

Zeitschrift: Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes, téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri

Herausgeber: Schweizerische Post-, Telefon- und Telegrafienbetriebe

Band: 47 (1969)

Heft: 7

Artikel: Untersuchungen an Leuchtstoffen für Postwertzeichen (1. Mitteilung) : die Bestimmung der Korngrößenverteilung = Recherches effectuées sur des luminophores pour timbres-poste (1re communication): la répartition de la granulation

Autor: Mauch, Hans

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-874084>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 30.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Untersuchungen an Leuchtstoffen für Postwertzeichen (1. Mitteilung)

Recherches effectuées sur des luminophores pour timbres-poste (1^{re} communication)

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung

La répartition de la granulation

Hans MAUCH, Bern

656.835.183.33:535.37

Zusammenfassung. Die Korngrößenverteilung ist für die Leucht- und Verarbeitungseigenschaften von Zinksulfid-Leuchtstoffen von entscheidender Bedeutung. Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, auf einfache Art die Korngrößenverteilung eines Pulvers quantitativ zu bestimmen.

Résumé. La répartition de la granulation présente une grande importance pour les caractéristiques de luminescence et de traitement des luminophores à sulfure de zinc. On décrit ici une méthode permettant de déterminer quantitativement, de manière simple, la répartition de la granulation dans un corps pulvérulent.

Esame di sostanze luminose per valori postali (1^a comunicazione)

Metodo per determinare la ripartizione della granulazione

Riassunto. La ripartizione della granulazione è di determinante importanza per le caratteristiche della luminescenza e dell'elaborazione delle sostanze luminose al solfuro di zinco. Si descrive un metodo che permette di determinare quantitativamente in modo semplice la ripartizione della granulazione d'una polvere.

1. Einleitung

Zinksulfid-Leuchtstoffe, wie sie zur Herstellung phosphoreszierender Postwertzeichen dienen, vertragen keine beliebige mechanische Zerkleinerung. Mit geringer werdender Korngrösse sinkt die Intensität und Dauer des Nachleuchtens. Durch die Zerkleinerung werden offenbar die für die Phosphoreszenz verantwortlichen Gitterstörungen gelöst. Andere Leuchtpigmente, z. B. gewisse Silicate und Wolframate sowie organische Leuchtstoffe, vertragen eine mechanische Zerkleinerung besser; sie weisen aber andere Nachteile auf.

Für den Leuchtstoffaufstrich auf das Briefmarkenpapier wäre an und für sich ein möglichst feinkörniges Material erwünscht. Der Zinksulfid-Leuchtstoff darf aber nur so weit pulverisiert werden, dass eine noch genügende Lichtemission erhalten bleibt. Die Korngrösse ist also ein wichtiges Kriterium für die Leuchteigenschaften des Zinksulfids.

Am einfachsten bestimmt man die Korngrösse eines Pulvers, indem man eine möglichst grosse Zahl Teilchen mikroskopisch ausmisst. Diese Methode lässt allerdings schwerlich genauere quantitative Aussagen zu, sofern nicht teure, automatische Zählgeräte angewandt werden. Wir versuchten daher durch eine Sedimentationsanalyse exaktere Ergebnisse zu erhalten. Wir wählten die Methode nach *Esenwein*, die vor allem in der Agrikulturchemie zur Bestimmung der Korngrößenverteilung in Erdböden dient. Die Methode ist im zweiten Abschnitt beschrieben.

Es wurden folgende Leuchtstoffe untersucht:

Table 1: Untersuchte Leuchtstoffe.

Lieferung an PTT	Liefer- bzw. Produktions-Datum	Herkunft
Nr. 3	Juni 1963	Schweiz
Muster	Dezember 1966	Deutschland
Nr. 9	März 1967	Deutschland
Nr. 11	Juni 1967	Schweiz
Nr. 12	Juli 1968	Deutschland
Muster	Oktober 1968	Schweiz
—	1960	USA

1. Introduction

Les luminophores au sulfure de zinc qui servent à la confection des timbres-poste ne supportent pas n'importe quelle désagrégation par des moyens mécaniques. La luminosité rémanente diminue d'intensité et de durée à mesure que la granulation devient plus fine. Le broyage semble avoir pour effet de résoudre les déformations du grillage dont dépend la phosphorescence. D'autres pigments luminescents, par exemple certains silicates et wolframates ainsi que des luminophores organiques, supportent mieux le broyage mécanique; ils présentent cependant d'autres inconvénients.

Pour l'enduit luminescent à appliquer sur le papier des timbres, une matière à granulation fine serait préférable. Le luminophore à sulfure de zinc ne peut cependant être pulvérisé que jusqu'au point où l'émission de lumière reste suffisante. La granulation est donc un critère important des propriétés luminescentes du sulfure de zinc.

