

11. *Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd; von Julius Tafel.*

Im Verlaufe seiner Arbeiten über Kanalstrahlen hat W. Wien¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß aus den Metallen durch Verbrennen an der Luft gewonnene Oxyde, wie Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und Zinkoxyd, unter der Wirkung von Kanalstrahlen fluoreszieren, daß aber diese Fluoreszenz rasch abblaßt, und daß sie ferner wasserhaltigen Oxyden nicht zukommt.

Ich habe im Einvernehmen mit Hrn. Wien einige Versuche ausgeführt, um die Natur des durch die Strahlen in den Oxyden hervorgerufenen Vorganges aufzuklären. Dazu war in erster Linie das Zinkoxyd geeignet, weil bei ihm, wie schon Wien beobachtete, mit der Erscheinung der Fluoreszenz eine Farbenänderung verbunden ist.

Es mag daher zunächst für das Zinkoxyd die Erscheinung näher beschrieben werden: Wenn man ein geeignetes, reines, weißes Zinkoxyd kräftigen Kanalstrahlen aussetzt, so tritt für einige Minuten ein eminent starkes grünes Fluoreszenzlicht auf, während meist gleichzeitig das Vakuum der Röhre rasch schlechter wird, anscheinend unter Entbindung von etwas Sauerstoff. Bei fortwährender Tätigkeit der Pumpe und Aufschütteln des Zinkoxydpulvers erneuert sich die helle Fluoreszenz und eine Zeitlang auch die Gasentbindung. Bald aber hört letztere auf, während die Fluoreszenz zwar die anfängliche Pracht eingebüßt hat, aber doch noch recht kräftig ist. In diesem Stadium ist das Zinkoxyd noch kaum gefärbt. Erst wenn man nun ohne Umschütteln die Kanalstrahlen längere Zeit (je nach dem Zustand des Rohres sehr verschieden — im Minimum einige Minuten) auf das Oxyd wirken läßt, tritt oberflächliche Bräunung ein und es ist stundenlange Bestrahlung unter fortgesetztem Schütteln

1) W. Wien, Physik. Zeitschr. **3**, p. 440. 1902.

nötig, um dem Zinkoxyd eine gleichmäßige, sich bei weiterer Bestrahlung nicht mehr verstärkende hellkaffeebraune Färbung zu erteilen. Nun ist die Fluoreszenz nur mehr minimal, gleichzeitig hat dann das Zinkoxyd seine gesamte Konsistenz geändert. Das voluminöse nicht klebende Pulver ist dichter geworden und klebt an den Glaswänden.

Die erste Frage, welche bezüglich der Natur dieses Vorganges zu stellen ist, die Frage nämlich, ob dabei eine chemische Veränderung des Zinkoxyds im Sinne einer Oxydation oder Reduktion stattfindet, hat sich durch einen Versuch verneinend beantworten lassen, bei welchem das aus reinem Zink durch Oxydation gewonnene Oxyd in einem Glassack abgewogen wurde, der mittels Schliff an die Röhre angesetzt werden konnte. Nachdem die Kanalstrahlen stundenlang unter fortgesetztem Schütteln eingewirkt hatten und die Fluoreszenz nur mehr ganz schwach war, wurde der Glassack abgenommen und wieder gewogen. Die minimale Gewichtsänderung von einigen $\frac{1}{10}$ mg (+) fiel innerhalb die Fehlergrenzen. Sie beweist, daß *eine stöchiometrische Veränderung des Zinkoxyds durch die ganze Masse nicht stattgefunden hat.*

Die Herstellung irgend größerer Mengen reinen Zinkoxyds aus reinem Zink ist nicht ohne Schwierigkeit. Es bleiben zunächst auch beim Verbrennen im kräftigen Sauerstoffstrom Zinkpartikelchen unoxydiert oder vielleicht unvollkommen oxydiert. Auch in einem anscheinend rein weißen Oxydationsprodukt kann man häufig noch solche Partikelchen nachweisen, wenn man das Oxyd in nicht allzuviel verdünnter Schwefelsäure löst, wobei sie zurückbleiben. Ich habe zu meinen Versuchen ein Zinkoxyd benutzt, welches einen solchen Rückstand nicht zeigte. Es war gewonnen durch Oxydation von chemisch reinem, in Schwefelsäure nur sehr langsam löslichem Zink im Sauerstoffstrom, leichtes Zerreiben in der Reibschale, Sieben durch sehr feinmaschige Beutelseide und nochmaliges Glühen im Sauerstoffstrom. Bei dieser Präparierung von Zinkoxyd fiel es mir auf, daß es seine rein weiße Farbe verliert und einen Stich ins Gelbliche annimmt, sobald man beim Zerreiben irgend größere Kraft anwendet. Wird dasselbe in einer Achat- oder auch Porzellanreibschale unter sehr starkem Aufdrücken zerrieben, so wird die Farbe rasch dunkler und

kommt bald der ungefähr gleich, welche die Kanalstrahlen dem Zinkoxyd verleihen.

