVI	KVI/ KV	Temp. in Graden	Schütt- volumen	Farbe
1	Merck, pro an.	hellgelbbraun	33	3·3	72	22	—	200	schwach gelbstichig
2	Kahlbaum, für zahnrätliche Zwecke	kräft (goldorange)	79	1·8	13·5	7·5	—	50	braungelb ¹
3	ZnO Merck, sublimiert	hellolivgelb	35·5	10·6	122	11·5	1200	—	weiß ²
4	Durch fällung	kräft	63	1·3	11	8	20	150	reinstes Weiß
5	Aus Zn(CH ₃) ₂ gewonnen	"	52	1	7·5	7·5	20	—	weiß
6	ZnO Merck, gepulvert	dunkel rehbraun	6·2	0·3	10	33·3	20	100	bräunlich
7	Aus basischem Karbonat gewonnen	" rotbraun	7	0·16	2·4	15	300	337	weiß
8	(Basisches Karbonat)	" veil	11	1·4	56	40	—	362·5 ³	"
9	Aus Hydroxyd gewonnen	schwach graugelb	12	0·9	19	21	500	187·5	gelber Stich
10	Aus Azetat gewonnen	dunkelbraun	7·5	0·25	5	20	—	—	grau ⁴
11	" Oxalat	ziegelfarben	28	0·2	3	15	400	—	bläß cremefarben ⁵
12	" Nitrat	gelb	34	8·8	127	14·4	Rotglut	137·5	"
13	" Nitrat	kräft	56	0·5	4	8	450	37·6	braungelb
14	ZnO Merck, mit NH ₄ NO ₃ erhitzt	"	10	0·1	0·8	8	200	93·3	ziegelfarben ⁶
15	NH ₄ NO ₃	"	7·5	0·2	16	8	200	—	"
16	ZnO M., mit grober Flamme erhitzt	hellgrün	100	42	690	16·4	690	—	weiß
17	ZnO Merck, im H ₂ -Strom erhitzt	intensiv hellgrün	500	250	4160	16·6	Rotglut	237·5	graubrauner Stich
18	Zinkweiß Grünsiegel ⁶	grünlichgelb	45·5	16·4	285	17·4	—	225	weiß
19	" Rotstiegel ⁶	"	37·3	12·9	210	16·3	—	—	"
20	" Graustiegel ⁶	"	32·8	9	126	14	—	—	"
21	" Goldstiegel ⁶	"	24·4	6	90	15	—	225	"
22	" Weißstiegel ⁶	"	32	6·1	117	19	—	225	"
23	Zinkweiß Sonnenmarke, Grünsiegel ⁷	gr-geb-, braunstichig	35	7	81	11·6	—	—	"
24	Zinkweiß Top, Weißstiegel ⁷	helloliv	26·5	3·2	37	11·5	—	—	"
25	ZnO-Segoldus Graustiegel ^{7, 9}	oliv	17	2	25	12·5	—	—	"
26	ZnO-Sternstiegel ^{7, 10}	mattooliv	15	1·6	17·8	11·2	—	137·5	"

¹ Sandiges Pulver, Korngröße etwa 23 μ . ² Durchsichtige Nadeln, z. B. 200 μ lang, 2 μ breit. ³ Bezogen auf die 100 g ZnO äquivalente Menge. ⁴ Kohlehaltig. ⁵ Äußerst feinteiliges, zartes Pulver. ⁶ Gebrüder Dudek. ⁷ S. E. Goldschmidt & Sohn. ⁸ Über diese interessante Form wird an anderer Stelle näher berichtet werden. ⁹ Enthält nach RASSER, Farbe und Lack, 1923, S. 91, 90—92 % ZnO und etwa 6 % Pb. ¹⁰ Ebenfalls bleihaltig.

Tafel 5.

