

## 90. Erich Tiede und Alfred Ragoß: Die Borsäure-Phosphore.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar 1923.)

Durch die Entdeckung der Borsäure-Phosphore<sup>1)</sup> sind, der Erschließung eines neuen Grenzgebietes entsprechend, eine Reihe von Fragen für den Chemiker und besonders auch für den Physiker der experimentellen Beantwortung zugänglich und zum Teil spruchreif geworden. Die physikalische Seite der neu gefundenen Phosphoreszenz-Effekte hat bereits durch Hrn. Dr. Tomaschek in einer größeren Experimentalarbeit<sup>2)</sup> an von uns vorbereiteten Präparaten eine gründliche Untersuchung erfahren. Hier sollen die den Chemiker interessierenden Probleme in erster Linie behandelt werden.

### Konstitution und Phosphoreszenz.

In den früheren Mitteilungen war berichtet worden, daß die zwischen den Grenzfällen  $B(OH)_3$  und  $B_2O_3$  liegenden Entwässerungsstadien der Borsäure das beste Grundmaterial für die zu intensivem Nachleuchten erregbaren organischen Verbindungen ergeben. Wir haben nun weiter gefunden, daß in gewissen Fällen auch Ortho-borsäure selbst, sowie völlig wasserfreies Bortrioxyd zu im ersten Falle allerdings stark abgeschwächten, aber wohl charakterisierten *Organophosphoren* geeignete Grundlagen darstellen. Doch haben wir für diese Grenzfälle nur relativ wenige, bestimmten Bedingungen genügende Verbindungen als brauchbar befunden. Derartige Phosphore mit  $B(OH)_3$  lassen sich in überraschend einfacher Weise durch Krystallisieren von Borsäure aus Wasser und auch aus organischen Lösungsmitteln, in denen neben Borsäure die aktivierende organische Substanz gelöst ist, herstellen. Bei dieser Präparation zeigen die zugesetzten Körper verschiedenes Verhalten, aus dem wertvolle Schlüsse auf die Bedingungen des Phosphoreszenz-Effektes gezogen werden können.

Für die Präparation aus Wasser eignet sich z. B. Terephthalsäure gut als aktivierender Zusatz. Aus heiß gesättigten Lösungen dieser Verbindung in Wasser krystallisiert nach Zugabe von Borsäure eine blau phosphoreszierende Borsäure aus. Die Helligkeit des Nachleuchtens (z. B. nach Erregung mit der Bogenlampe) zeigt nur geringen Unterschied bei schnellem oder langsamem Auskrystallisieren. Wenn solche Lösungen im Laufe von 5 Stdn. vom Sieden bis zur Zimmertemperatur allmählich abgekühlt werden, so daß die Borsäure in den charakteristischen großen Schuppen erhalten wird, ist das Produkt nur wenig lichtschwächer als ein andres, das durch Abkühlen der siedenden Lösung mittels Eiswassers in sehr kleinen Borsäure-Krystallen gewonnen wird. Anders dagegen verhält sich z. B.  $\beta$ -Resorcylsäure. Hier resultieren bei schneller Abkühlung relativ sehr helle Phosphore, während bei langsamem Auskrystallisieren völlig inaktive Borsäure erhalten wird.

In reinem Aceton lösen sich in der Wärme geringe Mengen von Borsäure, die nach dem Erkalten zum großen Teil als kleine Körnchen wieder ausfallen, deren Gestalt auch unter dem Mikroskop nicht erkennbar wird. Das ausgefallene Produkt ist

<sup>1)</sup> E. Tiede, B. 53, 2214 [1920]; E. Tiede und P. Wulff, B. 55, 588 [1922].

<sup>2)</sup> R. Tomaschek, Ann. d. Phys. [4] 67, 618–648 [1922]. Auch an dieser Stelle sei Hrn. Dr. Tomaschek und besonders Hrn. Geh. Rat Lenard, der die Untersuchung im Radiologischen Institut in Heidelberg in jeder Weise förderte, bestens gedankt!

nach der Analyse immer  $B(OH)_3$ . Gibt man zu solchen Lösungen Phthalsäureanhydrid, so fallen phosphoreszierende Borsäure-Präparate aus, deren Intensität weitgehend nach den näheren Krystallisations-Bedingungen wechselt. Alle diese Präparate sind völlig luftbeständig im Gegensatz zu den durch Entwässerung gewonnenen, die allmählich durch Feuchtigkeitsaufnahme zerstört werden<sup>3)</sup>.

Schon in der ersten Mitteilung wurde auf die Bedeutung hingewiesen, die der bei der Abkühlung durch starke Kontraktion der Borsäure-Schmelzen auf die eingebetteten organischen Verbindungen ausgeübte Zwang für das Phosphoreszenz-Phänomen hat. Für die eben beschriebenen Erscheinungen wird eine Erweiterung dieser Anschauung in dem Sinne nahegelegt, daß die bei der Krystallisation der organischen Verbindungen gebildeten Keime von der Borsäure als Krystallisationskerne benutzt und so von ihr umschlossen werden, daß die im Krystallgitter wirkenden Kräfte den angenommenen Zwangszustand für das organische Molekül bewirken. Inwieweit diese natürlich zunächst rein hypothetischen Anschauungen weiterer experimenteller Prüfung und möglicher Übertragung auf andere bekannte anorganische Phosphoreszenz-Erscheinungen zugänglich sind, soll hier nicht erörtert werden. Folgendes sei noch hervorgehoben: Aus dem noch näher zu erläuternden, sehr weitgehenden Parallelismus zwischen den Borsäure-Phosphoren und den Phosphoreszenz-Effekten, die v. Kowalski an organischen Verbindungen beobachtet hat, welche in stark unterkühltem, gefrorenem Alkohol eingelagert sind, ist zu folgern, daß die in den Borsäure-Schmelzen offenbar auftretenden Druckkräfte günstige Bedingungen für den Phosphoreszenz-Effekt schaffen, so daß man bei den durch Auskrystallisieren gewonnenen Phosphoren die auf dem oben diskutierten Wege gegebene Zwangseinlagerung auch hier verantwortlich machen kann. Eine Begünstigung des Einschlusses ist zu erwarten von der sicher auch in der krystallisierten Borsäure noch vorhandenen Affinität, schwache Valenzkräfte andrer Moleküle an sich zu fesseln, die sich in geschmolzener Borsäure durch die bekannte Lösungsfähigkeit für die heterogensten chemischen Körper äußert, und für die gerade Kohlenstoff-Verbindungen besonders geeignet erscheinen. Dies ist schon aus dem Umstand zu schließen, daß gewöhnliche Borsäure durch beliebig oft wiederholtes Umkrystallisieren nicht von ihnen zu befreien ist, ein Umstand, dem ja die Entdeckung der Borsäure-Phosphore zu verdanken ist.

