

Über die Veränderung einiger Eigenschaften des Zinkoxydes infolge mechanischer Beanspruchung

Von

ARTUR KUTZELNIGG¹

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1933)

1.

Daß man durch Reiben oder Pressen gewisse Eigenschaften des Zinkoxydes verändern kann, ist zum Teil schon lange bekannt. TAFEL² beobachtete als erster eine durch Reiben unter starkem Druck bewirkte Braunfärbung und wies darauf hin, daß das geriebene Zinkoxyd die Fähigkeit eingebüßt hat, unter dem Einfluß von Kanalstrahlen zu fluoreszieren. TAMMANN und JENCKEL³ deuteten diese Erscheinungen im Zusammenhang mit anderen Erfahrungen über Farb- und Lumineszenzänderungen anorganischer Stoffe und im Hinblick auf die auch bei gewissen Legierungen im Gefolge einer Kaltbearbeitung auftretenden Farbänderungen als typische Kaltbearbeitungseffekte. HÜTTIG und KANTOR⁴ zeigten, daß das Sorptionsvermögen eines bestimmten Zinkoxydpräparates durch Zerreiben sowohl quantitativ als auch qualitativ verändert wird. BEUTEL und KUTZELNIGG⁵ wiesen auf die Abhängigkeit des Grades der Fluoreszenzschwächung von der Darstellungsweise des Präparates hin. Im Zusammenhang mit der Anwendung des Zinkoxydes als Malerfarbe schließlich, ergab sich die Erkenntnis, daß der Ölbedarf (d. h. diejenige Menge Leinöl, die zur Erzielung einer streich-

¹ Bei der Ausführung der Versuche wurde ich in wirksamer Weise von Herrn Dr. techn. Ing. WALTER WAGNER unterstützt, wofür ihm auch an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen sei.

² J. TAFEL, Ann. Physik (4) 11, 1903, S. 613.

³ G. TAMMANN und E. JENCKEL, Z. anorg. Chem. 192, 1930, S. 245; vgl. auch G. TAMMANN, Naturwiss. 20, 1932, S. 959.

⁴ G. F. HÜTTIG und M. KANTOR, Z. anal. Chem. 86, 1931, S. 95.

⁵ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 74, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 442 f.

fähigen Farbe, bzw. Paste notwendig ist) durch Reiben und Pressen stark vermindert werden kann⁶.

Es erschien mir nun der Mühe wert, nach Zusammenhängen zwischen den verschiedenen, von verschiedenen Standpunkten aus gemachten Beobachtungen zu suchen, und ich glaube, in der Tat solche aufgedeckt zu haben. In Erweiterung früherer Versuche habe ich ferner den Einfluß der Darstellungsweise auf das Verhalten der Präparate gegen mechanische Beanspruchung studiert.

2.

Zunächst seien die verwendeten Präparate kurz gekennzeichnet (s. Tabelle 1, Seite 63).

Die Präparate wurden in der Achatreibschale mit dem kräftig aufgedrückten Achatpistill verrieben. Es erwies sich als zweckmäßig, jeweils nur eine kleine Menge des Pulvers (etwa 0.1 g) zu zerreiben. Das Zerpulvern wurde so lange fortgesetzt, als noch eine Farbänderung oder Fluoreszenzschwächung zu erzielen war. Im folgenden werden die geriebenen Präparate kurz mit 1', 2' usw. bezeichnet.

3.

Die Ergebnisse betreffend Verfärbung und Fluoreszenzschwächung der Präparate durch Reiben sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Remissionskurven einiger geriebener Präparate wurden

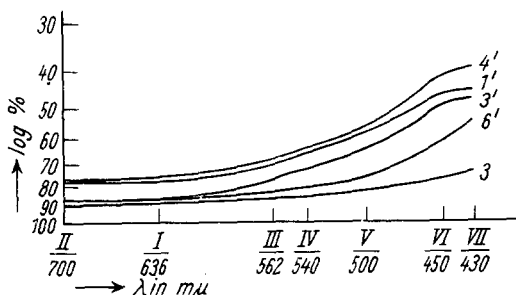


Fig. 1.

mit Hilfe des *Pulfrich*-Photometers von *Zeiss* aufgenommen. Sie sind in Fig. 1 dargestellt. Man erkennt den mehr oder weniger starken Abfall der Remission im Bereiche der kürzeren Wellen. Präparat 3

⁶ P. KAMP, Chem. Ztg. 54, 1930, S. 493; Herrn P. KAMP verdanke ich die Mitteilung, daß sich mit der Frage der Ölbedarfsherabsetzung durch Pressen bereits britische Patente aus den Jahren 1862, 1870, 1879 und 1905 befaßten.