Nr.	Bezeichnung	Lumineszenzfarbe	K _I	K _V	K _{VI}	K _{VI} / K _V	Temp. in Graden	Farbe
(1)	Zinkoxyd Merck	hellgelbbraun	33	3·3	72	22	20	schwach gelbstichig
27	" "	" "	—	3·2	70·5	22	110	" "
28	" "	" "	—	2·6	58·5	21·5	175	" "
29	" "	schwächer gelbbraun	—	2·5	58	23·2	250	" "
30	" "	" "	—	2·2	52	23·6	320	" "
31	" "	" "	—	2·2	47	21	340	" "
32	" "	" "	—	2·2	50	22·7	370	" "
33	" "	" "	—	2	49	24·5	420	" "
34	" "	" "	—	1·4	34	24·3	470	" "
35	" "	" "	—	1·4	30	21·4	520	" "
36	" "	" "	17	1·1	24	21·8	570	" "
37	" "	schwach graugelb	—	0·8	20·5	25	595	kaum verändert
38	" "	" "	—	1·2	24·3	20·2	620	" "
39	" "	" "	21	1·4	30	21	670	" "
40	" "	" "	24	1·8	32	17·7	720	gelber Stich deutl.
41	" "	dunkeloliv	—	2·2	36	16	770	" " "
42	" "	" "	—	2·6	37	14·2	820	" " "
43	" "	" "	25	2·7	36·5	13·4	840	" " "
44	" "	" "	—	2·9	39·3	13·5	890	" " "
45	" "	" "	40	6	73	11·8	970	" " "
46	" "	helloliv	54	10	117	11·7	1070	" " "
47	" "	" "	60	11	125	12·5	1200	stark gesint., gelbl.
(2)	ZnO Kahlbaum	kreß	79	1·8	13·5	7·5	20	gelbbraun, Schüttvol. 50
48	" "	" "	79	1·3	11	8·5	320	" " 50
49	" "	" "	41·2	0·8	9	11·2	500	" " 50
50	" "	schwach kreß	11·6	0·2	3·5	17·5	600	" " 50
51	" "	" "	12·3	0·15	4·3	28·7	800	" " 50
52	" "	{ sehr schwache Lumineszenz }	10	0·06	3·4	56·6	1000	{ schwächer gefärbt als 2. Schüttvol. 50

Die *Zinkoxydarten* lassen sich auf Grund ihrer Fluoreszenzfarbe in die folgenden *Gruppen* einteilen:

1. Fluoreszenzfarbe *Gelbbraun*: ZnO M. und daraus durch Erhitzen bis zu 600° hergestellte Präparate (Nr. 1 u. 27—37).

2. Fluoreszenzfarbe *Kreß*: Präparate Nr. 2, 4, 5, 11, 13, 14, 15, 48—51.

3. Fluoreszenzfarbe *Dunkelbraun*: Präparate Nr. 6, 7, 10, 52.

4. Fluoreszenzfarbe *Oliv*: Präparate Nr. 3, 38—47, Zinkweißsorten Nr. 23—26.

5. Fluoreszenzfarbe *Grünlichgelb* bis *Hellgrün*, Präparate Nr. 16—17, Zinkweißsorten Nr. 18—22.

Die Photometerablesungen sind, was den *Farbton* der Fluoreszenz betrifft, nicht unmittelbar vergleichbar, da die Fluoreszenzhelligkeiten verschieden sind. Durch Einführung des Bruches K_{VI}/K_V gewinnt man jedoch einen den Farbton — wenn auch nicht eindeutig — kennzeichnenden Wert. So geben die drei fluoreszierenden Proben: 19, 16, 17, deren Fluoreszenzintensitäten sich verhalten wie 1 : 3 : 20 (K_{VI}), die Quotienten 16·3, 16·4, 16·6, weshalb sie als zusammengehörig betrachtet werden können. Die *oliv* fluoreszierenden Proben geben die nahe beisammen liegenden Werte: 11·2, 11·5, 11·5, 11·6, 11·7, 12·5; die *kreß* erscheinenden Sorten liefern die Quotienten: 7·5, 7·5, 8, 8, 8, 8.