Ein Zinkoxyd, welches unter kräftigstem Aufdrücken in der Reibschale so lange zerrieben war, bis weiteres Zerreiben keine erkennbare Farbenänderung mehr hervorrief, zeigte unter der Wirkung von Kanalstrahlen keine Fluoreszenzerscheinung mehr, unter Umständen, unter denen das nicht zerriebene Produkt kräftig fluoreszierte.

Ich habe solche vergleichende Versuche in zwei an das gleiche Vakuum angeschlossenen Röhren von möglichst übereinstimmender Form ausgeführt, welche mit gleichen Mengen der zu vergleichenden Substanzen beschickt waren. Die Form der Röhren war ganz ähnlich derjenigen, welche W. Wien zu seinen Versuchen benutzt hatte. Die Kathode bestand aus einer siebförmigen Aluminiumscheibe, welche dicht an die Wand der Röhre anschloß. Die Anode bestand aus einem Aluminiumstifte, der, um bei einem etwaigen Polwechsel den Zutritt von Kathodenstrahlen zur Substanz zu verhindern, in einer seitlichen Ansatzröhre angebracht war. Der Abstand der Kathode von der Substanz betrug 45 mm.

Ein Umschalter gestattete, die Entladung beliebig durch jede der beiden Röhren gehen zu lassen und damit häufig zu wechseln. Bei Versuchen, in denen es sich um die Beurteilung kleinerer Unterschiede in der Leuchtintensität handelte, wurde stets ein zweiter Beobachter zugezogen.

Die geschilderten Beobachtungen legen die Hypothese nahe, daß das Gelbwerden des Zinkoxyds beim Zerreiben lediglich einer Druckwirkung zuzuschreiben sei. Bei kräftigem Reiben in einer Reibschale können lokale Drucke bis zu 20 000 Atmosphären wohl erreicht werden, andererseits konnte man auch lokale starke Temperatursteigerungen zur Erklärung heranziehen. Letztere Erklärung wird aber widerlegt durch die Beobachtung, daß umgekehrt die gelbe Farbe des zerriebenen Zinkoxyds gleich der des längere Zeit mit Kanalstrahlen behandelten durch Glühen verschwindet.

Zur Prüfung der ersten Hypothese habe ich rein weißes Zinkoxyd in einer Schraubenpresse gepreßt, welche schätzungsweise einen Druck von etwa 50 000 Atmosphären zu erzeugen gestattete. Tatsächlich genügte schon ein wenige Minuten

dauerndes Pressen¹⁾, dem Zinkoxyd durch die ganze Masse eine gelbliche Farbe zu erteilen und seine Fluoreszenz im Kanalstrahlenfelde deutlich herabzusetzen.

Dagegen war das Pressen in einer hydraulischen Presse auf 500 Atmosphären ohne jede Wirkung auf Farbe und Kanalstrahlenfluoreszenz des Zinkoxyds.

Somit darf wohl die Richtigkeit der erstgenannten Hypothese als erwiesen angesehen werden und es liegt die weitere Annahme nahe, daß auch die Wirkung der Kanalstrahlen auf das Zinkoxyd wesentlich eine Druck- bez. Stoßwirkung sei, daß also das durch Oxydation aus Metall gebildete Zinkoxyd eine weniger dichte Form vorstelle, welche unter hohem Druck oder unter der Stoßwirkung aufprallender Ionen unter Fluoreszenzerscheinung in eine dichtere Form übergehen. Diese dichtere Form ist labil. Die Farbe eines durch kräftiges Reiben maximal gefärbten Zinkoxyds wird schon bei mäßigem Glühen rasch heller, scheint aber, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, auch bei Zimmertemperatur von selbst abzunehmen.

Es darf übrigens nicht übersehen werden, daß das farbig geriebene und das mit Kanalstrahlen bis zur Erschöpfung der Fluoreszenz beleuchtete Zinkoxyd durch heftiges Glühen über der Gebläselampe wohl wieder farblos werden, daß aber ihre Kanalstrahlenfluoreszenz doch stets hinter derjenigen zurückbleibt, welche ein durch Verbrennen von Zink frisch bereitetes Präparat zeigt.