Tabelle 1.

Nr.	Darstellungsweise bzw. Bezeichnung	Bildungs- bzw. Glüh-temperatur	Kennzeichnung, mikroskopisches Aussehen
1	Zinkweiß-Weißsiegel (Peterswalde)	? (Jedenfalls höher als 930° = Kp. des Zn.)	Mittlere Korngröße etwa 0·7 μ . U. a. prismatische Kriställchen zu erkennen.
2	Sublimiertes ZnO (Ausgangsstoff ZnO von Merck, pro An.)	über 1200°	Klare Kristalle von nadeligem Habitus, bis zu 0·2 mm lang.
3	Therm. Zersetzung des Nitrates	400°	Kriställchen von ca. 25 μ Kantenlänge (Doppelpyramiden); bräunlich gefärbt.
4	Präparat 3 auf 1000° erhitzt	1000°	Wie Präparat 3.
5	Therm. Zersetzung von basischem Zn-Karbonat	400°	Lockerer Pulver, Primärteilchen von 0·8–3 μ ; daneben größere Sekundärteilchen.
6	Präparat 5 bei 1000° geglüht	1000°	Schwach gesintert, gelblich.
7	Therm. Zersetzung von Zinkoxalat-Dihydrat	400°	Zartes Pulver, schwach „crème“-farben. Teilchen zwischen 0·8 und 12 μ . Im Mittel etwa 3 μ . Durchsichtig, teilweise quadrat. begrenzt. Keine Neigung zur Bildung von Sekundärteilchen.
8	Therm. Zersetzung von Zinkoxalat-Di-Methanolat ⁷	400°	Mikroskopische Nadelchen.
9	n/1 ZnSO ₄ -Lsg. in der Kälte mit n/1 KOH gefällt, zum Sieden erhitzt, dekantiert, SO ₄ -frei gewaschen, bei 110° getrocknet	110°	Primärteilchen von 0·8 μ und kleiner. Größtenteils zu Sekundärteilchen, die bis zu 30 μ groß sind, vereinigt.

⁷ Das Präparat wurde im Institute des Herrn Prof. G. F. HÜTTIG, Prag, hergestellt. Vgl. auch G. F. HÜTTIG und B. KLAPHOLZ, Z. anorg. Chem. 207, 1932, S. 230.

Tabelle 2.

Nr.	V e r f ä r b u n g	Fluoreszenzschwächung auf % der ursprünglichen Stärke		
		K_I	K_V	K_{VI}
1	Verfärbung deutlich. (S. Fig. 1, Kurve 1')	46	12·5	15·4
2	Stärkste Verfärbung	Stärkste Schwächung		
3	Verfärbung. (Kurve 3')	Deutliche Schwächung		
4	Braun-Verfärbung stärker als bei 3 (Kurve 4')	38·3	26·3	34·2
5	Keine Verfärbung	Die an sich sehr schwache Fluoreszenz unverändert		
6	Starke Verfärbung. (Kurve 6')	40	8·2	13·1
7	Keine Verfärbung	Keine merkliche Schwächung		
8	Deutliche Farbänderung nach Graubraun	Deutliche Schwächung		
9	Keine Verfärbung	Keine merkliche Schwächung		

ist an sich schon bräunlich gefärbt (Kurve 3). Die Wirkung des Reibens ist aber dennoch sehr deutlich (Kurve 3'). Die Fluoreszenzstärke wurde, wie in der unter ⁵ zitierten Abhandlung beschrieben, gemessen. In der Tabelle ist die prozentuelle Schwächung des durch die Filter K_I , K_V und K_{VI} durchgelassenen Lichtes verzeichnet.