Den andern Grenzfall, Phosphore mit wasserfreiem Bortrioxyd als Grundmaterial, haben wir dadurch erreicht, daß wir mit den organischen Verbindungen versetzte wasserhaltige Borsäure in der Trockenpistole über  $P_2O_5$  bei 200° erschöpfend trockneten. Hier resultiert je nach den angewandten Borsäuremengen in 2—4 Stdn. eine wasserfreie Borsäure, was durch die Analyse, wie aus dem Verhalten bewiesen wird. Die Schnelligkeit, mit der man hierbei die Temperatur steigern darf, hängt von der Menge der zu entwässernden Borsäure ab; bei 3 g genügt etwa 1 Stde. am Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Wird die Temperatur zu rasch gesteigert, so entweicht das Wasser nicht schnell genug, und die Borsäure schmilzt. Das bei richtiger Versuchsführung resultierende Bortrioxyd ist eine schneeweiße,

<sup>3)</sup> Hier mögen diese Beispiele genügen, um den wichtigen Einfluß der Keimbildung und des Wachstums zu beleuchten. Für alle Einzelheiten und weitere Belege sei auf die Dissertation von Alfred Ragoß, Über Borsäure-Phosphore (ungedruckt), Berlin 1922, hingewiesen.

schwach gesinterte Masse, die sich im Gegensatz zu dem aus der Schmelze gewonnenen, steinharten Material sehr leicht pulvern läßt. Ganz unabhängig von der Präparation des Phosphors zeigt unser Anhydrid eine sehr bemerkenswerte, der lockeren Verteilung zu dankende Reaktionsfähigkeit, die ohne Zweifel bestimmten Borsäure-Umsetzungen nutzbar gemacht werden kann<sup>4)</sup>. Beim Befeuchten erwärmt sich ein solches Produkt unter Zischen, dem Phosphorpentoxyd vergleichbar.

Mit Terephthalsäure- und Naphthalsäure-anhydrid bekommt man nach diesem Verfahren ganz gut leuchtende Präparate, allerdings nicht in der vollen Intensität, der nach dem Schmelzverfahren dargestellten, wo der nach unserer Anschauung notwendige Zwangszustand in ganz anderer Weise sich als bei der schwachen Sinterung ausbilden kann.

Anschließend sei hier noch ein sehr einfaches Verfahren zur Herstellung phosphoreszierender Stoffe beschrieben, das darin besteht, daß man beliebige saugfähige Körper, wie Papier, Wolle, Seide, Asbest u. dgl. in eine wäßrige, gesättigte Borsäure-Lösung taucht, die den organischen Körper mitgelöst enthält. Nach geeigneter Trocknung, z. B. schon an der Luft bei etwa 70°, erhält man gut phosphoreszierende Materialien<sup>5)</sup>.

Wir wenden uns nun zur Besprechung der andern Komponente, den organischen Verbindungen, der Frage nach den Beziehungen zwischen ihrer Konstitution und Phosphoreszenz-Fähigkeit in Borsäure zu.

Schon in der ersten Mitteilung war hervorgehoben, daß nur aromatische und heterocyclische Verbindungen definierte Borsäure-Phosphore ergeben, was wir jetzt an einem sehr großen Versuchsmaterial bestätigen konnten. Dann haben wir besonders die wichtige Frage geprüft, ob der ursprünglich in Borsäure eingebettete organische Stoff unverändert zur Phosphoreszenz erweckt wird, oder, ob primär organische Borsäure-Verbindungen beim Einlagerungsvorgang entstehen, und diese dann für sich allein, oder nur in Borsäure eingezwängt, Phosphoreszenz-Fähigkeit zeigen.

Zur Charakterisierung der allgemein benutzten Arbeitsmethoden sei kurz Folgendes hervorgehoben: Wegen der außerordentlich großen Empfindlichkeit der Borsäure-Schmelzen gegen organische Verunreinigungen, die in gewissen Fällen schon in den homöopathischen Konzentrationen von 1:10 000 das Optimum der Wirkung haben, muß mit peinlichster Sauberkeit gearbeitet werden.

Wenn z. B. mit dem so leicht sublimierenden Phthalsäure-anhydrid reinste Borsäure von uns präpariert worden war, so war es an diesem Tage in unserm Arbeitsaal nicht möglich, vollkommen phosphoreszenzfreie Borsäure-Schmelzen zu erhalten. Die geringe Zeit, die notwendig war, um Wasser auf die durch langes Schmelzen im elektrischen Ofen ganz rein hergestellte Borsäure zu geben, genügte, diese durch die in der Luft schwebenden Phthalsäure-anhydrid-Stäubchen so weit zu infizieren, daß nach dem Wiederentwässern zwar schwach, aber doch deutlich blau phosphoreszierende Produkte entstanden waren. Daher wird auch durch unreine organische Substanzen der Leuchteffekt stark beeinflußt, besonders färbende Beimengungen schwächen ihn stark ab. Ihrer Reinigung mußte die gleiche Sorgfalt wie auch der Gefäßfrage und den Heizvorrichtungen gewidmet werden. Die Borsäure selbst wurde durch vielfach wiederholtes Umkrystallisieren, darauf anschließendes

<sup>4)</sup> Wir beabsichtigen, z. B. die Eignung solcher Präparate zur Gewinnung von elementarem Bor zu prüfen.