La manière la plus simple de déterminer la granulation d'une poudre est de mesurer au microscope un nombre de particules aussi grand que possible. Cette méthode ne permet cependant que difficilement d'obtenir des données quantitatives exactes, à moins d'employer des instruments de comptage automatiques coûteux. Aussi avons-nous essayé d'arriver à des résultats plus exacts au moyen de l'analyse par sédimentation. Nous avons choisi la méthode d'*Esenwein*, qui sert surtout à déterminer la répartition de la granulation dans les terrains. La méthode est décrite au chapitre 2.

Les luminophores suivants ont été examinés:

Tableau 1: Luminophores examinés.

Fournis aux PTT	Date de livraison ou de production	Origine
N° 3	Juin 1963	Suisse
Echantillon	Décembre 1966	Allemagne
N° 9	Mars 1967	Allemagne
N° 11	Juin 1967	Suisse
N° 12	Juillet 1968	Allemagne
Echantillon	Octobre 1968	Suisse
—	1960	Etats-Unis

Das zuletzt angeführte amerikanische Leuchtpigment ist sehr grobkörnig und leuchtet dementsprechend stark und lange nach. Es ist für Papieraufstriche nicht verwendbar und wurde nur interessehalber untersucht.

2. Die Sedimentationsanalyse

Kleine Teilchen fallen in einer Flüssigkeit (oder in einem Gas) mit einer konstanten, von ihrer Grösse abhängigen Fallgeschwindigkeit. Diese physikalische Tatsache ist die Grundlage der Sedimentationsanalyse, die gestattet, die Teilchen eines grobdispersen Systems in verschiedene Korngrössen-Fractionen aufzutrennen und anteilmässig zu bestimmen. Nach Stokes besteht für kugelförmige Teilchen zwischen der Fallgeschwindigkeit und der Teilchengrösse folgende Beziehung:

$$v = \frac{2 \cdot (D_1 - D_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} \cdot r^2$$

Dabei bedeuten:

v = gleichförmige Fallgeschwindigkeit des Teilchens in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

D_1 = Dichte des Teilchens in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

D_2 = Dichte der Flüssigkeit in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

g = Erdbeschleunigung in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$

η = Viskosität der Flüssigkeit in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Poise)

r = Teilchenradius in cm

Die Formel nach Stokes gilt nur für Teilchen mit einem Radius von höchstens 0,1 mm. Streng genommen müssen die Teilchen kugelförmig sein, das heisst aber nicht, dass die Sedimentationsanalyse nur für kugelige Teilchen anwendbar ist. Man rechnet als wären die Teilchen kugelförmig und nennt den erhaltenen Wert Äquivalentradius. In unserem Falle dürfen die Zinksulfid-Teilchen als ungefähr kugelförmig bezeichnet werden, wie dies das elektronenmikroskopische Bild (Fig. 1) eines Leuchtstoffes zeigt. Mit der Sedimentationsanalyse dürfen in unserem Falle annähernd richtige Werte erwartet werden.

Die Zinksulfid-Leuchtstoffe bestehen aus einem Gemisch der Modifikationen Zinkblende und Wurtzit, die beide eine Dichte von $4,0 \text{ g/cm}^3$ besitzen. Wird das zu untersuchende Material in Wasser von 20°C aufgeschlämmt, so erhalten wir nach der Stokes'schen Gleichung:

$$v = \frac{2 \cdot (4,0 - 1,0) \cdot 981}{9 \cdot 0,01} \cdot r^2 = 6,54 \cdot 10^4 \cdot r^2$$

Daraus erhält man für die zu erwartenden Teilchengrössen folgende Fallgeschwindigkeiten und Fallzeiten:

Le pigment luminescent américain mentionné en dernier lieu est à granulation très grossière, aussi sa luminosité est-elle forte et de longue durée. Il n'est pas utilisable comme enduit à appliquer sur le papier et n'a été examiné que par intérêt.

2. L'analyse par sédimentation

Dans un liquide (ou dans un gaz), les petites particules sont précipitées à une vitesse constante dépendant de leur grandeur. Ce phénomène physique est la base de l'analyse par sédimentation, qui permet de séparer en différentes fractions de granulation les particules d'un système à dispersion grossière et d'en déterminer les quotes-parts. D'après Stokes, il existe la relation suivante entre la vitesse de précipitation et la grandeur des particules, pour les particules de forme sphérique:

$$v = \frac{2 \cdot (D_1 - D_2) \cdot g}{9 \cdot \eta} \cdot r^2$$

v = vitesse uniforme de précipitation des particules en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

D_1 = densité des particules en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

D_2 = densité du liquide en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

g = accélération terrestre en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$

η = viscosité du liquide en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Poise)

r = rayon des particules en cm

La formule de Stokes ne s'applique qu'aux particules d'un rayon de 0,1 mm au plus. Les particules doivent en principe