In der Literatur werden noch die folgenden Lumineszenzfarben für Zinkoxyd oder Zinkweiß angegeben: *hell Kanariengelb* (durch Verbrennen von Zn-Kahlbaum erhaltenes Oxyd)²¹, *leuchtend Kanariengelb*, *schmutzig Orange* (ziemlich dunkel), *schmutzig Kanariengelb*²², *Olivgrün* (Zinkweiß *Rot-*, *Grünsiegel*, Zinkgrau), *lebhaft Gelb* mit schwachem Grünstich²³, *Schwefelgelb* (Zinkweiß Schneeweiß, sehr rein), *Gelb*, *Dunkelockergelb* (Zn-Weiß Kadox), *Tiefbraun* (Zinkgrau, Pb, Fe, Cu), *schwach Rosa* (Zinkweiß leicht, Fe, Pb)²⁴, *Rötlichgelb*²⁵, *Gelbgrün*²⁶, *Grünlich*, *Hellgrün*, *Gelbbraun*, *stark Gelb* (sorgfältig gereinigtes ZnO)²⁷.

Auch die hier gekennzeichneten Farben können zwanglos einer der oben angeführten Gruppen zugeordnet werden. Neu hinzukommen würde höchstens die Farbe „schwach Rosa“.

Sucht man nach dem *Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Darstellungsart* und faßt man zunächst die Gruppe der *kreß* fluoreszierenden Präparate ins Auge, so fällt auf, daß auf ganz verschiedene Weise, nämlich 1. durch Fällung (12, 4), 2. aus $Zn(CH_3)_2$ (5), 3. durch Erhitzen von Nitrat (13, 4) von ZnO M. mit NH_4NO_3 (14, 15) und 5. von Oxalat (11) gewonnene Oxydsorten sich in bezug auf die Fluoreszenz ähnlich verhalten.

Als *gemeinsames Merkmal* dieser Präparate ergibt sich lediglich die verhältnismäßig *niedrige Bildungstemperatur*. Diese ist bei

²¹ R. ROBL, Z. ang. Chem. 39, 1926, S. 608.

²² A. EIBNER, L. WIDENMEYER, A. STOIS, Farben-Ztg. 31, 1926, S. 2399.

²³ K. SCHMIDINGER, Farben-Ztg. 31, 1926, S. 2451.

²⁴ F. KIRCHHOF, Kautschuk, 4, 1928, S. 25.

²⁵ G. CAPELLI, Annali Chim. appl. 17, 1927, S. 513.

²⁶ LAHNSTEIN, Zollrundschau, 1927, Nr. 18.

²⁷ E. KÖRNER, Dissertation, Greifswald 1930.

4 und 5 20°, bei 14, 15 200°, bei 11 400° und bei 13 450°. Um zu prüfen, ob dies tatsächlich maßgebend sei, wurde das Präparat 10 hergestellt. Leider erhält man aus dem *Azetat* normalerweise ein Oxyd, das Kohle enthält, von welcher es nur durch starkes Glühen befreit werden kann. Durch vorsichtiges Erhitzen konnte aber ein *kohlefreies*, teilweise zersetztes *Azetat* gewonnen werden; unter der Quarzlampe erschienen die unzersetzten Anteile hellbläulichweiß, die zersetzten hellkreß! — *Zinkoxalat*, kurze Zeit auf 300° erhitzt, erschien, ganz entsprechend, teils hellbraun bis kreß, teils veil, schwach erhitztes *Zinkkarbonat*, veil, hellgelbbraun, kreß und dunkelbraun ²⁸.

Erhitzt man *gefülltes Oxyd*, *Karbonat* oder *Oxalat* auf Rotglut, so verschwindet die kresse Fluoreszenz, um einer *gelbgrünen* Platz zu machen. Anders verhält sich das aus *Nitrat* entstandene Oxyd; seine Lumineszenz wird nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen zunehmend schwächer, und das bei 1000° geglühte Oxyd ist nahezu lumineszenztot (Präparate Nr. 2, 48—52).

