

Hell fluoreszierendes Zinkoxyd durch teilweise Zersetzung von basischem Zinkcarbonat

E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 4. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 4. 1937)

In einer früheren Mitteilung¹ haben wir darauf hingewiesen, daß *Zinkverbindungen* (Acetat, Oxalat, Carbonat), die man durch kurzes Erhitzen nur *teilweise zersetzt*, viel *heller fluoreszieren*, als das durch mehrstündiges Erhitzen der Ausgangsverbindung in der üblichen Weise gewonnene Zinkoxyd. Diese bemerkenswerte Erscheinung haben wir nun näher untersucht, wobei wir uns zunächst auf das *basische Zinkcarbonat* („Zinkcarbonat“, KAHLBAUM) beschränkten.

Die Ausgangsverbindung wurde bei festgehaltener Temperatur verschieden lange erhitzt, worauf die jeweiligen *Gewichtsverluste* ermittelt und die *Fluoreszenzkennzahlen* mit Hilfe des PULFRICH-Photometers bestimmt wurden. Wir bedienten uns dabei des als K_1 bezeichneten (roten) Filters von ZEISS und einer Uranglasscheibe. Diese Meßanordnung gibt nur relative Werte; nur auf solche kam es uns aber an.

Der *Verlauf der thermischen Zersetzung* eines lockeren Pulvers ist von den *Versuchsbedingungen* stark abhängig, die daher möglichst genau festgelegt werden mußten. Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgender Vorgang als praktisch befriedigend: 1. Für jeden Versuch wurde stets ein Gramm basisches Zinkcarbonat verwendet. 2. Das Pulver wurde am Boden einer Platinschale (Durchmesser 60, Höhe 25 mm) flach ausgebreitet. 3. Die Erhitzung erfolgte in einem elektrischen Muffelofen (Widerstandsheizung durch Siliciumstäbe). 4. Die Proben wurden im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. 5. Während der Wägung ist die Platinschale zu bedecken, da sich zeigte, daß namentlich die kurz erhitzten, unbedeckten Proben während des Wägens schwerer wurden.

¹ E. BEUTEL und A. KUTZELNIGG, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 447; Mh. Chem. **61** (1932) 79.

Die *Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von der Erhitzungsdauer* bei 300° ist in der Figur 1 dargestellt. Das basische Zinkcarbonat fluoresciert veil. Schon nach 45 Sekunden währendem

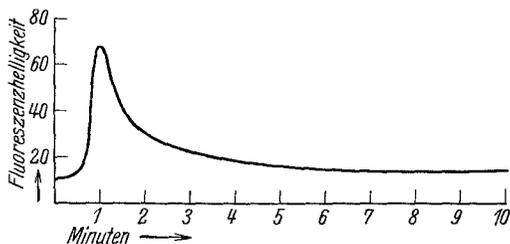


Fig. 1.

Erhitzen ist die Fluoreszenz in „gelbgrau“ umgeschlagen, nach einer Minute ist sie hellkreß geworden, womit gleichzeitig die größte Helligkeit erreicht wird. Nach 90 Sekunden ist sie schon viel schwächer kreß², nach 10 Minuten nur mehr kaum wahrnehmbar dunkelocker und praktisch konstant. Dadurch erklärt es sich auch, daß man das durch Zersetzung des Zinkcarbonates gebildete Oxyd bisher als „lumineszenztot“ bezeichnet hat (vgl. z. B. A. SCHLEEDE, M. RICHTER und W. SCHMIDT³: „Die thermische Zersetzung bei 360° führt zu Zinkoxyden, die keinerlei Fluoreszenzfähigkeit zeigen“).

Durch *Kühlen mit flüssiger Luft* werden aber auch viel länger erhitzte Präparate noch fluoreszenzfähig, worauf in einer

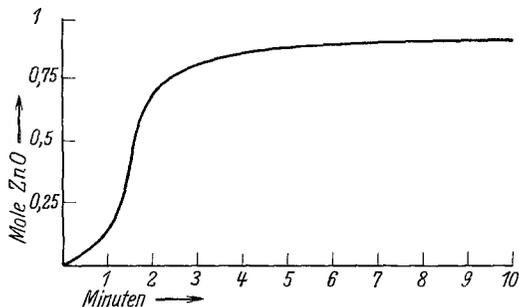


Fig. 2.

früheren Mitteilung bereits hingewiesen wurde^{4, 5}. Wir haben die *Fluoreszenzhelligkeit* einer Reihe von Präparaten bei tiefer Temperatur nun auch gemessen. Zur Aufnahme der Präparate diente uns ein doppelwandiges Glasnöpfchen, dessen Mantel durch einen trichterförmigen Ansatz mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte. Um ein Festfrieren auf dem

² Die Fluoreszenzfarbe mancher Präparate erinnert an die Farbe von Kakaopulver (Farbzeichen nach OSTWALD: 4 ne, 4 pg, 4 ng).