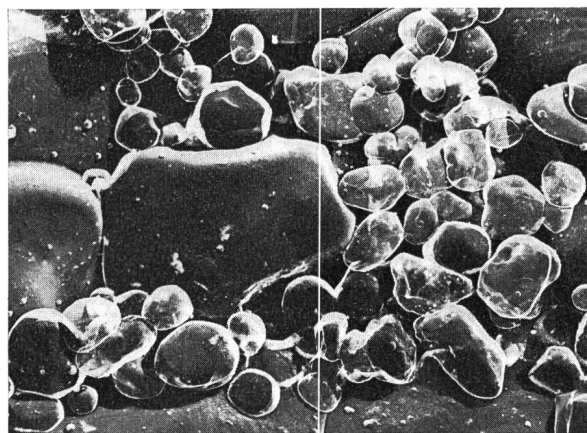


Fig. 1

Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Leuchtstoffpulvers Kohlehüllabdruck-Verfahren. Vergrösserung: $10\,000\times$. (Aufnahme: Laboratorium für Elektronen-Mikroskopie der Universität Bern.)
Vue au microscope électronique d'un luminophore pulvérulent, procédé par réplique de carbone. Grossissement $10\,000\times$. (Photographie prise par le laboratoire de microscopie électronique de l'université de Berne.)

Tabelle II: Fallgeschwindigkeiten und Fallzeiten für Teilchen der Dichte 4,0 g/cm³ in Wasser von 20 °C.

r (cm)	Durchmesser (μm)	Fallgeschwindigkeit (cm/s)	Fallzeit für 1 cm Fallhöhe (s)
2,5 · 10 ⁻³	50	0,408	2,45
1 · 10 ⁻³	20	0,0654	15,3
5 · 10 ⁻⁴	10	0,0163	61,3
2,5 · 10 ⁻⁴	5	0,00408	245
1 · 10 ⁻⁴	2	0,000654	1530
5 · 10 ⁻⁵	1	0,000163	6130

Die *Figur 2* zeigt den Sedimentierzylinder nach Esenwein. Das von uns verwendete Gerät besitzt eine Sedimentations-Fallhöhe von 18,0 cm. Die Sedimentationsanalyse wird wie folgt ausgeführt: 20,0 g des Leuchtstoffes werden, nach entsprechender Vorbehandlung (wird später besprochen), quantitativ in den Zylinder gegeben. Hierauf wird bis zur 500 cm³-Marke mit Wasser aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Den Zylinder lässt man erschütterungsfrei stehen und pipettiert nach den berechneten Fallzeiten jeweils eine Probe ab. Jede Probe wird quantitativ in eine tarierte Porzellanschale gespült, auf dem Wasserbad eingedampft und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die Porzellanschalen werden hierauf zurückgewogen.

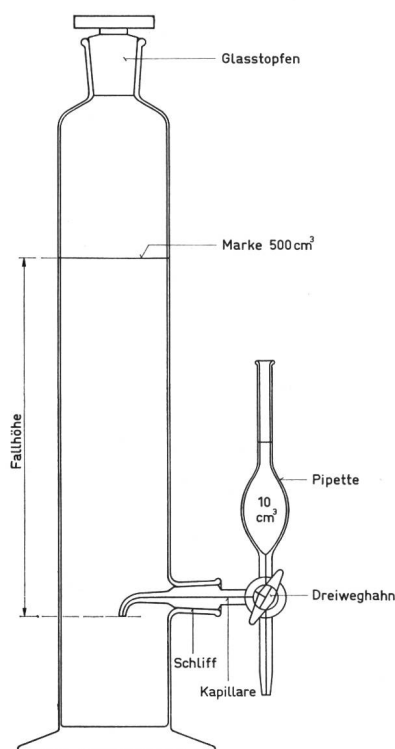


Fig. 2
Sedimentierzylinder nach Esenwein
Cylindre de sédimentation d'Esenwein

être sphériques, ce qui ne signifie pas que l'analyse par sédimentation ne soit applicable qu'aux particules sphériques. On calcule comme si les particules étaient sphériques et on nomme rayon équivalent la valeur obtenue. Dans le cas présent, les particules de sulfure de zinc peuvent être considérées comme presque sphériques, comme le montre l'image d'un luminophore obtenue au microscope électronique (*fig. 1*). L'analyse par sédimentation devrait donner ici des valeurs approximativement exactes.