<sup>5)</sup> Geeignete Präparate, auch fertige Phosphore, können von der de Haën A.-G., Hannover/Seelze, bezogen werden.

24-stündiges Kochen mit Salpetersäure am Rückflußkühler und mehrstündiges Schmelzen im elektrischen Ofen zur Präparation der Phosphore vorbereitet. Bei der Präparation selbst wurden die festen organischen Verbindungen mit Borsäure in verschiedenen Mengenverhältnissen verrieben und dann geschmolzen. Daneben wurde meist noch eine gleiche Mischung bei 100° in der Trockenpistole im Vakuum über  $P_2O_5$  weitgehend entwässert und die erhaltenen Effekte verglichen. Bei Einlagerung von flüssigen Substanzen wurde die Borsäure leicht geschmolzen und dann der Zusatz mit einem Spatel eingerührt.

Die angegebenen Konzentrationen bedeuten immer die Verhältnisse vor der Entwässerung. Im fertigen Phosphor dürften hierin immer einige Verschiebungen auftreten, welche bei den an sich so geringen Mengen an notwendiger organischer Substanz schwer zu berechnen sein dürften, da bei der Entwässerung mit dem Wasserdampf Borsäure und etwaige sehr leicht flüchtige Körper entweichen. Bei stark aktivierenden Verbindungen wird die maximale Helligkeit des Nachleuchtens schon bei den sehr geringen Konzentrationen 1:10000 bis 1:1000 erreicht, weniger wirksame Substanzen erreichten das Optimum erst bei 1:100. Die so erhaltenen Präparate wurden nach Belichtung vor der Quecksilberdampf-Lampe oder vor Eisenkohlen-Bogenlicht miteinander verglichen und in einer willkürlichen Skala festgelegt, wobei Intensität 1 sehr schwach, 2 mittel, 3 stark und 4 sehr stark bedeutet. Die Abklingungsdauer variierte im allgemeinen wenig und betrug  $\frac{1}{2}$ —2 Min. Der stärkste Abfall vollzieht sich in den ersten 30 Sek. Die Tabelle gibt eine Übersicht der großen Zahl systematischer Versuche.

Tabelle.

Nr.	Name	Farbe	Intensität	Bemerkungen
A. Kohlenwasserstoffe.				
1.	Benzol . . . . .	—	—	Läßt sich des niedrigen Siedepunktes wegen nicht einlagern.
2.	Naphthalin . . . . .	matt grün	2	Des niedrigen Siedepunktes wegen schwer herzustellen.
3.	Anthracen . . . . .	—	—	Das techn. Produkt zeigt langdauernde, blaue Phosphoreszenz, das gereinigte fast garnichts.
4.	Phenanthren . . . . .	grün	3	
5.	Naphthanthracen . . . . .	rot	2	Das Rot klingt schnell ab, ein Restleuchten bleibt länger.
6.	Fluoren . . . . .	grünlich-blau	3	
7.	Diphenyl . . . . .	grünlich-blau	2—3	
8.	Acenaphthen . . . . .	grünlich-gelb	2	Klingt schnell ab.
9.	Tetrahydro-naphthalin . . . . .	gelblich-grün	1—2	
10.	$\alpha$ -Methyl-naphthalin . . . . .	gelblich-grün	3	
11.	Cymol . . . . .	blau	1—2	
B. Phenole und Chinone				
1.	Phenol . . . . .	grünlich-blau	1	
2.	Kresol . . . . .	grün-blau	1—2	
3.	Hydrochinon . . . . .	blau	3	
4.	Resorcin . . . . .	grünlich-blau	2—3	Die rötlich verfärbte Schmelze zeigt eine gewisse Zersetzung an.
5.	Brenzcatechin . . . . .	grünlich-blau	2—3	Schmelze grünlich.
6.	Pyrogallol . . . . .	grün-blau	1—2	
7.	Hydrochinon-monomethyl-äther . . . . .	blau.	2	