³ A. SCHLEEDE, M. RICHTER und W. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 81.

⁴ A. KUTZELNIGG, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 728; Mh. Chem. 64 (1934) 74.

⁵ A. KUTZELNIGG, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 251.

Blechgestell zu verhindern, war die Unterseite des Gefäßes isoliert⁶. Da die Pulveroberfläche sich sehr rasch erwärmt, fallen die Meßwerte sicher etwas zu niedrig aus. Trotzdem ist die starke *Steigerung der Luminescenz*, namentlich auch bei den weitgehend zersetzten Präparaten sehr deutlich zu erkennen (Figur 3; anderer Maßstab als in Figur 1). Das Maximum liegt an der gleichen Stelle.

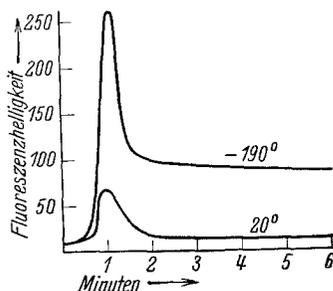


Fig. 3.

Die in Figur 2 dargestellte *Gewichtsverlustkurve* für 300° weist einen *Wendepunkt* auf, der einem Höchstwert der Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht. Dieser wird nach 90 Sekunden erreicht, bis zu welchem Zeitpunkt 0'41 Mol Zinkoxyd gebildet wurden. Gegen den Höchstwert der Fluoreszenzhelligkeit nach 60 Sekunden und bei 0'15 Mol ZnO ist er merklich verschoben.

In Figur 4 sind die *Fluoreszenzkurven* für verschiedene Erhitzungstemperaturen zusammengestellt. Auf die Wiedergabe der entsprechenden *Gewichtsverlustkurven* haben wir verzichtet. Doch sind die Koordinaten der größten Zersetzungsgeschwindigkeit in Tabelle 1 verzeichnet und den Koordinaten der größten Fluoreszenzhelligkeit gegenübergestellt.

Tabelle 1.

| Temperatur | Höchstwert der Fluoreszenzhelligkeit | | Größte Zersetzungsgeschwindigkeit | |
|------------|--------------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
| | Sekunden | Mol ZnO | Sekunden | Mol ZnO |
| 250° | 120 | 0'11 | 165 | 0'24 |
| 300° | 60 | 0'15 | 90 | 0'41 |
| 350° | 35 | 0'09 | 45 | 0'24 |
| 400° | 20 | 0'09 | 30 | 0'24 |
| 500° | 10 | 0'11 | 20 | 0'26 |

Man entnimmt dieser Tabelle, daß unabhängig von der Erhitzungstemperatur die größte Helligkeit erreicht ist, wenn 0'11 Mol, die größte Zersetzungsgeschwindigkeit, wenn 0'27 Mol (Mittelwerte) Zinkoxyd gebildet sind. Die Fluoreszenzhelligkeit selbst scheint dagegen von der Zersetzungstemperatur abhängig zu sein; sie ist bei 500° geringer als bei 300°.

⁶ Hersteller: E. ZAHRADNIK, Wien.

G. F. HÜTTIG, A. MELLER und E. LEHMANN⁷ fanden schon früher bei der Untersuchung der Zersetzung des Zinkcarbonates

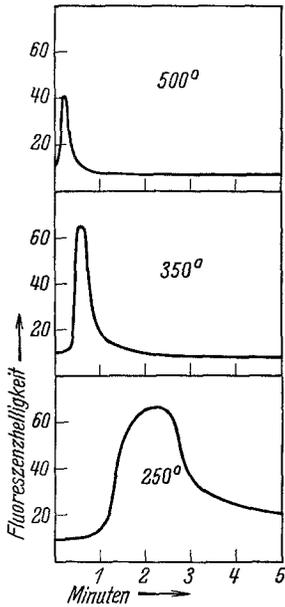


Fig. 4.