Les luminophores à sulfure de zinc consistent en un mélange des modifications blende et wurtzite qui ont toutes deux une densité de 4,0 g/cm³. Si l'on met la matière à examiner en suspension dans l'eau à 20 °C, on obtient d'après l'équation de Stokes:

$$V = \frac{2 \cdot (4,0 - 1,0) \cdot 981}{9 \cdot 0,01} \cdot r^2 = 6,54 \cdot 10^4 \cdot r^2$$

On obtient ainsi pour les grandeurs de particules probables les vitesses et temps de précipitation suivants:

Tableau II: Vitesses et temps de précipitation pour particules de la densité 4,0 g/cm³ dans l'eau à 20 °C

r (cm)	Diamètre (μm)	Vitesse de précipitation (cm/s)	Temps de précipitation pour 1 cm de hauteur (s)
2,5 · 10 ⁻³	50	0,408	2,45
1 · 10 ⁻³	20	0,0654	15,3
5 · 10 ⁻⁴	10	0,0163	61,3
2,5 · 10 ⁻⁴	5	0,00408	245
1 · 10 ⁻⁴	2	0,000654	1530
5 · 10 ⁻⁵	1	0,000163	6130

La *figure 2* montre le cylindre de sédimentation selon Esenwein. L'appareil que nous avons utilisé a une hauteur de précipitation de 18,0 cm. L'analyse par sédimentation est exécutée de la manière suivante: Après traitement approprié (décrit plus loin), 20,0 g du luminophore sont versés quantitativement dans le cylindre. On ajoute de l'eau jusqu'à la marque 500 cm³ et on agite énergiquement. On laisse ensuite reposer le cylindre sans aucune vibration et, au terme des temps de précipitation calculés, on pipette un échantillon. Chaque échantillon est rincé quantitativement dans une capsule tarée en porcelaine, vaporisé au bain-marie et séché à 100 °C dans l'étuve. Les capsules en porcelaine sont alors pesées.

Chaque prélèvement d'échantillon réduit la hauteur de précipitation d'une valeur déterminée, qui correspond à 0,4 cm dans le cas présent. Pour notre appareil, on peut calculer les temps de précipitation suivants:

Durch jede Probenahme verringert sich die Fallhöhe um einen bestimmten Betrag, was in unserem Falle jeweils 0,4 cm ausmachte. Für unseren Apparat lassen sich folgende Fallzeiten berechnen:

Table III: Fallzeiten von ZnS-Teilchen bei einer Anfangsfallhöhe von 18,0 cm.

Teilchen \varnothing (μm)	Fallhöhe (cm)	Fallzeit
50	18,0	44 s = 44 s
20	17,6	270 s = 4 min 30 s
10	17,2	1 060 s = 17 min 40 s
5	16,8	4 120 s = 1 h 09 min
2	16,4	25 100 s = 7 h 0 min
1	16,0	98 000 s = 27 h 15 min

Die durch Eindampfen der abpipettierten Probe gewonnene Substanzmenge gibt, nach der folgenden Formel berechnet, den Anteil sämtlicher Fraktionen, die feiner sind als die der Fallzeit entsprechende Korngröße:

$$p = \frac{a \cdot V \cdot 100}{v \cdot E}$$

- p = Anteil der feineren Fraktionen in %
- a = Trockenrückstand der abpipettierten Probe nach Abzug für allfälliges Suspensionsmittel
- V = Gesamtvolumen der Aufschlämmung
- v = Volumen der Pipette
- E = aufgeschlämmte Substanzmenge

Die Hauptschwierigkeit bei der Sedimentationsanalyse besteht in der Vorbereitung des Probematerials. Alle pulverisierten Substanzen neigen nämlich dazu, mit der Zeit mehr oder weniger stark zu agglomerieren. Vor der eigentlichen Sedimentationsanalyse müssen die Agglomerate vollständig zerlegt werden. Dabei dürfen natürlich die Einzelteilchen selbst nicht weiter zertrümmert werden. Nach mehreren Vorversuchen erreichten wir dieses Ziel durch Behandlung des Materials mit Ultraschall von 24 kHz.

Hierzu rührten wir das Leuchtstoffpulver mit einer 1%igen Natriumtripolyphosphat-Lösung zu einem dicken Brei an, was auf 20 g Substanz 8...11 cm³ der Lösung erforderte. Die Phosphat-Lösung beschleunigt den Vorgang. In dünnen Suspensionen wirkt die Beschallung weniger gut. In den Brei tauchten wir einen scheibenförmigen Stößel von 18 mm Durchmesser, der mit dem magnetostruktiven Antriebssystem eines Ultraschallgerätes verbunden war. Eine restlose Zerstörung der Agglomerate wurde nach einer Zeit von vier Stunden erreicht.

Bei der Auswaage der einzelnen Sedimentations-Fraktionen wurde berücksichtigt, dass der Rückstand Natriumtripolyphosphat enthält. Der Phosphat-Gehalt wurde entsprechend in Abzug gebracht.

Tableau III: Temps de précipitation de particules ZnS pour une hauteur de précipitation initiale de 18,0 cm.