Es ist bekannt, daß das aus Zinknitrat gewonnene Oxyd hartnäckig Stickoxyde okkludiert hält ²⁹, die nur durch starkes Glühen entfernt werden können. Seine Fluoreszenz könnte daher allenfalls mit dieser Tatsache in Zusammenhang gebracht werden.

Die folgende Zusammenstellung (Tafel 6) bringt das Ergebnis der *Prüfung auf Nitrat mit Bruzinschwefelsäure* ³⁰, verglichen mit der *Schwächung der Fluoreszenzintensität*.

Tafel 6.

ZnOKahlbaum, 1/2 Stunde er- hitzt auf Grade	Bruzinreaktion	Intensität der Fluoreszenz (Kv)
320	stark positiv	1000
800	schwach positiv	10
1000	negativ	5

Abnahme der Fluoreszenzstärke und Abnahme des Nitratgehaltes gehen also symbat. Trotzdem kann es sich nicht um einen ursächlichen Zusammenhang handeln, wie folgender Versuch zeigt:

Zinkoxyd Kahlbaum wurde mit verdünnter Natronlauge nach Zusatz von etwas DEVARDASCHER Legierung erwärmt. Wie an

²⁸ Fluoreszenzfarbe des Präparates 7.

²⁹ MARIGNAC, Arch. phys. nat. [3] 10, 1883, S. 193; MORSE und WHITE, Am. chem. J. 14, 1892, S. 314; vgl. auch JUNG und KUNAU, Z. physikal. Chem. B, 15, S. 45.

³⁰ TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 1930, S. 405.

dem Geruche leicht kenntlich war, entwickelte sich infolge der Reduktion der Nitratreste Ammoniak, das überdies in der Lauge mit NESZLER-Reagens nachgewiesen werden konnte. Das Erwärmen wurde bis zum vollständigen Austreiben des Ammoniaks fortgesetzt (negative NESZLER-Reaktion). Das Zinkoxydpulver gab dann nur mehr eine minimale Bruzinreaktion; die Fluoreszenz blieb aber unverändert.

Das Zustandekommen der kressen Fluoreszenz betreffend, kann also zusammenfassend gesagt werden, daß sie bei Zinkoxyden aufzutreten pflegt, die bei Temperaturen *unterhalb der Rotglut* entstanden sind und daß sie, je nach der Ausgangsverbindung, in einem größeren oder nur in einem kleinen Temperaturgebiet beständig ist.

Zinkoxyde, die stark *grüne Fluoreszenz* zeigten, waren aus ZnO M. gelegentlich von Vorversuchen erhalten worden, bei welchen die in einem Porzellantiegel befindlichen Proben mit Hilfe eines starken *Bunsenbrenners* erhitzt wurden (Nr. 16). Die durch Glühen von ZnO M. im *Elektroofen* hergestellten Präparate zeigten niemals diese grüne Fluoreszenz. Spätere Versuche ergaben, daß sie nur dann auftritt, wenn die Flamme genügend groß ist, so daß die Flammengase den Tiegel umspülen können. Da somit die Vermutung nahelag, daß es darauf ankäme, daß Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre vorzunehmen, wurde etwas ZnO M. in einem Porzellanschiffchen zur Rotglut erhitzt ($\frac{1}{2}$ Stunde), während gleichzeitig Wasserstoff darübergeleitet wurde. Die im Wasserstoffstrom erkaltete Probe (17) zeigte in der Tat grüne Fluoreszenz, und zwar in einer Stärke, die diejenige aller anderen Präparate und auch die der Vergleichs-Uranglasscheibe bei weitem übertraf. — Ganz wie das ZnO M. verhielt sich das kreß fluoreszierende ZnO 2.