(in diesem Falle handelte es sich um das Mineral Smithonit, also das normale Carbonat) ein Minimum der Zersetzungsgeschwindigkeit, das erreicht wurde, wenn 20 % des Bodenkörpers zerfallen waren, was wieder einem Maximum der Phasengrenzflächen ZnCO_3/ZnO entsprach. Überträgt man dieses Ergebnis auf unseren Fall, so bedeutet das, daß die *Fluoreszenzhelligkeit den größten Wert erreicht, bevor die Phasengrenzflächen den Höchstwert erreichen*, oder bevor noch die Oberfläche der Carbonatteilchen vollkommen in Oxyd umgewandelt ist.

Der *Endwert der Fluoreszenzhelligkeit* (als solchen kann man den nach einer Stunde erreichten Wert ansehen), nimmt von 250 bis 500° ständig ab, was besonders deutlich wird, wenn man die Tieftemperaturfluoreszenz betrachtet. Wir erhielten für einstündig erhitzte Präparate folgende Werte:

Tabelle 2.

| Temperatur | Fluoreszenz bei -190° | Gewichtsverlust in % | Zusammensetzung in Molen ZnO |
|------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| 300° | | 25'17 | 0'946 |
| 400° | 50 | 26'2 | 0'984 |
| 500° | 39 | 26'4 | 0'992 |
| 600° | 23 | 26'53 | 0'997 |
| 700° | 25 | 26'62 | 1'0 |

Man kann wohl annehmen, daß die Zersetzung des basischen Zinkcarbonates bei 700° vollständig ist. Zwar nimmt der Gewichtsverlust bei höherer Temperatur weiter zu, doch beruht dies auf der beginnenden Verflüchtigung des Zinkoxydes¹. Bevor noch die letzten Reste von Kohlendioxyd und Wasser ausgetrieben sind, geht ein anderer Vorgang vor sich, der zu einer Steigerung

⁷ G. F. HÜTTIG, A. MELLER und F. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) 19 (1932) 1.

der Fluorescenz führt (vgl. auch ⁵⁾). Eine solche war auch schon nach 24 stündigem Erhitzen auf 500–550° zu beobachten. Daher ist es nicht möglich, den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Zusammensetzung bis zu extremen Werten zu verfolgen.

Beim *Lagern der Präparate* in offenen oder auch verkorkten Gläsern gehen Veränderungen vor sich, die vorübergehend das Fluorescenzvermögen stark erhöhen. Die Steigerung ist umso größer, je niedriger die Zersetzungstemperatur war. Im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und im trockenen Stickstoffstrom bleibt die Fluorescenzfähigkeit im allgemeinen konstant. Ausgenommen sind jene Präparate, die weniger als 0·1 Mol Zinkoxyd enthalten (links vom Maximum). Bei ihnen erfolgt selbst im Hochvakuum eine, wenn auch sehr langsame Abnahme der Fluorescenzhelligkeit. (Versuche im Stickstoffstrom, der durch gesättigte Kochsalzlösung und 20 % ige Schwefelsäure mit Wasser beladen wurde; 75 und 87 % relative Feuchtigkeit, sowie Lagerung im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und über Wasser. Näheres über diese Änderungen des Fluorescenzvermögens und ihre Ursachen wird später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

1. Bei der thermischen Zersetzung des basischen Zinkcarbonates beobachtet man ein Maximum der Fluorescenzhelligkeit, wenn die Erhitzungsdauer so bemessen wird, daß der Bodenkörper etwa 0·11 Mol freies Zinkoxyd enthält.

2. Die nach HÜTTIG einem Maximum der Phasengrenzflächen entsprechende maximale Zersetzungsgeschwindigkeit tritt erst bei 0·27 Mol Zinkoxyd auf.

3. Durch Lagern der Präparate an der Luft wird ihr Fluorescenzvermögen unter Umständen vorübergehend stark erhöht, und zwar umsomehr, je niedriger die Zersetzungstemperatur war.

Der Vorstand des Technologischen Institutes ist der Akademie der Wissenschaften für eine Subvention zu Dank verbunden.