\varnothing des particules (μm)	Hauteur de précipitation (cm)	Temps de précipitation
50	18,0	44 s = 44 s
20	17,6	270 s = 4 min 30 s
10	17,2	1 060 s = 17 min 40 s
5	16,8	4 120 s = 1 h 09 min
2	16,4	25 100 s = 7 h 0 min
1	16,0	98 000 s = 27 h 15 min

La quantité de substance obtenue par vaporisation de l'échantillon pipeté donne, calculée d'après la formule suivante, la part de toutes les fractions plus fines que la granulation correspondant au temps de précipitation:

$$p = \frac{a \cdot V \cdot 100}{v \cdot E}$$

- p = part en % des fractions plus fines
- a = résidu après séchage de l'échantillon et retrait du produit de mise en suspension éventuellement employé
- V = volume total de la suspension
- v = volume de la pipette
- E = quantité de substance en suspension

La difficulté principale de l'analyse par sédimentation est la préparation de la matière à examiner. On sait que toutes les substances pulvérisées tendent à s'agglomérer plus ou moins fortement avec le temps. Avant de procéder à l'analyse par sédimentation proprement dite, on doit désagréger complètement les agglomérats. Il est évident que les particules elles-mêmes ne doivent pas être détruites. Après plusieurs essais préalables, nous avons atteint ce but en traitant la matière au moyen d'ultra-sons de 24 kHz.

A cet effet, nous avons mélangé la poudre de substance luminescente à une solution de 1% de tripolyphosphate de sodium, de manière à obtenir une bouillie épaisse, ce qui nécessita 8...11 cm³ de solution pour 20 g de substance. La solution de phosphate accélère le processus. Le son agit moins bien dans les suspensions peu concentrées. Nous avons plongé dans la bouillie un pilon en forme de disque de 18 mm de diamètre, relié au système d'entraînement magnétostrictif d'un appareil à ultra-sons. Nous obtînmes ainsi en quatre heures la destruction radicale des agglomérats.

Lors du pesage des différentes fractions de sédimentation, on a tenu compte du fait que le résidu contient du tripolyphosphate de sodium. La teneur en phosphate a donc été déduite.

3. Versuchsergebnisse

Die Auswertung einer ganzen Sedimentationsanalyse ergibt sich aus dem Beispiel des Leuchtstoffes, Lieferung Nr. 3, Juni 1963:

Aufgeschlämmte Substanzmenge E: 20,0 g
 Menge Suspendiermittel (1%ig): 8 cm³
 Gesamtvolumen der Aufschlämmung V: 500 cm³
 Pipetteninhalt v: 10 cm³
 Abzug für Phosphat-Gehalt des Rückstandes:
 1,6 mg/10cm³

Tabelle IV: Sedimentationsanalyse von Leuchtstoff-Lieferung Nr. 3, Juni 1963

Fallzeit	Trockengewicht aus 10 cm ³ (mg)	a (mg)	p (%)	Korngrößen-Verteilung	
				Teilchen- \varnothing	Anteil
44 s	402,0	400,4	100	über 50 μ m	0%
4 min 30 s	396,2	394,6	98 1/2	50...20	1 1/2%
17 min 40 s	364,6	363,0	90 1/2	20...10	8%
1 h 09 min	273,1	271,5	68	10...5	22 1/2%
7 h 0 min	124,8	123,2	31	5...2	37%
27 h 15 min	59,1	57,5	14 1/2	2...1	16 1/2%
				unter 1	14 1/2%
					100%

Durch Interpolation kann aus den erhaltenen Werten eine mittlere Korngröße von 3,5 μ m berechnet werden.

Die Werte, die wir bei der Untersuchung der sechs andern Leuchtstoffe erhielten, sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V: Korngrößen-Verteilung in sechs verschiedenen Leuchtstoffen

Korngrößen-Fractionen	Anteile in Prozenten					
	Muster Dez. 66	Nr. 9 März 67	Nr. 11 Juni 67	Nr. 12 Juli 68	Muster Okt. 68	grober Leuchtstoff, 1960
>50 μ m	0	0	0	0	0	7
50-20	0	1 1/2	4	2	5	71
20-10	5	5	5	15 1/2	11 1/2	19 1/2
10-5	30	27 1/2	25 1/2	38 1/2	24 1/2	1 1/2
5-2	44	31	45 1/2	30	38	0
2-1	13	15 1/2	12 1/2	9	10 1/2	—
<1	8	19 1/2	7 1/2	5	10 1/2	—
mittlere Korngröße	4,0 μ m	3,5 μ m	4,0 μ m	5,8 μ m	4,3 μ m	32 μ m

Die ermittelten Korngrößenverteilungen sind in Figur 3 graphisch dargestellt.