Nr.	Name	Farbe	Inten- sität	Bemerkungen	
8.	Hydrochinon-dimethyl- äther . . . . .	blau	2	Nur bei 1:1000; bei 1:100 nicht. Bei höheren Konzentrationen ge- färbte, nichtleuchtend Präparate.	
9.	$\alpha$ -Naphthol . . . . .	grün	2—3		
10.	$\beta$ -Naphthol . . . . .	grün	2—3		
11.	Chinon . . . . .	—	—		
12.	$\alpha$ -Naphthochinon . . . . .	grün	2—3		
13.	Phenanthrenchinon . . . . .	grün	3		
14.	Fluorenon . . . . .	grün-blau	2—3		
15.	Benzil . . . . .	blau	1—2	C. Amine.	
16.	Benzoin . . . . .	blau	1—2		
1.	Anilin . . . . .	blau	2—3		} Die Schmelze zeigt beginnende Zersetzung.
2.	N-Dimethyl-anilin . . . . .	blau	2—3		
3.	$\alpha$ -Naphthylamin . . . . .	grün	2—3		
4.	$\beta$ -Naphthylamin . . . . .	grün	2—3		
D. Carbonsäuren.					
1.	Benzoesäure . . . . .	blau	3	} Unterscheiden sich nur wenig, ansteigende Intensität von Nr. 3 zu 5 und ebenso steigende Dauer des Nachleuchtens.	
2.	Benzoesäure-äthylester . . . . .	satt blau	2—3		
3.	Phthalsäure-anhydrid . . . . .	blau	4		
4.	Isophthalsäure . . . . .	blau	4		
5.	Terephthalsäure . . . . .	blau	4		
6.	Hemimellitsäure . . . . .	blau	3	Zeigt stark blaue Fluoreszenz.	
7.	$\alpha$ -Naphthoesäure . . . . .	gelb-grün	2		
8.	$\beta$ -Naphthoesäure . . . . .	gelb-grün	3	Schnell abklingend.	
9.	Naphthalsäure-anhydrid . . . . .	gelb	4		
10.	Zimtsäure . . . . .	grünlich	1—2		
11.	Hydrozimtsäure . . . . .	blau	2	Gut auch durch Tageslicht erregt. Schnell abklingend.	
12.	Homophthalsäure . . . . .	blau	4		
13.	Phthalonsäure . . . . .	blau	4		
14.	Salicylsäure . . . . .	blau	4		
15.	p-Oxy-benzoesäure . . . . .	blau	4		
16.	$\beta$ -Resorcylsäure . . . . .	blau	4		
17.	$\alpha$ -Oxy-naphthoesäure . . . . .	grün	4		
18.	$\beta$ -Oxy-naphthoesäure . . . . .	gelb-grün	2		
19.	Anthranilsäure . . . . .	blau	2		
20.	Diphensäure . . . . .	blau	4		
21.	o-Toluylsäure . . . . .	blau	4		
22.	m- " . . . . .	blau	4		
23.	p- " . . . . .	blau	4		
E. Sulfonsäuren.					
1.	Benzol-sulfonsäure . . . . .	blau	1		
2.	$\alpha$ -Naphthalin-sulfonsäure . . . . .	grün	2		
3.	m-Benzol-disulfonsäure . . . . .	blau	1—2		
4.	p-Toluyl-sulfonsäure . . . . .	blau	1—2		
5.	m-Sulfobenzoesäure . . . . .	blau	4		
6.	p-Sulfanilsäure . . . . .	blau grün	1		
7.	$\alpha$ -Naphthol-disulfonsäure . . . . .	grün-gelb-	3		
F. Chlor-Derivate.					

Die untersuchten Chlor-Derivate:  $\alpha$ -Chlor-naphthalin, m-Chlor-benzoesäure, Dichlor-3,6-phthalsäure zeigen sämtlich denselben Effekt. Sie geben, in Borsäure eingelagert, Phosphore in der Farbe der Körper, von denen sie sich ableiten, nur klingen sie alle sehr schnell ab (in etwa  $\frac{1}{4}$  Sekunde).

### G. Brom- und Jod-Derivate.

An keiner der untersuchten Substanzen wurde eine definierte Phosphoreszenz gefunden.

### H. Nitro-Derivate.

Nitro-Derivate geben keine Phosphore. Beim Nitro-naphthalin zeigte die nähere optische Untersuchung, daß die trotz 12-maligen Umkrystallisierens noch wachzunehmende Phosphoreszenz von Naphthalin herrührte.

### I. Farbstoffe.

Eine große Anzahl von Farbstoffen wurde untersucht. Sie ergaben meist sehr schwache Phosphore und auch nur in geringen Konzentrationen. Im allgemeinen hindert Farbigeit infolge der Absorptionsgebiete die Phosphoreszenz. Aus der früheren Mitteilung ist die hervorragende Ausnahmestellung von Na-Fluorescein, das einen intensiven auch durch Tageslicht gut erregbaren Phosphor gibt, bekannt. Hydrochinon-phthalein färbt die Borsäure-Schmelzen sehr schön carminrot ohne Phosphoreszenz.

### K. Andere Verbindungen.

Schon aus der ersten Veröffentlichung war die Phosphoreszenz-Fähigkeit auch von Heterocyclen bekannt. Zum Vergleich mit der stark aktivierenden Phthalsäure wurde Chinolinsäure untersucht; sie zeigt einen viel schwächeren Effekt. Von aliphatischen Verbindungen zeigte keine der untersuchten definierte Phosphoreszenz, so auch nicht Bernsteinsäure und Maleinsäure, die wegen ihrer chemischen Analogien zur Phthalsäure besonders geprüft wurden. Negativ verliefen auch Versuche an völlig hydrierten cyclischen Verbindungen. Bei längerem Erhitzen in der Borsäure-Schmelze und Anwendung höherer Temperaturen zeigten die aliphatischen Körper schwach grünliche Phosphoreszenz.

Zusammenfassend wäre zu sagen: Aliphatische Substanzen zeigen in Borsäure erst einen Phosphoreszenz-Effekt, wenn die Schmelze nach längerem Erhitzen verfärbt, also Anzeichen von Zersetzung vorliegen, dagegen aromatische als solche, wie besonders auch die spektrale optische Untersuchung beweist. Das Vorhandensein eines Benzolkernes oder eines Systems kondensierter Kerne ist notwendig; Heterocyclen schließen sich an. Die Farbe des ausgesandten Lichtes (unzerlegt betrachtet) hängt fast nur von dem vorliegenden Kernsystem ab; Anellierung von Kernen verschiebt nach dem Roten, so bilden Benzol-Derivate blau leuchtende, Naphthalin und Abkömmlinge grün bis gelb, Phenanthren gelb-grün, Naphthantracen rot leuchtende Phosphore, wobei allgemein die langwelligste Strahlung am schnellsten abklingt. Die Substituenten beeinflussen die Farbe der Emission wenig, dagegen die Helligkeit stark. Zwei nebeneinander vorhandenen Substituenten entfalten ihre größte Wirkung sowohl in bezug auf Helligkeit als Dauer des Leuchtens in *p*-, die geringste in *o*-Stellung. Gesättigte Seitenketten, Hydroxyle, Sulfonsäure-Gruppen wirken schwach aktivierend, die Amino-Gruppe wird durch Salzbildung indifferent, durch Carboxyl wird die Helligkeit stark gesteigert, noch mehr beim Eintritt eines zweiten oder auch einer der schwächer aktivierenden Gruppen daneben. Gefärbte Substanzen emittieren nur selten. Chlor-substituierte Körper leuchten in der Farbe der Grundsubstanz mit außerordentlich verkürzter Abklingungszeit. Brom-, Jod- und die Nitro-Gruppen vernichten die Phosphoreszenz.