Hinsichtlich des Präparates 9 (auf nassem Wege vorbereitetes Zinkoxyd) ist eine eigenartige Beobachtung zu vermerken. Fährt man mit einer Messerklinge, einem Spatel oder einem Löffel über die Oberfläche des Pulvers, so nimmt man eine ganz kurz andauernde aber deutliche Verdunkelung der Fluoreszenz an den berührten Stellen wahr. Die Ursache dieser Erscheinung, die an den auf nassem Wege vorbereiteten Zinkoxydpräparaten stets, an solchen anderer Darstellungsweise aber nie beobachtet wurde, bleibt einstweilen ungeklärt.

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, daß alle bei Temperaturen über 900° gebildeten oder geglühten Präparate durch Zerreiben stark beeinflusst werden, während einige Präparate mit niedriger Bildungstemperatur (Nr. 5, 7 und 9) durch Reiben nicht merklich, andere aber (3, 8) deutlich verändert werden.

FRICKE ⁸ hat röntgenographisch nachgewiesen, daß die bei

⁸ R. FRICKE, Z. ang. Chem. 46, 1933, S. 391; FRICKE und ACKERMANN, Z. anorg. Chem. 214, 1933, S. 177.

niederer Temperatur gewonnenen energiereichen Zinkoxyde Gitterfehler aufweisen. Für das Präparat Nr. 7 im besonderen hatte schon früher BÜSSEM⁹ den Nachweis einer Gitterstörung erbracht. Ferner wurde festgestellt, daß durch Glühen bei höherer Temperatur das Kristallgitter ausheilt. Man kann daher schließen, daß die Verfärbung und Fluoreszenzschwächung durch Reiben um so schwerer zu erzielen ist, je größer die Gitterstörungen sind¹⁰. Präparat 3 dürfte, obwohl bei verhältnismäßig niedriger Temperatur entstanden, doch ein wenig gestörtes Gitter besitzen und ist demnach gegen Druck empfindlich. Fragt man nach der Ursache des verschiedenen Verhaltens der ähnlich gebildeten Präparate 6 und 8, so ist entweder die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß es sich auch bei Präparat 8 um ein ungestörtes Gitter handelt oder, was wahrscheinlicher ist, spielt der Kristallhabitus eine Rolle. Präparat 8 enthält nadelige Kristalliten. Es ist möglich, daß diese leichter verformbar sind, als die blättchenförmigen des Präparates 7; die stark verfärbbaren Präparate 1 und 2 haben ja gleichfalls nadeligen Habitus.

4.

Zur Kontrolle der durch Zerpulvern in der Reibschale erzielten Ergebnisse schien es angezeigt, Versuche mit definierten, höheren Drucken auszuführen. Herr Prof. Dr. PRZIBRAM (Radium-Institut der Universität in Wien) hatte die Freundlichkeit, solche Pressungen vorzunehmen. Die zur Verfügung stehende hydraulische Presse erlaubte (was mit den üblichen Pastillenpressen nicht möglich ist), wirklich einseitige Drucke anzuwenden. Das auf einem würfelförmigen Stempel aus gehärtetem Stahl von 1 cm^2 Querschnitt aufgehäufte Pulver (etwa 0.1 g) wurde durch die Wirkung eines Druckes von 10.000 at (in einem Falle 24.000 at) zu einem Blättchen von $0.1\text{--}0.2\text{ mm}$ Dicke gepreßt, das einen gewissen Zusammenhalt besaß.

Es ergab sich, daß die derartig ausgeführte Pressung in allen Fällen zu einer Verfärbung führte, daß aber die einzelnen

⁹ Bisher unveröffentlichte Untersuchung, deren vorläufiges Ergebnis mir durch Herrn Prof. G. F. HÜTTIG zugänglich gemacht wurde. Ich möchte auch an dieser Stelle beiden Herren für ihre Mitteilungen danken.