Wie Doppelbestimmungen zeigten, lassen sich die Sedimentationsanalysen recht gut reproduzieren. Bei den grösseren Fraktionen erhielten wir Abweichungen von maximal 2%. Durch entsprechende Doppelbestimmungen wurde

3. Résultats des essais

Nous indiquons ici, à titre d'exemple, les résultats de l'analyse complète par sédimentation du luminophore de la livraison n° 3, juin 1963:

Quantité de substance en suspension E : 20,0 g
 Quantité de produit de mise en suspension (1%) : 8 cm³
 Volume total de la suspension V : 500 cm³
 Contenu de la pipette v : 10 cm³
 Déduction pour teneur en phosphate du résidu : 1,6 mg/
 10 cm³

Tableau IV: Analyse par sédimentation du luminophore de la livraison n° 3, juin 1963.

Temps de précipitation	Poids à l'état sec de 10 cm ³ (mg)	a (mg)	p (%)	Répartition de la granulation	
				\varnothing des particules	quote-part
44 s	402,0	400,4	100	plus de 50 μ m	0%
4 min 30 s	396,2	394,6	98 1/2	50...20	1 1/2%
17 min 40 s	364,6	363,0	90 1/2	20...10	8%
1 h 09 min	273,1	271,5	68	10...5	22 1/2%
7 h 0 min	124,8	123,2	31	5...2	37%
27 h 15 min	59,1	57,5	14 1/2	2...1	16 1/2%
				moins de 1	14 1/2%
					100%

D'après les valeurs trouvées, on obtient par interpolation une granulation moyenne de 3,5 μ m.

Les valeurs que nous avons trouvées lors de l'examen des six autres luminophores sont récapitulées dans le tableau V.

Tableau V: Répartition de la granulation entre six luminophores différents.

Fractions de la granulation	quote-part en pour-cent					
	Echant. déc. 66	N° 9 mars 67	N° 11 juin 67	N° 12 juillet 68	Echant. oct. 68	Granulation grossière, 60
>50 μ m	0	0	0	0	0	7
50-20	0	1 1/2	4	2	5	71
20-10	5	5	5	15 1/2	11 1/2	19 1/2
10-5	30	27 1/2	25 1/2	38 1/2	24 1/2	1 1/2
5-2	44	31	45 1/2	30	38	0
2-1	13	15 1/2	12 1/2	9	10 1/2	—
<de 1	8	19 1/2	7 1/2	5	10 1/2	—
Granulation moyenne	4,0 μ m	3,5 μ m	4,0 μ m	5,8 μ m	4,3 μ m	32 μ m

Les répartitions constatées de la granulation sont encore représentées graphiquement à la figure 3.

Les doubles déterminations montrèrent que les analyses par sédimentation sont aisément reproductibles. Pour les

weiter bewiesen, dass durch die Ultraschall-Behandlung die Körner nicht weiter zertrümmert werden. Nach einer vier- und nach einer zehnstündigen Beschallung erhielten wir praktisch die gleichen Resultate.

4. Auswertung und Diskussion

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass mit Hilfe der Sedimentationsanalyse gut reproduzierbar die Teilchengrößenverteilung in Leuchtstoffen bestimmt werden kann. Die Ergebnisse stimmen mit den mikroskopischen Beobachtungen überein. Bei der Leuchtstoff-Lieferung Nr. 11 zum Beispiel findet man unter dem Mikroskop als grösste Teilchen solche von annähernd 50 μm Durchmesser, was mit den Ergebnissen der Sedimentationsanalyse übereinstimmt. Das Muster vom Dezember 1966 enthält nach der mikroskopischen Untersuchung Teilchen von maximal 20 μm Durchmesser. Tatsächlich findet man bei der Sedimentationsanalyse keine Teilchen über 20 μm Durchmesser. Bei der mikroskopischen Untersuchung des grobkörnigen amerikanischen Leuchtstoffes erkennt man Teilchen von 10...60 μm Durchmesser, neben einem geringeren Anteil noch feinkörnigeren Materials. Auch diese Beobachtungen entsprechen den Ergebnissen der Sedimentationsanalyse. Es darf also gesagt werden, dass die auf kugelförmige Teilchen berechneten Korngrößen (Äquivalent-Durchmesser) von den wirklichen Korngrößen höchstens unwesentlich abweichen.

grandes fractions, les écarts maximaux ne dépassaient pas 2%. Des doubles déterminations appropriées permirent de démontrer que le traitement par ultra-sons ne détruit pas davantage les grains. Nous avons obtenu pratiquement les mêmes résultats après un traitement de dix heures qu'après un traitement de quatre heures.