Es wurde bereits erwähnt, daß auch einige Zinkweißarten, nämlich Nr. 18—22, grünlich fluoreszieren. Die Annahme, daß diese Sorten bei ihrer Entstehung der Einwirkung von Flammgasen ausgesetzt waren, dürfte, wenn man die gebräuchlichen Gewinnungsverfahren für Zinkweiß in Betracht zieht, berechtigt sein.

Die nächste zu besprechende Gruppe umfaßt die *oliv fluoreszierenden Präparate*. Solche ergaben sich, wenn ZnO M. im Elektroofen auf Temperaturen erhitzt wurde, die über 600° lagen. Auch das sublimierte Oxyd und einige Zinkweißsorten (Nr. 23—26), über deren Bildungsweise uns keine Angaben vorliegen, gehören hieher.

Was schließlich die unter der Quarzlampe *dunkelbraun bis*

schwarz erscheinenden Präparate betrifft, so scheinen drei wesentlich verschiedene Fälle vorzuliegen.

a) Die durch *Pulvern* bewirkte *Schwächung des Lumineszenzvermögens* ist eine aus der Chemie der Phosphore bekannte Erscheinung³¹, die an verschiedenen Substanzen beobachtet wurde, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird.

b) Einer anderen Ursache ist offenbar die *dunkelrotbraune Fluoreszenz* des aus basischem Karbonat durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 300° gewonnenen Oxydpräparats (7) zuzuschreiben. Das auffallendste physikalische Merkmal dieses Präparates ist seine *lockere Beschaffenheit*. Zur Charakterisierung dieser Eigenschaft bedienten wir uns der Messung des *Schüttvolumens*. 2 g der betreffenden Probe wurden vorsichtig, ohne Rütteln, in das unten geschlossene, kalibrierte Rohr eines CHANCELSCHEM *Sulfurimeters* gefüllt. Der abgelesene Wert wurde dann auf $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ umgerechnet. Die bei der Zersetzung 100 g ZnO liefernde Menge des basischen Karbonates hatte ein Schüttvolumen von 362·5, das daraus entstandene Oxyd ein solches von 337³², das also nur um ein geringes kleiner war. Man könnte von einer „*Restform*“ im Sinne KOHL-SCHÜTTER⁸ sprechen.

In chemischer Hinsicht sind, was vielleicht noch bemerkenswert ist, die wie oben gewonnenen Präparate nach HÜTTIG, KOSTELITZ und FEHER³³ durch einen hohen katalytischen Wirkungsgrad gegenüber dem Methanolzerfall ausgezeichnet.

c) Während das aus dem Karbonat gewonnene Oxyd durch stärkeres Glühen in den lumineszenzfähigen Zustand übergeführt wird, entsteht umgekehrt aus dem leuchtfähigen Präparat (2) durch Erhitzen auf hohe Temperaturen das lumineszenztote Zinkoxyd Nr. 52. Dieses unterscheidet sich von jenem wesentlich (Schüttvolumen: 50, gelbbraune Farbe), nicht merklich aber von dem fluoreszierenden Präparat, aus dem es entstanden ist.

Rückblickend ist zu sagen, daß recht verwickelte Verhältnisse vorliegen, deren Aufklärung noch nicht gelingt.

4. P h y s i k a l i s c h e E i g e n s c h a f t e n u n d F l u o r e s z e n z.

Von den physikalischen Eigenschaften, die mit der Flu-

³¹ LENARD und KLATT, Ann. Physik, 12, 1903, S. 5439.

³² Höchster gemessener Wert! Vgl. auch Tafel 4.

³³ HÜTTIG, KOSTELITZ und FEHER, Z. anorg. Chem. 198, 1931, S. 206.

³³ FISCHHÄNDLER, siehe Anmerkung 3.

oreszenz in Beziehung gesetzt werden können, wäre zunächst die *Eigenfarbe* zu nennen. Die Betrachtung der Tafel 4, namentlich Gegenüberstellung der Proben 2 und 4 und der Proben 4, 7 und 16 zeigt aber, daß kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Färbung und der Fluoreszenzfarbe besteht.