¹⁰ Auf eine vielleicht analoge Erscheinung beim Steinsalz machte mich Herr Prof. K. PRZIBRAM, Wien, aufmerksam: Schmelzflußkristalle, deren Gitter stärker gestört ist, als das der Lösungskristalle, verfärben sich nach dem Pressen in anderer Weise als diese; vgl. auch K. PRZIBRAM, Ztschr. Physik 68, 1931, S. 408.

Präparate doch bemerkenswerte Unterschiede zeigten. Bei starker Durchleuchtung unter dem Mikroskop (Niedervoltlampe von C. Reichert, Nr. 785 c) erwiesen sich alle gepreßten Präparate als mit bräunlicher bis tief kreßroter Farbe durchsichtig. Die Durchsichtsfarbe ist viel kennzeichnender, als die mehr oder weniger trübbraune Farbe im auffallenden Licht. Am klarsten ist die Farbe des gepreßten Oxydes Nr. 7 (aus Oxalatdihydrat), gleichfalls klar, aber sehr schwach, die des Präparates Nr. 5 (Oxyd aus Karbonat). Tief kreßrot erscheint das gepreßte Zinkweiß; ebenso Zinkoxyd pro Analyse von Merck. Die verglichenen Blättchen waren annähernd gleich dick (etwa 0.1 mm), so daß die Farbunterschiede nicht auf verschiedene Dicke zurückgeführt werden können.

Auch hinsichtlich der Fluoreszenzschwächung zeigen sich bemerkenswerte Unterschiede. Während die Fluoreszenz des Zinkweißes fast völlig zerstört wird, wird das Fluoreszenzvermögen des naß bereiteten Oxydes kaum geschwächt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse über Verfärbung und Lumineszenzschwächung durch Pressung zusammengestellt.

Tabelle 3.

Präp.-Nr.	Farbe im auffallenden Licht	im durchfallenden Licht	Fluoreszenz
1	a) graubraun (10.000 at) b) braun (24.000 at)	tief kreßrot trüber als a)	vollkommen dunkel " "
2	gelbbraun, ungleichmäßig ¹¹	kreß	teils grünlich, teils dunkelbraun
3	gelbbraun	dunkelbraun	schwach kreß
5	blaßgelblich	hellbräunlich	" "
7	durchscheinend, trüboliv	sattkreß	geschwächt
9	schwach graubraun	trüb graubraun	fast unverändert, kreß

Vergleicht man die Wirkung des Pressens mit der des Reibens, so erkennt man, daß jene Präparate, deren Farbe durch Zerreiben nicht geändert wird (5, 7, 9) auch nach dem Pressen — im auffallenden Licht betrachtet — viel schwächer gefärbt er-

¹¹ Die ungleichmäßige Verfärbung und Fluoreszenzschwächung ist darauf zurückzuführen, daß dieses Präparat aus verhältnismäßig großen Kriställchen besteht. Bemerkenswert ist, daß die Zinkoxydnadeln im Stahlstempel Abdrücke hinterlassen.

scheinen, als die Präparate 1, 2 und 3. Das Fluoreszenzvermögen des Präparates 9 (naß bereitetes Oxyd) wird durch Pressen bei 10.000 *at* kaum vermindert, das der übrigen Präparate, abgesehen von dem schon an sich nur schwach fluoreszierenden Oxyd Nr. 5, mehr oder weniger stark geschwächt.

Die kreßrote Durchsichtsfarbe konnte auch an einem zwischen zwei Objektträgern zerriebenen Zinkweißpräparate mikroskopisch wahrgenommen werden. An dem Präparate 7 dagegen, das nach der Pressung die Durchsichtsfarbe sehr deutlich erkennen läßt, war durch bloßes Reiben eine Farbänderung nicht zu bewirken. Darin liegt wohl der auffallendste *Unterschied* der Wirkung beider Arten von mechanischer Beanspruchung.

5.