4. Conclusion et discussion

L'essai dont il s'agit ici montre qu'on peut, au moyen de l'analyse par sédimentation, déterminer de manière bien reproductible la répartition de la granulation dans des substances luminescentes. Les résultats correspondent à ceux des observations microscopiques. Pour la livraison n° 11 par exemple, on trouve sous le microscope un diamètre maximal des particules de 50 μm , ce qui correspond à peu près aux résultats de l'analyse par sédimentation. D'après l'examen microscopique, l'échantillon de décembre 1966 contient des particules de 20 μm de diamètre au maximum. Lors de l'analyse par sédimentation, on ne trouve effectivement aucune particule d'un diamètre supérieur à 20 μm . L'examen microscopique du luminophore américain à granulation grossière montre l'existence de particules de 10...60 μm de diamètre, avec une faible quote-part de matière à granulation encore plus fine. Ces observations correspondent également aux résultats de l'analyse par sédimentation. On peut donc affirmer que les granulations calculées sur des particules sphériques (diamètre équivalent) ne diffèrent tout au plus que très peu des granulations réelles.

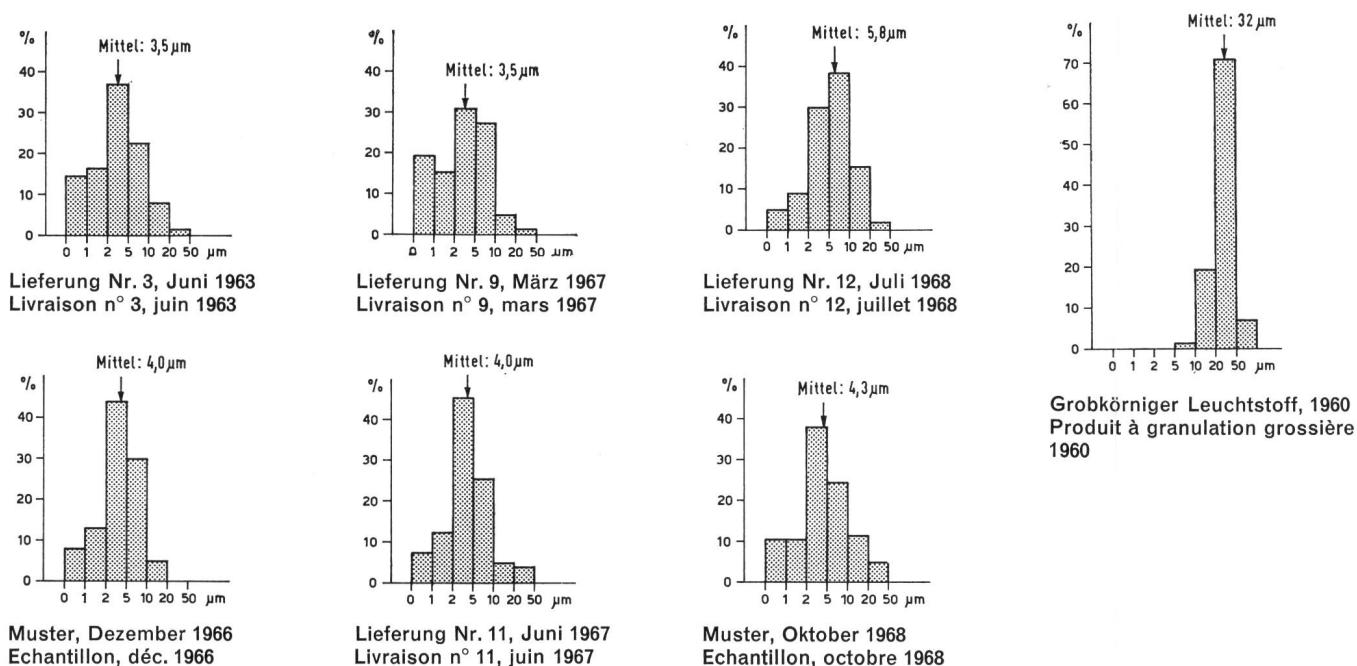


Fig. 3
Korngrößenverteilung verschiedener Leuchtstoffpulver – Répartition de la granulation de différents luminophores pulvérulents

Grobkörnige Anteile im Leuchtstoffpulver verursachen Schwierigkeiten bei der Fabrikation des Briefmarkenpapiers. Beanstandet wurde zum Beispiel die Leuchtstoff-Lieferung Nr. 11, die nach der Sedimentationsanalyse 4% Teilchen zwischen 20...50 μm enthält. Nach unserer Ansicht sollte ein Leuchtstoffpulver, wie es für die Fabrikation des Briefmarkenpapiers verwendet wird, eine mittlere Korngrösse von 3...4 μm aufweisen und keine Teilchen über 20 μm Durchmesser enthalten.