Anschließend wurde die Frage geprüft, in welchem Zustand der in Borsäure phosphoreszenz-fähig eingelagerte organische Körper vorliegt. Es sei vorweggenommen, daß besonders durch die physikalische Analyse der

Phosphoreszenz-Erscheinung unzweifelhaft bewiesen werden konnte, daß, in starker Analogie zu den bekannten anorganischen Lumineszenz-Erscheinungen bei den Erdkalisulfid-Phosphoren, das ursprünglich eingebettete organische Molekül unverändert als Träger des Lichteffektes anzusprechen ist, wobei die Borsäure die notwendigen physikalischen Voraussetzungen schafft. Aber auch auf chemischem Wege haben wir hierfür wertvolle Feststellungen machen können. Schon die Tatsache, daß die Phosphore aus den heterogensten organischen Molekülen zu erhalten sind, machte es wahrscheinlich, daß ein Leuchten als Begleiterscheinung einer chemischen Reaktion (Chemilumineszenz) nicht in Frage kommt. Es müßte gerade angenommen werden, daß die Borsäure unter Abspaltung von Wasser in direkte Bindung mit dem Kern tritt. Derartige Stoffe sind bekannt (Phenylborsäuren); wenn sie sich im belichteten Phosphor bilden, müßten sie eine Veränderung seines Absorptionsspektrums geben; eine solche Erscheinung konnte nicht aufgefunden werden. Noch unwahrscheinlicher wird eine solche Annahme dadurch, daß die organischen Körper in gefrorenem Alkohol unter  $-160^{\circ}$  Phosphore<sup>6)</sup> ergaben, deren Emissionsspektrum dem der Borsäure-Phosphore nahe gleichkommt. Eine Bildung gleichartiger Verbindungen in den beiden Medien kann nicht angenommen werden, zumal auch die Reaktionsfähigkeit bei der sehr tiefen Temperatur stark herabgesetzt sein müßte. Auch aus dem Verlauf der Abklingungskurve, erhalten durch Messung der emittierten Lichtsummen, beweist R. Tomaschek<sup>7)</sup>, daß die Phosphoreszenz der Borsäure-Phosphore keine Begleiterscheinung eines chemischen Prozesses ist.

Bei der Prüfung der aus der Literatur bekannten vielleicht hier in Frage kommenden Borsäure-Verbindungen mit organischen Körpern bedienten wir uns der Erfahrungen von Michaelis<sup>8)</sup>, Pictet und Geleznoff<sup>9)</sup>, Dimroth und Faust<sup>10)</sup>.

Bei Anwendung von Phenolen wäre ja sehr wohl eine Veresterung beim Entwässern denkbar; daher wurden derartige Verbindungen hergestellt. Triphenylborat, erhalten durch Zusammenschmelzen von Borsäure-essigsäure-anhydrid mit der äquivalenten Menge Phenol und Abdestillieren der Essigsäure kann sehr gut durch Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe gereinigt werden. Es geht als Öl über, das in der Vorlage schnell zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrt. Diese zeigt keinerlei Phosphoreszenz. Auffallend ist die große Wasserempfindlichkeit dieser Verbindung, durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft tritt nach wenigen Minuten Spaltung unter Verflüssigung des Phenols ein. Da aber auch Phenol in der Borsäure-Schmelze nur schwache Phosphoreszenz ergibt, kann dieser Verbindung keine entscheidende Bedeutung zukommen.

Die aus den Naphtholen nach dem gleichen Verfahren (Pictet) entstehenden Borate lassen sich durch Umkrystallisieren reinigen. Bei der — der Wasserempfindlichkeit auch dieser Verbindungen wegen notwendigen — vorsichtigen Arbeitsweise gelang es uns, das Tri- $\beta$ -naphthyl-

<sup>6)</sup> v. Kowalski, C. r. 145, 1270 [1907], 148, 280 [1909], 151, 810, 943 [1910], 152, 83 [1911]; Phys. Z. 12, 956 [1911], 15, 322 [1914].

<sup>7)</sup> l. c., S. 646.

<sup>8)</sup> B. 11, 1108 [1878], 15, 180 [1882], 22, 241 [1889], 27, 245 [1894]; A. 215, 28 [1901]; vergl. E. Krause und R. Nitsche, B. 55, 1261 [1922].

<sup>9)</sup> B. 36, 2219 [1903].

<sup>10)</sup> B. 54, 3020 [1921].

borat aus absolut trockenem, mehrmals mit Natrium behandelten Benzol rein, unzersezt zu gewinnen. Sehr interessant und instruktiv sind die an dieser Verbindung von uns beobachteten Erscheinungen.

Das umkrystallisierte, unter Benzol befindliche Produkt zeigt nach starker Belichtung mit der Quecksilberlampe keine Spur von Phosphoreszenz. Wird es an die Luft gebracht, so tritt wenige Sekunden nach dem Verdunsten des Benzols schwache Phosphoreszenz auf, wobei durch Anhauchen der Vorgang beschleunigt werden kann. Durch Zugabe einiger Tropfen Wasser zu dem in Benzol suspendierten Körper gelang es, starke Phosphoreszenz-Effekte zu erzielen, wenn die in einem Quarz-Kolben befindliche Suspension vor der Quecksilberlampe erregt worden war.