Von den LENARD-Phosphoren ist bekannt, daß die Druckfarben erst auftreten, wenn die Phosphore nach der Druckbeanspruchung hellem weißem Licht ausgesetzt werden¹². Aus diesem Grunde schien es angezeigt, die betreffenden Verhältnisse beim Zinkoxyd zu untersuchen. Proben der stark verfärbbaren Präparate Nr. 1 und 2 wurden in der Dunkelkammer gerieben und sodann bei gedämpftem Lichte betrachtet: sie erwiesen sich dabei bereits als gefärbt. Auch die gepreßten Proben ließen einen Lichteinfluß nicht erkennen. Durch Bestrahlung mit rotem Licht¹² gelang es nicht, die Verfärbung rückgängig zu machen.

6.

Wenn die Druckbeanspruchung des Zinkoxydes in ihrer Wirkung der Kaltbearbeitung von Metallen entspricht, so ist zu erwarten, daß die Folgen dieser Beanspruchung durch Ausglühen wieder aufgehoben werden. Das ist auch, zumindest was die Farbe betrifft, der Fall. Nach kurzem Erhitzen auf Rotglut (1 Minute im Platintiegel über dem Bunsenbrenner, bzw. im elektrischen Ofen bei 700°) sind die geriebenen Präparate 1, 2, 4 und 6 wieder nahezu weiß. Die stärker beanspruchten gepreßten Präparate werden unter denselben Umständen nicht vollkommen entfärbt. Das Fluoreszenzvermögen wird nicht in demselben Maße wie die Farbe wiederhergestellt. Die im elektrischen Ofen auf 700° erhitzten Präparate 1', 2', 4' und 6' fluoreszieren nur mehr oder weniger

¹² Handbuch der Experimentalphysik XXIII (LENARD-SCHMIDT-TOMASCHEK), S. 627.

braungrau; doch ist eine *Zunahme* des Fluoreszenzvermögens deutlich zu erkennen. Glüht man im Platintiegel über der Bunsenflamme, so erhält man etwas andere Ergebnisse; z. B. nimmt dann das Präparat 1' eine grünliche Fluoreszenz an, die in der Stärke der des ursprünglichen Präparates (1) nahekommt. Diese Erscheinung ist auf die Einwirkung der Flammengase zurückzuführen¹³.

7.

Es ist vielleicht angebracht, hier auf eine Beobachtung von E. F. FARNAU hinzuweisen (die an einer wenig zugänglichen Stelle veröffentlicht wurde und daher in die Literatur nicht übergegangen ist¹⁴), wonach eine Verfärbung des Zinkoxydes, wenn es unter flüssiger Luft gerieben wird, nicht eintritt und daß vorher verfärbtes Zinkoxyd durch flüssige Luft entfärbt wird. FARNAU hatte zur Erklärung der Verfärbung angenommen, daß das „amorphe“ Zinkoxyd „in Masse“ gelblich, in fein verteilter Form aber weiß erscheine. Die Gelbfärbung durch Reiben oder Pressen sei dann auf eine Verschweißung kleiner Teilchen zu größeren zurückzuführen. Bei der Temperatur der flüssigen Luft könne wegen der dann größeren Sprödigkeit des Zinkoxydes eine solche Verschweißung nicht eintreten.

Indes ist das Verblässen gefärbter Stoffe bei tieferen Temperaturen eine so allgemeine Erscheinung, daß sie die Annahme FARNAUS kaum zu stützen vermag. Im übrigen kann heute auf Grund der röntgenographischen Ergebnisse von einem amorphen Zinkoxyd nicht mehr gesprochen werden. Die größten, durch Sublimation erhältlichen *Kristalle* aber, sind vollkommen farblos.

8.

Die für den Ölverbrauch eines Pigmentes maßgebenden Faktoren sind noch umstritten. Von der einen Seite wird die Anschauung vertreten, daß es sich um eine reine Raumausfüllungsfrage handle (Porenvolumen), von der anderen Seite wird, wie dem Verfasser scheint, mit Recht, die Bedeutung von Adsorptionskräften in den Vordergrund gerückt. Die Rolle der Adsorption wird besonders eingehend in einer Arbeit von GROHN¹⁵

¹³ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, l. c., S. 448.

¹⁴ E. F. FARNAU, VIII. Int. Congress of applied Chemistry, 1912, Band XX, S. 129.