Dasselbe gilt für das *Schüttvolumen*, wie ein Vergleich der Präparate 7, 6 und 52, ferner von 2 und 52 ergibt.

Um den *Einfluß der Korngröße auf die Fluoreszenz* zu untersuchen, zerlegten wir eine größere Menge ZnO M. und verschiedener Zinkweißsorten durch *Siebung* in mehrere Fraktionen, deren Teilchengröße zwischen 70 μ und 640 μ lag. Durch Vergleich der Proben unter der Quarzlampe waren Unterschiede in der Fluoreszenzstärke nicht einwandfrei feststellbar. Das Stufenphotometer ermöglichte wohl den Nachweis solcher Unterschiede, doch waren die aus den gemessenen Werten sich ergebenden Kurven so komplizierter Art, daß der Korngrößenwirkung ein anderer Einfluß überlagert zu sein schien. Als solcher kommt in erster Linie die *Einwirkung des Kohlendioxydes der Luft*, dem ja während des Siebens eine große Oberfläche geboten ist, in Betracht. Es ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der CO₂-Aufnahme von der Korngröße abhängig ist³⁴; ferner wurde gezeigt (s. S. 72), daß die durch die Einwirkung des Kohlendioxydes verursachte Fluoreszenzänderung das Auftreten eines Minimums in der K_{VI} -Kurve mit sich bringt, Faktoren, die zur Erklärung der Unregelmäßigkeiten herangezogen werden könnten.

Wenn so der Einfluß der Korngröße auf die Fluoreszenz bei ZnO in verlässlicher Weise nicht erfaßt werden kann, würde doch der Vergleich mit dem Verhalten eines luftbeständigen Stoffes gewisse Schlüsse zu ziehen gestatten, worauf wir vielleicht später noch zurückkommen werden.

Durch *Siebung* werden naturgemäß nicht die Primärteilchen isoliert (deren Größe bei Zinkweiß Bruchteile eines Mikrons betragen mag), sondern schon verhältnismäßig große Teilchengruppen. Würde ein erheblicher Einfluß der *Primärteilchengröße* auf die Fluoreszenz bestehen, so müßte dies im Fluoreszenzmikroskop zu erkennen sein. Das ist nicht der Fall; zumindest können Unterschiede im *Farbton* der Fluoreszenz (vgl. Gruppen 1—5, S. 77) nicht durch die verschiedene Größe der Primärteilchen erklärt werden.

³⁴ FISCHHÄNDLER. siehe Anmerkung 3.

5. Thermische Vorbehandlung und Fluoreszenz.

Der *Einfluß einer thermischen Vorbehandlung auf die Fluoreszenz* des Zinkoxydes Nr. 2 ist in Tafel 5 und in Fig. 2 dargestellt. Erhitzt wurde in einem *Elektromuffelofen*. Die Erhitzungsdauer betrug stets eine halbe Stunde. Zur Aufnahme der etwa 5 g schweren Einwaage diente ein Porzellantiegel.

Eine Betrachtung der Kurven K_V und K_{VI} ³⁵ in Fig. 2 läßt erkennen, daß die Intensität der Fluoreszenz zunächst (bis etwa 400°) langsam, dann stärker abfällt, um bei 600° ein scharf ausgeprägtes Minimum zu erreichen, worauf sie bis zu der bei 1200° liegenden höchsten Versuchstemperatur ständig ansteigt. In den aufsteigenden Kurvenästen fällt ferner noch ein Knick auf, der bei ungefähr 900° liegt. Die Kurve K_{VI}/K_V zeigt, daß in dem Gebiet des Minimums auch ein Umschlag der Fluoreszenzfarbe erfolgt. Aus Tafel 5 geht hervor, daß es sich um den Übergang von Gelbbraun nach Oliv handelt.