Aus den außer den eben beschriebenen, noch an mehreren anderen organischen Borsäure-Verbindungen angestellten Belichtungsversuchen geht klar hervor, daß sie selbst nicht phosphoreszenz-fähig sind. Vielmehr tritt die Erscheinung erst auf, wenn freie Borsäure vorhanden ist. Ob im obigen Versuch das in der freien Borsäure natürlich noch vorhandene Borat oder das Naphthol aktiv ist, kann so nicht entschieden werden. Doch ergibt sich aus den Tatsachen, daß einerseits diese Borate, ebenso, wie die gemischten Säure-anhydride so wasserempfindlich sind, andererseits Phosphore durch Krystallisation aus heißem Wasser hergestellt werden können, der zwingende Schluß, daß es nicht die Verbindungen sind, die als aktivierend in der Borsäure wirken.

### Physikalische Untersuchungen.

Im Hinblick auf die ausführlichen Versuche von R. Tomaschek<sup>11)</sup> beschränken wir uns hier auf wenige ergänzende Bemerkungen, obwohl wir etwa 300 vergleichende photographische Aufnahmen der Absorptionen in Alkohol und Borsäure der verschiedensten organischen Verbindungen aufgenommen haben, ferner für alle untersuchten Phosphore die Lage der im Quarz-Spektrographen spektral zerlegten erregenden Wellenlängen ermittelt haben und die Emissionen unserer neuen Phosphore festgelegt und mit denen der Kowalskischen Alkohol-Präparate genau verglichen haben. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe dreier — nur nach der Beobachtung gezeichneter, nicht auf spektral-photometrischen Messungen beruhender — Diagramme zur Veranschaulichung der typischen Verhältnisse und verweisen im übrigen auf die ganz ausführliche Darstellung in der Dissertation von A. Ragoß.

Wie schon erwähnt, konnte die auf chemischem Wege gewonnene Auffassung, daß in den Borsäure-Präparaten die freien organischen, ursprünglich eingebetteten Moleküle Träger des Phosphoreszenz-Effektes sind, durch die physikalischen Beobachtungen endgültig bewahrt werden. Das Absorptionsspektrum organischer Verbindungen in Borsäure stimmt mit dem in Alkohol überein. Einzig die Absorptionsspektren von Carbonsäuren zeigen gegen die entsprechenden in Alkohol eine geringfügige Verschiebung von etwa  $30\mu$  nach Rot (vergl. Fig. 1) hin, ohne daß die Form der Absorption irgendwie geändert wäre. Hantzsch nimmt für so geringe Verschiebungen keine ausgesprochenen Verbindungen an, sondern lediglich eine lockere Vereinigung durch Bildung von Assoziationsprodukten u. dergl.<sup>12)</sup>.

<sup>11)</sup> l. c.

<sup>12)</sup> B. 50, 1413 [1917].

Demgemäß zeigen auch die Emissions-Spektren von Carbonsäuren in Alkohol und in Borsäure bei  $-170^{\circ}$  keinen deutlichen Unterschied. Überhaupt erweisen sich die Phosphoreszenz-Spektren als durchaus gleich, mag Borsäure oder Alkohol von  $-170^{\circ}$  als Einbettungsmedium benutzt werden, ebenfalls ein Beweis dafür, daß die phosphoreszenz-fähigen organischen Moleküle nicht als Borsäure-Verbindung vorliegen. Besonders evident wird der Beweis dadurch, daß das Phosphoreszenz-Spektrum von Naphthalin an seine Fluoreszenz in alkoholischer Lösung angeschlossen werden kann, worauf später noch zurückzukommen sein wird. Die Phosphore werden nur von solchem Licht erregt, das in die bekannten Absorptionsgebiete fällt, nur in ganz vereinzelten Fällen wurde eine Ausnahme durch die Beteiligung von Spuren von Zersetzungsprodukten beobachtet. Hierbei wurden die Borsäure-Schmelzen in sehr bequemer Weise direkt vor dem Spalt des Spektrographen befestigt, da man durch vorsichtiges Schmelzen leicht annähernd planparallele Plättchen ohne Einschlüsse von Luftblasen herstellen kann.

Die Erregungsverteilung fällt, wie erwähnt, bei den Borsäure-Phosphoren mit den Absorptionsgebieten zusammen; allgemein zeigt sich, daß ein Gebiet maximaler Erregungsfähigkeit am langwelligsten Ende von Absorptionsbanden, oder bei Absorption in schmalen Banden bei den kleinsten Frequenzen einer zusammenhängenden Gruppe liegt.

Die Emissions-Spektren der untersuchten Borsäure-Phosphore und einiger Alkohol-Phosphore wurden mit Benutzung eines Phosphoroskops subjektiv aufgenommen. Die Emissionen der Kohlenwasserstoffe in Borsäure besitzen auf einem schwachen kontinuierlichen Grund eine Reihe schmaler Banden. Bei Derivaten treten die Banden zurück, sie können schließlich, besonders bei den Carbonsäuren, nicht mehr zu erkennen sein, so daß das Spektrum jetzt kontinuierlich erscheint. Die drei Diagramme mögen diese Verhältnisse veranschaulichen.