¹⁵ H. GROHN, Farbenzeitung 33, II, 1928, S. 1661.

erörtert, die sich auf eigene Versuchsreihen sowie auf die Ergebnisse von GURWITSCH¹⁶ und von BACHMANN und BRIEGER¹⁷ stützt. Diese Arbeit gipfelt in den folgenden beiden Sätzen: 1. Zufolge der Adsorption des Leinöles durch das Pigment ist der Ölbedarf dessen spezifischer Oberfläche proportional, also bei einem gegebenen Pigment um so größer, je feiner dispers dieses ist¹⁸. 2. Mit steigender Adsorptionstendenz (oder mit steigendem Benetzungsvermögen, was gleichbedeutend ist) sinkt der Ölbedarf infolge der im selben Sinne wachsenden Schmierergiebigkeit des Öles (BACHMANN und BRIEGER, l. c.).

Werden die hier entwickelten Vorstellungen auf das Problem der Ölbedarfsverminderung des geriebenen Zinkweißes¹⁹ angewendet, so muß einerseits eine Veränderung der spezifischen Oberfläche, andererseits eine Veränderung der Adsorptionstendenz in Betracht gezogen werden.

Die Zinkweißsorten des Handels sind im allgemeinen recht feinteilig. Die Korngröße beträgt meist nur Bruchteile eines Mikrons²⁰. Es ist daher von vornherein unwahrscheinlich, daß die Kornfeinheit durch Verreiben noch wesentlich gesteigert werden könnte. Zudem hätte eine Verfeinerung des Kornes eine Zunahme des Ölbedarfes zur Folge, was der Erfahrung widerspricht. Eine Kornvergrößerung andererseits, etwa durch Verschweißung kleinerer Teilchen unter der Wirkung des Druckes (FARNAU, l. c.) würde den verminderten Ölbedarf erklären²¹. Die mikroskopische

¹⁶ L. GURWITSCH, Kolloid-Z. 32, 1923, S. 80; 33, 1923, S. 321.

¹⁷ W. BACHMANN und C. BRIEGER, Zsigmondy-Festschrift der Kolloid-Z. 39, S. 334.

¹⁸ Dies ist auch die Ansicht von GARDNER; vgl. H. A. GARDNER-B. SCHEIFELE, Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie, IV. Auflage, Berlin, S. 261.

¹⁹ Diese beträgt nach den Versuchen KAMPS (l. c.) sowie nach eigenen Versuchen etwa 50%.

²⁰ WILHELM OSTWALD, Kolloid-Z. 17, S. 74. Vgl. ferner: W. W. EWING, Ind. Eng. Chem. 23, 1931, S. 427: feinstes Oxyd 0·15 μ , größeres Oxyd 0·7 μ ; A. MANN, Farbe und Lack, 1932, S. 641: amerikanisches Oxyd 0·30 μ , Weißsiegel 0·25 μ ; H. SUDA und H. SALVATERRA, Rostschutz und Rostschutzanstrich, Wien 1931: Grünsiegel 0·44 μ , Grausiegel 0·62 μ ; G. S. HASLAM u. CL. H. HALL verwendeten ultraviolettes Licht zur mikroskopischen Messung der Teilchengröße und konnten zeigen, daß die üblichen Methoden noch zu große Werte für den mittleren Teilchendurchmesser ergeben (Journ. Franklin Inst. 209, S. 777).

²¹ Vgl. auch GARDNER, l. c., S. 261.

Untersuchung läßt aber eine Veränderung der Teilchengröße weder in dem einen noch in dem anderen Sinne erkennen²².