Man könnte daran denken, daß diese Erscheinung durch eine Modifikationsänderung³⁶, die das Zinkoxyd erleidet, bedingt sei. Auch E. KÖRNER³⁷, der gleichfalls einen Umschlag der Lumineszenzfarbe, allerdings umgekehrt von Grün nach Gelb und bei höherer Temperatur, die aber nicht genau angegeben ist, fand, vermutete dies, konnte jedoch durch röntgenographische Untersuchung seiner verschieden lumineszierenden Präparate keine Gitteränderung nachweisen³⁸.

Die *auf verschiedene Temperaturen erhitzten Zinkoxydproben* bilden eine *Reihe*, in der sich die *physikalischen Eigenschaften in bestimmtem Sinne ändern*. Besonders augenfällig sind die Veränderung des *Schüttvolumens* und der *Farbe*. Die *Farbänderung* wurde durch Messung mit dem Stufenphotometer zu erfassen versucht. Als kennzeichnender Wert ist der Lichtrückwurf bei Vorschaltung des blauen Filters K_{VI} (bezogen auf Barytweiß) in Tafel 7 und Fig. 2 eingetragen (Kurve *F*). Das *Schüttvolumen* wurde, wie S. 81 angegeben, bestimmt und gleichfalls in Tafel 7 und Fig. 2 verzeichnet (Kurve *Sch*). Als dritte von der Glühtempe-

³⁵ Der Ordinatenmaßstab wurde *logarithmisch* gewählt, da die zu vergleichenden Werte sich über 4 Zehnerpotenzen erstrecken.

³⁶ Nach EWLES, *Phil. Mag.* (6) 45, S. 957, besitzt das ZnO einen Umwandlungspunkt bei 700°, nach JANDER und STAMM, *Z. anorg. Chem.* 199, S. 165, liegt dieser bei 680°.

³⁷ a. a. O., S. 30.

³⁸ Vgl. auch Anm. 2.

ratur abhängige Größe wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den die Zinkweißproben während der halbstündigen Erhitzung erlitten (Tafel 8 und Kurve *G* in Fig. 2).

Tafel 7.

Temp. in Graden	Schüttvolumen	Farbe (K_{VI})
20	200	100
370	200	100
470	190	100
570	190	100
670	190	100
720	175	100
770	150	100
840	125	100
890	100	96
970	76	88
1070	63	83
1200	50	78

Tafel 8.

Temp. in Graden	Gew.-Verlust in Prozenten
20	0·1 ³⁹
105	0·127
175	0·133
250	0·16
300	0·19
420	0·19
520	0·19
620	0·18
720	0·18
820	0·19
880	0·27
650	0·25
1000	0·28
1100	0·34

Vergleicht man den Verlauf der Kurven *F* und *Sch* mit dem der Kurve K_V , so erkennt man, daß jene bis etwa 700° parallel oder nahezu parallel zur Abszissenachse verlaufen, während diese in demselben Gebiet stark abfällt, ein Minimum durchläuft und wieder ansteigt, daß also einer erheblichen Veränderung der Fluoreszenzstärke keine merkliche Veränderung der betreffenden physikalischen Eigenschaften gegenübersteht, was ja auch mit dem unter 4. Gesagten übereinstimmt.