Bei der vorliegenden Arbeit zeigte es sich, dass Zinksulfid stark dazu neigt, sich bei der Lagerung zu grösseren Agglomeraten zusammenzuballen. Die Agglomerate erwiesen sich als ziemlich schwer zerstörbar. Diese Feststellung ist auch für die Praxis wichtig. Beim Briefmarkenpapier, wie es für den Stichtiefdruck dient, wird das Leuchtstoffpulver mit Leim zusammen auf die Papieroberfläche gebracht. Man kann bei diesen Papieren feststellen, dass das Leuchtstoffpulver ungleichmässig verteilt auf der Oberfläche liegt. Mikroskopisch erkennt man auf dem Papier grössere Leuchtstoffansammlungen neben verhältnismässig grossen leuchtstoffarmen Flächen. Beim Papier für das Ätztiefdruckverfahren wird das Leuchtstoffpulver mit Kreide zusammen auf die Papieroberfläche aufgestrichen. Hier ist die Verteilung des Leuchtstoffes wesentlich besser. Trotzdem die Zinksulfid-Teilchen zum Teil durch die Kreide überdeckt werden, leuchtet derartiges Papier eher stärker. Die gleichmässigeren Verteilung des Leuchtstoffes ist eine Folge einer intensiveren mechanischen Bearbeitung der Aufstreichmasse.

Die ungleichmässige Verteilung des Leuchtstoffes auf dem Stichtiefdruckpapier wird somit nicht nur durch die zwangsläufig etwas zu grobe Körnigkeit des Pigments, sondern auch durch die bei der Lagerung entstandenen Agglomerate verursacht. Offenbar wird die für den Aufstrich dienende Suspension zu wenig stark mechanisch bearbeitet. Es wäre empfehlenswert, wenn der Leuchtstoff mit Hilfe eines mechanischen Dispergiergerätes oder mit Ultraschall in der Leimlösung verteilt würde. Bei einer besseren Verteilung der Zinksulfid-Teilchen könnte zudem eine gewisse Einsparung an Leuchtstoff erzielt werden. Weiter könnten fabrikationstechnische Schwierigkeiten bei der Herstellung des Papiers, die sich durch die hohe Sedimentationsgeschwindigkeit der Agglomerate ergeben, überwunden werden. Auch in drucktechnischer Beziehung wäre ein Papier mit einem gleichmässigeren Leuchtstoffaufstrich erwünscht, da in der Rotationsmaschine ebenfalls Schwierigkeiten auftreten.

Les parties à granulation grossière de luminophores pulvérulents causent des difficultés dans la fabrication du papier pour timbres-poste. On a contesté par exemple la livraison n° 11, pour laquelle l'analyse par sédimentation révèle 4% de particules de 20...50 μm . A notre avis, un luminophore pulvérulent se prêtant à la fabrication du papier pour timbres-poste ne devrait pas présenter une granulation moyenne supérieure à 3...4 μm ni aucune particule d'un diamètre supérieur à 20 μm .

L'essai relaté ici a montré que le sulfure de zinc tend fortement à constituer de gros agglomérats lorsqu'il repose pendant un certain temps. Les agglomérats se désagrègent difficilement. Il s'agit là d'une constatation importante. Dans le cas du papier pour timbres-poste tel qu'il est utilisé pour la taille-douce, le luminophore additionné de colle est appliqué à la surface. On peut remarquer que le luminophore n'est pas réparti régulièrement à la surface du papier. On constate au microscope de fortes concentrations de produit à côté de larges surfaces qui en sont relativement dépourvues. Sur le papier pour héliogravure, le produit pulvérulent est appliqué à la surface avec de la craie. La répartition du luminophore est beaucoup meilleure. Bien qu'une partie des particules de sulfure de zinc soient recouvertes par la craie, ce papier est quelque peu plus lumineux. La répartition plus régulière du produit résulte du traitement mécanique plus intensif de la masse.

La répartition irrégulière sur le papier pour taille-douce est donc due non seulement à la granulation plus grossière du pigment, mais aussi aux agglomérats qui se forment lorsque le produit repose un certain temps. La suspension à étendre ne subit probablement pas un traitement mécanique assez énergique. Il serait utile que le luminophore soit réparti dans la solution colloïdale au moyen d'un appareil à disperser ou par des ultra-sons. Une meilleure répartition des particules permettrait en outre une certaine économie de sulfure de zinc. On pourrait aussi remédier à certaines difficultés de fabrication du papier dues à la vitesse de sédimentation élevée des agglomérats. Pour l'impression également, un papier avec pigment réparti plus régulièrement serait désirable, car certaines difficultés peuvent se manifester aussi dans les rotatives.

Bibliographie

- G. Wiegner und H. Pallmann: Anleitung zum quantitativen agrilkulturchemischen Praktikum, Berlin 1938.
Hütte: Taschenbuch der Werkstoffkunde (Stoffhütte), Berlin, München 1967.