Wir werden somit dazu geführt, eine erhöhte Adsorptionsfähigkeit des geriebenen Zinkoxydes anzunehmen. Nun haben, wie schon eingangs erwähnt, HÜTTIG und KANTOR festgestellt, daß das Sorptionsvermögen des Zinkoxydes durch Zerreiben gesteigert wird, u. zw. für verschiedene Farbstoffe in verschiedenem Maße, woraus sich ergibt, daß eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche allein zur Erklärung dieser Tatsache nicht ausreicht. HÜTTIG und KANTOR arbeiteten mit einem aus Zinknitrat gewonnenen und bei 1000° geglühten Zinkoxyd (entspricht dem Präparat 4 dieser Arbeit). Da dieses Präparat verhältnismäßig grobkörnig ist und durch das Zerreiben die Korngröße merklich verringert wird, mag hier die erhöhte Oberflächenentwicklung immerhin eine Rolle spielen. Aus diesem Grunde habe ich auch mit geriebenem Zinkweiß Sorptionsversuche ausgeführt.

Je 1 g der Probe wurde in einem Kölbchen mit 20 cm³ Eosinlösung bekannter Konzentration übergossen und damit 5 Minuten geschüttelt. Sodann wurde filtriert und die Konzentration des Filtrates kolorimetrisch bestimmt (*Pulfrich*photometer, Methode der „Kolorimetrie ohne Vergleichslösung“). Die Versuchsdaten sind in Tabelle 4 verzeichnet, die Sorptionsisothermen in Fig. 2 dargestellt.

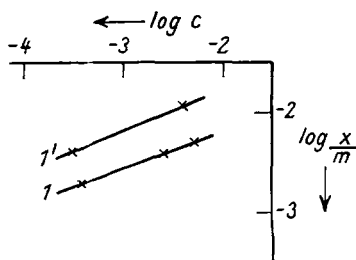


Fig. 2.

Tabelle 4 zeigt, daß das geriebene Zinkweiß bei gegebener Anfangskonzentration etwa die doppelte Menge Farbstoff adsorbiert als das unbehandelte.

Bei der Ausführung der Sorptionsversuche zeigte sich auch schon qualitativ ein auffallender Unterschied zwischen den beiden Präparaten. Das geriebene Zinkweiß setzte sich nach dem Schütteln weitaus langsamer ab als das ungeriebene. Ferner lief

²² P. KAMP, Chem. Ztg. 54, 1930, S. 493.

Tabelle 4.

Präparat	Konz. in Millimol Eosin/L		log x/m	log c	Adsorbierte Menge in %
	vor der Ads.	nach der Ads.			
Zinkweiß unbehandelt	5	4.73	-2.27	-2.3	5
	2.5	2.3	-2.4	-2.6	8
	0.5	0.4	-2.7	-3.4	20
Zinkweiß gerieben	5	4.4	-1.93	-2.4	12
	0.5	0.3	-2.4	-3.5	40

seine Aufschlammung, namentlich bei höherer Farbstoffkonzentration, als dicke Milch selbst durch ein gehärtetes Filter. Erst durch langwieriges Zentrifugieren konnte die Suspension zerstört werden. Die Aufschlammung des unbehandelten Präparates dagegen gab ein klares Filtrat, sobald nur die Filterporen durch die ersten hindurchgehenden Anteile einigermaßen verstopft waren.

Diese Erscheinung ist nun ein weiterer Beweis für die erhöhte Adsorptionstendenz des geriebenen Präparates. Denn nach GURWITSCH (l. c.) geht die Zerstäubung eines Stoffes in einer Flüssigkeit symbar mit der entwickelten Benetzungswärme, die andererseits ein Maß der Adsorption ist²³.

Freilich ist nun durch den Nachweis der erhöhten Adsorptionstendenz des geriebenen Zinkweißes gegenüber Eosinlösung dasselbe noch nicht in bezug auf Leinöl erwiesen. Zur endgültigen Klarstellung der vermuteten Zusammenhänge wäre noch die Messung der betreffenden Benetzungswärmen erwünscht.

9.

Der Verfasser ist sich bewußt, daß die mitgeteilten Versuche und Erwägungen das Thema der Beeinflussung des Zinkoxydes durch äußeren Druck nicht erschöpfen. Es sei hier z. B. auf Arbeiten von HÜTTIG und dessen Mitarbeiter hingewiesen, die sich mit der Veränderung der katalytischen Aktivität²⁴ und der „Stabilisierung“²⁵ (Abnahme der Löslichkeit, Zunahme der Dichte) gewisser gepreßter Oxydpräparate befassen.