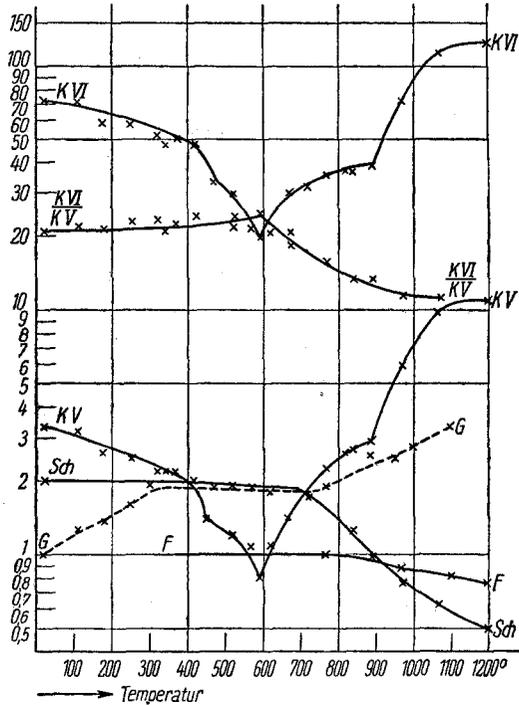
In dem Gebiete oberhalb 700° sind zunächst die Kurven *G*, *F* und *Sch* gemeinsam zu betrachten. Sie drücken den Vorgang der *Sinterung* aus, durch welchen aus dem zuvor nur schwach gelbstichigen lockeren Pulver dichte und harte, deutlich gelb gefärbte Körner entstehen. Das Ansteigen der Gewichtsverlustkurve (*G*) oberhalb 700° ist durch die zunehmende *Verflüchtigung* des ZnO zu erklären⁴⁰. Diese hat ihrerseits das Wachsen der großen Körner auf Kosten der kleinen und damit die Verminderung des Schütt-

³⁹ Die Proben kühlten stets in einem mit konz Schwefelsäure und Natronkalk beschickten Exsikkator aus. Der bei 20° verzeichnete Wert ist der Gewichtsverlust, den unbehandeltes Zinkoxyd Merck unter diesen Bedingungen erleidet.

⁴⁰ Nach W. W. EWING, Ind. Eng. Chem. 23, 1931, S. 427, hat ZnO bereits bei 500° einen beträchtlichen Dampfdruck und ist schon bei dieser Temperatur ein Partikelwachstum festzustellen.

volumens zur Folge. Die Farbvertiefung mag wieder mit der Kornvergrößerung zusammenhängen.

Mit der fortschreitenden Sinterung ist nun ein starker Anstieg des Fluoreszenzvermögens verbunden. Es läßt sich jedoch einstweilen nicht entscheiden, durch welchen Faktor dieser bedingt ist.

Fig. 2⁴¹.

Zusammenfassung.

1. Die Annahme, daß die an *Zinkoxydpräparaten* zu beobachtende *Fluoreszenz* diesem selbst zukomme und *nicht durch Fremdmetallspuren bedingt* sei, erscheint begründet.

2. Die *Einwirkung des Kohlendioxydes auf Zinkoxyd* ist von einer *Fluoreszenzänderung* begleitet. Mit Hilfe des *Stufenphotometers* kann die *Reaktion*, die zur Bildung von basischem Zinkkarbonat führt, *auf optischem Wege verfolgt* werden.

3. Durch *Pulvern* wird das *Fluoreszenzvermögen* des Zinkoxydes stark *vermindert*.

⁴¹ Ordinationsmaßstab für Kurven Sch, F mit 100, für Kurve G mit $\frac{1}{10}$ zu multiplizieren!

4. Als *Fluoreszenzfarben* der Zinkoxydpräparate verschiedener Darstellungsart sind zu unterscheiden: *Gelbbraun*, *Kreß*, *Oliv*, *Grün* und *Dunkelbraun*.

5. Die *Fluoreszenzfarbe Kreß* pflegt an Oxydpräparaten aufzutreten, die bei verhältnismäßig *niederer Temperatur* entstanden sind. Präparate von intensiv *grüner Fluoreszenz* erhält man durch *Glühen* von Zinkoxyd *in reduzierender Atmosphäre*. *Dunkelbraune Fluoreszenz* zeigt das durch *Zersetzung von Karbonat bei 300°* gewonnene Oxyd.

6. Ein eindeutiger *Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und dem Fluoreszenzvermögen* konnte *nicht festgestellt* werden.

7. Durch *thermische Vorbehandlung* werden *Intensität und Farbton der Fluoreszenz* stark *beeinflusst*. Ein ausgeprägtes *Minimum der Fluoreszenzstärke* tritt an bei 600° *geglühten Proben* auf. Das *Fluoreszenzvermögen* des aus Nitrat gewonnenen Oxydes wird durch starkes *Glühen zerstört*.