Ein durch Auflösen reinen Zinks in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit reiner Natriumkarbonatlösung und schwaches Glühen über dem Bunsenbrenner gewonnenes weißes Zinkoxyd, zeigte fast gar keine Kanalstrahlenfluoreszenz, durch heftiges fortgesetztes Glühen wird dieselbe jedoch verstärkt.

Es wären also zum mindesten drei Formen des Zinkoxyds zu unterscheiden: eine gelbbraune und zwei weiße. Der gefärbten und einer der weißen geht die Fähigkeit unter der Wirkung von Kanalstrahlen zu fluoreszieren ab.

Wenn die Fluoreszenzerscheinung und Färbung durch Kanalstrahlen auf einer Druck- oder Stoßwirkung materieller

1) Bei diesem Versuch litt die Presse Schaden, sodaß der tatsächlich erreichte Druck nicht anzugeben ist.

Teilchen beruhen soll, so muß sie wohl von der elektrischen Ladung derselben unabhängig sein und es ist zu erwarten, daß Kathodenstrahlen die gleiche Wirkung haben werden. Tatsächlich fand ich, daß das durch Verbrennen von Zink gewonnene Zinkoxyd bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen sich ebenfalls allmählich färbt und daß das längere Zeit mit Kathodenstrahlen bestrahlte gefärbte Oxyd unter Kanalstrahlen deutlich schwächer fluoresziert, als ein nicht mit Kathodenstrahlen behandeltes Kontrollpräparat.

Quantitativ vergleichende Versuche über die Wirkung von Kanal- und Kathodenstrahlen sind schwierig auszuführen, weil übereinstimmende Versuchsbedingungen kaum herzustellen sind. Immerhin erhielt ich den Eindruck, daß die Kathodenstrahlen schwächer wirken. Es mag sein, daß dies mit ihrer starken Wärmewirkung zusammenhängt, die ja der komprimierenden Wirkung entgegenarbeiten wird. Wenn auch die Annahme, daß die Wirkung der Kanalstrahlen auf das Zinkoxyd eine reine Stoßwirkung sei, durch die im vorstehenden beschriebenen Beobachtungen nicht streng bewiesen ist, dürfte sie doch sehr wahrscheinlich dadurch gemacht sein.

Vor kurzem hat G. C. Schmidt¹⁾ die Wienschen Beobachtungen an Oxyden dahin interpretiert, daß nur die in Form fester Lösung vorhandenen geringfügigen Verunreinigungen der Oxyde die Fluoreszenz im Kanalstrahlenfelde zur Folge haben, die reinen Oxyde aber nicht fluoreszieren würden. Diese rein hypothetische Interpretation scheint mir von vornherein nicht recht glücklich, weil sie das rasche Abbläßen der Fluoreszenz während der Bestrahlung nicht berücksichtigt. Außerdem dürften die Verunreinigungen des reinsten Zinkes so minimal sein, daß eine Zurückführung der eminenten Kanalstrahlenfluoreszenz auf dieselben wenig plausibel erscheint. Weiter scheint mir die Annahme allzu willkürlich und der gemeinhin bestehenden Ansicht widersprechend, daß das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd bez. das aus Zinklösungen gefällte Zinkkarbonat oder Zinkhydroxyd die mit ausfallenden Verunreinigungen *nicht* ebensogut im Zustande fester Lösung enthalten solle, wie das aus verunreinigtem Zink

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 9. p. 707. 1902.

durch Verbrennen gewonnene Zinkoxyd. Aus früheren Publikationen von G. C. Schmidt selbst ließen sich eine Reihe von Zitaten anführen, welche auf das Gegenteil schließen lassen.¹⁾

Nimmt man hinzu, daß jene Schmidtsche Hypothese mit dem bleibenden Verschwinden der Fluoreszenzfähigkeit des Zinkoxyds unter der Wirkung hohen Druckes kaum in Einklang zu bringen sein wird, so dürfte es zweckmäßig sein, sie fallen zu lassen und das Fluoreszieren des Zinkoxyds im Kanalstrahlenfelde als Begleiterscheinung einer Umwandlung desselben in eine andere Modifikation anzusehen.

Würzburg, Chemisches Institut, April 1903.

1) So stellen E. Wiedemann u. G. C. Schmidt die kathodenlumineszierende „feste Lösung“ von Manganphosphat in Calciumphosphat durch Fällen einer manganchloridhaltigen Calciumchloridlösung mit Natriumphosphat und Auswaschen mit Wasser dar. Wied. Ann. **54**, p. 612. 1895.

(Eingegangen 6. April 1903.)