²³ GURWITSCH arbeitete u. a. mit Bleischrot einer Korngröße von etwa 2 mm und schüttelte diesen durch 5 Stunden mit organischen Flüssigkeiten. Der hier beschriebene Fall der Dispergierung durch eine verdünnte Farbstofflösung dürfte ein näheres Studium verdienen.

²⁴ O. KOSTELITZ und G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. 39, 1933, S. 362.

²⁵ G. F. HÜTTIG und M. KANTOR, Z. anal. Chem. 86, 1931, S. 97.

Ferner bleibt die Frage offen, ob Fremdmetallspuren bei den beschriebenen Erscheinungen eine Rolle spielen oder diese beeinflussen könnten ²⁶.

Schließlich sei auf ein Problem hingewiesen, das möglicherweise mit den hier behandelten in Zusammenhang steht: die Bildungsweise des Mineralen Rotzinkerz. Für die Vermutung, daß gerichteter Druck als maßgebender Faktor bei der Bildung dieses Mineralen in Betracht kommt, lassen sich die folgenden Argumente anführen: 1. Die Durchsichtsfarbe des stark gepreßten Zinkoxydes (Zinkweiß) ist der dünner Zinkitplättchen ähnlich. 2. So wie dem gepreßten Zinkoxyd mangelt dem Mineral das Lumineszenzvermögen gänzlich. 3. Das Rotzinkerz bildet blätterige Massen; es findet sich u. a. in Chloritschiefer. Allerdings wird gewöhnlich angenommen, daß Manganoxydul die Ursache der Färbung des Rotzinkerzes sei ²⁷. Doch scheinen synthetische Versuche mit Manganzusätzen zu fehlen.

10.

Zusammenfassung.

1. Die verschiedenen Formen des Zinkoxydes verhalten sich hinsichtlich der Verfärbung und der Lumineszenzschwächung durch Reiben oder Pressen recht verschieden.

2. Die hochgeglühten, stabil kristallisierten Zinkoxyde sind im höchsten Maße druckempfindlich. Die bei niedrigerer Temperatur gebildeten und nachgewiesenermaßen mit Gitterbaufehlern behafteten Präparate werden durch Druck wenig oder nicht beeinflusst. Die Extreme bilden das sublimierte Zinkoxyd und das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd.

3. Durch Anwendung eines einseitigen Druckes von 10.000 *at* lassen sich aus den Zinkoxyden dünne Blättchen pressen (etwa 0.1 *mm* dick), die je nach der Bildungsweise der Präparate mit bräunlicher bis tief krebroter Farbe durchsichtig sind. Besonders deutlich ist die Durchsichtsfarbe an dem durch thermische Zersetzung von Zinkoxalat-Dihydrat gewonnenen Zinkoxyd zu beobachten.

²⁶ Fälle, bei welchen eine Druckverfärbung nicht der reinen Verbindung zukommt, sondern an die Gegenwart bestimmter Beimengungen gebunden ist, sind in der Tat bekannt.

²⁷ DOLTER-LEITMEIER, Mineralchemie III/2, S. 298.

4. Mitwirkung des Lichtes bei der Verfärbung ist nicht nachzuweisen.

5. Durch kurzes Ausglühen der geriebenen Präparate wird deren ursprüngliche Farbe völlig, das Fluoreszenzvermögen aber nur unvollkommen wiederhergestellt.

6. Durch Reiben wird die Adsorptionstendenz des Zinkoxydes (Zinkweiß) gegenüber Eosinlösung erhöht. Der verminderte Ölbedarf von geriebenem Zinkweiß läßt sich im Sinne von L. GURWITSCH-W. BACHMANN und C. BRIEGER-H. GROHN durch die Annahme einer erhöhten Adsorptionstendenz auch gegenüber dem Leinöl erklären, zumal die spezifische Oberfläche des Zinkweißes durch das Reiben keine merkliche Veränderung erfährt.

7. Gewisse Argumente sprechen dafür, daß bei der Bildung des Mineralen Rotzinkerz äußerer Druck als maßgebender Faktor in Betracht kommt.