Sollten Messungen der Phosphoreszenz bei sehr tiefen Temperaturen angestellt werden, so erwies sich die auf dem gekühlten Phosphor niederschlagende Eisschicht als sehr hinderlich und konnte schließlich jede Beobachtung vereiteln. Darum wurde folgende Vorrichtung konstruiert:

Ein zylindrischer Aluminium-Block war oben durch eine unter  $45^{\circ}$  gegen die Grundfläche geneigte Ebene abgeschrägt und darauf mit einer Mulde zur Aufnahme des Phosphors versehen. Der Block trug eine enge Bohrung für ein Thermometer und in der Mitte eine weitere, in deren Gewinde ein langes Messingrohr eingesetzt wurde. Der Block konnte von einem Glasmantel geeigneter Form umgeben werden, der auf eine Glasplatte aufgeschliffen war. Die Abdichtung am Rohr geschah mit einem weiten Gummischlauch. Zur Belichtung und Beobachtung des Präparates diente ein kurzer, breiter Tubus am Glasgefäß gegenüber der Mulde, der mit einer aufgekitteten planparallelen Quarzplatte verschlossen war. Seitlich davon besaß der Glasmantel ein angesetztes Rohr mit Hahn und ein zur Aufnahme von  $P_2O_5$  dienendes Gefäß. Zur Untersuchung wurde leicht evakuiert, und dann in das Messingrohr die Kältemischung in das Innere des Aluminium-Blockes eingefüllt. Mit Äther-Kohlensäure wurden  $-67^{\circ}$ , mit flüssiger Luft bis  $-170^{\circ}$  erzielt.

Für Messungen bei höheren Temperaturen diente ein ähnlicher Aluminium-Block, dessen größere Bohrung ein elektrisches Heizelement aufnahm. Einige vergleichende Messungen bei  $-180^{\circ}$  wurden auch in der Weise gemacht, daß die Substanz in eine vor der Lampe geblasene Quarzampulle mit annähernd planparallelen Wänden gefüllt wurde und dann, in flüssiger Luft gekühlt, möglichst schnell belichtet und beobachtet wurde.

Fig. 1. Salicylsäure.

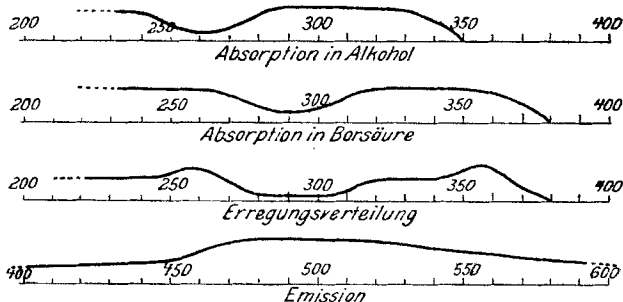
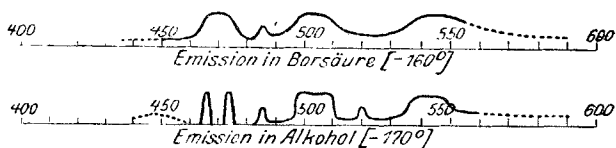
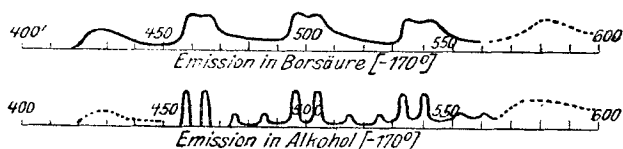


Fig. 2.

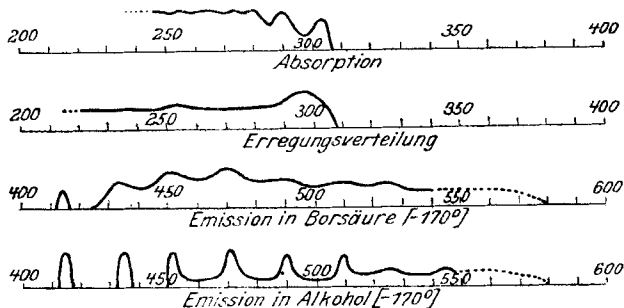


Naphthalin.



Phenanthren.

Fig. 3. Fluoren.



Auch bei  $-170^{\circ}$  treten die Banden nur wenig schärfer hervor. Bei Erhöhung der Temperatur über Zimmertemperatur nimmt die Dauer der Phosphoreszenz allmählich ab, sie verschwindet mit dem Erweichen der Borsäure, also der Lockerung des Zwangszustandes, mit dem Wassergehalt der Borsäure in gewissen Temperaturgrenzen variabel. Eine Farbänderung der Emission mit der Temperatur wurde bei zwei Phosphoren (Uranin und  $\alpha$ -Oxy-naphthoesäure) festgestellt. Eine genaue physikalische Untersuchung dieser in mancher Beziehung auffälligen Erscheinung steht noch aus.

Ein gemeinsames Kennzeichen der Alkohol- und der Borsäure-Phosphore ist die starke Kontraktion der Einbettungsmedien beim Erstarren. Durch Annäherung der elektrischen Felder im Molekül dürfte so die im Sinne der Lenardschen Theorie erforderliche leichte Abspaltbarkeit der Elektronen ermöglicht werden. Eine ausführliche Diskussion über die aus dem physikalischen Verhalten sich ergebenden Beziehungen zwischen den Sulfid-Phosphoren und unseren Borsäure-Präparaten findet sich in der Tomaschekschen Arbeit<sup>13)</sup>. Hier sei nur noch betont, daß bei den Borsäure-Phosphoren eine Aufspeicherung der Energie bei tiefen Temperaturen nicht gelingt; daß sie weder durch Kathoden- noch durch Röntgen- und Radium-Strahlen erregt werden können. Wenn also, allgemein betrachtet, die Emission der Borsäure-Phosphore analog den schnell abklingenden Banden der Sulfid-Phosphore erscheint, so ergeben sich doch manche Unterschiede, die ja auch durchaus verständlich sind, da ja in dem einen Falle ein Metallatom, im anderen ein kompliziertes Molekül emittiert.

### Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Betrachtet man die Gesetzmäßigkeiten, die für die Verschiebung des Fluoreszenz-Lichtes im Zusammenhang mit der Konstitution des organischen Moleküls in zahlreichen Untersuchungen<sup>14)</sup> festgestellt worden sind, und die hier behandelte Abhängigkeit der Phosphoreszenz in Borsäure, so tritt der bei beiden Erscheinungen gleiche Einfluß der Anellierung von Benzolkernen hervor: Verschiebung nach dem roten Ende des Spektrums. Dagegen tritt der Einfluß der Substituenten, der bei der Fluoreszenz so weitgehende Verschiebungen bewirkt, in der Phosphoreszenz-Emission ganz zurück. Das wird verständlich, wenn man daran denkt, daß im ersten Falle das organische Molekül von dem es umgebenden Medium wenig beeinflusst wird, also der Einwirkung des Substituenten leicht folgen kann, daß im Zwangszustand durch die stark kontrahierte Borsäure der Substituent gegen das Volumen des Kerns zurücktritt und auf den Grad der Annäherung der Moleküle wenig Einfluß hat. Dagegen hat der Substituent großen Einfluß auf die Helligkeit des Phosphoreszenz-Lichtes, ohne daß besondere direkte Analogien zu der Fluoreszenz festzustellen wären. So fällt u. a. das Verhalten des Carboxyls heraus, das nach Kauffmann ohne Auxochrom vorhanden, die Fluoreszenz-Intensität mindert, dagegen die Phosphoreszenz außerordentlich verstärkt. Die Wechselwirkung mit der Borsäure, die durch die Verschiebung der Absorption angezeigt wird, kann das auch nicht erklären; denn auch in den Alkohol-Phosphoren von Kowalski ist der Effekt sehr lichtstark. Jedenfalls kann man von einer direkten Umwandlung der Fluoreszenz in Phosphoreszenz durch die Einlagerung in Borsäure nicht sprechen.

Zu prüfen ist noch die Frage, ob die Fluoreszenz-Strahlung und die Phosphoreszenz in Borsäure durch dasselbe schwingungsfähige Gebilde des Moleküls (die gleichen Elektronen) hervorgebracht werden. Die breiten Banden substituierteter Körper sind zu einer vergleichenden Untersuchung dieser

<sup>13)</sup> I. c., S. 625.

<sup>14)</sup> H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Konstitution, Stuttgart 1908. — H. Ley, Farbe und Konstitution, Leipzig 1911. — H. Kauffmann, Physikalische Eigenschaften und Konstitution, Stuttgart 1920, u. a.

Frage ungeeignet, die Kohlenwasserstoffe mit ihren relativ schmalen Banden lassen bessere Schlüsse zu. Offenbar ist aber in der Borsäure der Leuchtvorgang größeren Störungen ausgesetzt als in gefrorenem Alkohol, wo die innermolekularen Felder noch besser geschützt erscheinen.

Da aber nachgewiesen wurde, daß die Emissions-Spektren im übrigen in beiden Medien gleich sind, so erscheinen die besser differenzierten in Alkohol zum genauen Studium geeigneter. Die Fluorescenz-Banden des Naphthalins haben konstante Differenzen ihrer Schwingungszahlen, lassen sich also durch eine Gerade darstellen. Berechnet man die höheren Glieder der Gleichung, so bekommt man Wellenlängenwerte, die mit den beobachteten Phosphorescenz-Banden sehr gut übereinstimmen. In den Fluorescenz- und Phosphorescenz-Spektren des Naphthalins liegen somit nur verschiedene Glieder der gleichen Reihe vor; allein durch den verschiedenartigen Zustand in der Lösung und im Phosphor kommen Schwingungen anderer Ordnung zur Ausbildung. Auch die beiden Spektren des Phenanthrens weisen durchaus ähnlichen Bau auf. Auffallend ist der regelmäßige Bau des Fluoren-Phosphors (Fig. 3).

Für die zu dieser Untersuchung von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bewilligten Mittel sei auch hier gedankt.

## **91. Erich Tiede und Herbert Reinicke: Darstellung und Eigenschaften phosphoreszierender Sulfide von Natrium und Rubidium. (V. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer Luminescenz-Erscheinungen.)**

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 23. Januar 1923.)

Durch die Auffindung eines Darstellungsverfahrens für chemisch und auch physikalisch definierte Magnesiumsulfid-Phosphore mit Hilfe der Schwefelkohlenstoff-Methode<sup>1)</sup> sind nunmehr alle weißen Sulfide der Elemente der zweiten Gruppe des Periodischen Systems als Grundmassen phosphorescenz-fähiger Systeme durch das Experiment bestätigt worden. Für die weitere physikalische Durchdringung des Phosphorescenz-Problems mußte es sehr erwünscht sein, auch aus einer anderen Gruppe Sulfid-Phosphore zu vergleichenden Zwecken zur Verfügung zu haben, nachdem man die zunächst an den Sulfiden nach Lenards Vorgang gewonnenen Erfahrungen mit Vorteil auf Selenide und Oxyde — die sehr geeigneten Silicate harren noch genauerer Untersuchung — der zweiten Gruppe übertragen hat<sup>2)</sup>.

Neben den auch noch nicht untersuchten farblosen Sulfiden von Elementen der 2. bis 7. Gruppe schienen vor allem die Alkalisulfide der Untersuchung auf Phosphorescenz-Fähigkeit wert, da sie besonders nach den Arbeiten von Costeanu und Rengade<sup>3)</sup> den Bedingungen der Farblosigkeit Genüge leisten, wenn auch die große Schwierigkeit der polysulfid-freien Reindarstellung und die große Zersetzlichkeit dieser Sulfide Bedenken erwecken konnten.

<sup>1)</sup> E. Tiede und Fr. Richter, B. 55, 69 [1922].

<sup>2)</sup> W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 38, 870 [1911]. — F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63, 264 [1920].

<sup>3)</sup> C. r. 156, 791 [1913].