

Berührung mit dem Innenkegel gegen die Erregung am Flammensaum der Außenflamme feststellen zu können. Haber¹⁾ deutet das starke grüne Leuchten des Innenkegels selbst als Lumineszenzlicht, hervorgerufen durch die starke Ionisation infolge der äußerst stürmischen Verbrennungsvorgänge an der Oberfläche des Innenkegels, die ja die Brennfläche einer stehenden Explosion darstellt. Ob etwa das grüne Lumineszenzlicht, das besonders lebhaft beim Zumischen von Benzo zum ursprünglichen Gas-Luft-Gemisch auftritt, von sich aus erregend wirkt, sei dahingestellt.

Im Anschluß an diese mehr physikalischen Fragen möchten wir noch ganz kurz auf eine Arbeit von Remelé²⁾ eingehen, welcher über eigenartige, durchdringende Strahlungen berichtet, die er am nach dem Wöhlerschen Verfahren hergestellten Borstickstoff beobachtet haben will. Nach ihm sollen sowohl vom Borstickstoff an sich, als auch besonders dann, wenn er durch die Flamme erregt ist, eine Art Röntgen-Strahlen mit entsprechenden photographisch feststellbaren Effekten ausgehen. Wir haben die wenig wahrscheinlich erscheinenden Versuche unter strengster Innehaltung aller für solche Experimente gebotenen Vorsichtsmaßnahmen mit unsern hoch lumineszenzfähigen Präparaten nachgeprüft, ohne indessen die Remeléschen Beobachtungen bestätigen zu können.

Die sich aus unsern Beobachtungen an den Borstickstoff-Präparaten etwa für das Auer-Phänomen ergebenden Anregungen bilden den Gegenstand weiterer Versuche.

255. Erich Tiede: Phosphoreszenz der Borsäure.
(III. Mitteilung zur Kenntnis anorganischer
Lumineszenz-Erscheinungen.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. September 1920.)

Der in der voranstehenden Arbeit geführte Nachweis, daß die Borsäure beim leuchtenden Borstickstoff eine wesentliche Rolle spielt, gab Veranlassung, sich mit dieser selbst zu befassen. Die Untersuchung führte zu der überraschenden Auffindung einer unter gewissen Bedingungen außergewöhnlich stark phosphoreszenzfähigen wasserhaltigen Borsäure, worüber im Folgenden einige vorläufige Mitteilungen gemacht werden.

¹⁾ Thermodynamik techn. Gasreaktionen, S. 284.

²⁾ Verh. d. Phys. Ges. 10, 804 [1908] und 13, 771 [1911].

In der Literatur fanden wir nur einen Hinweis auf die Phosphoreszenzfähigkeit von gew. Orthoborsäure und von Borsäure-anhydrid bei E. Becquerel¹⁾, der diese Verbindungen in seinem Phosphoroskop prüfte und einen sehr geringen Phosphoreszenz-Effekt unter diesen Umständen, wo ja sehr viele Körper leuchten, feststellte. Zu erwähnen wäre vielleicht eine Beobachtung von Dumas²⁾, wonach wasserfreie geschmolzene Borsäure beim Abkühlen längs der sich dabei bildenden Risse im Dunkeln ein momentanes Aufblitzen zeigt, eine Art von Tribolumineszenz.

Wir beobachteten nun Folgendes: Entwässert man gew. Orthoborsäure im Dunkeln und prüft systematisch mit langsam fortschreitender Entwässerung, ob sich nach Belichtung Phosphoreszenz-Effekte feststellen lassen, so beobachtet man nach Beginn der Wasserabgabe bei etwa 70° ein merkliches Nachleuchten, das mit fortschreitender Entwässerung schnell ansteigt. Bei einem bestimmten Wassergehalt geht das Phosphoreszenz-Phänomen durch ein Maximum von außerordentlicher Lichtintensität, aber nur kurzer Dauer des Nachleuchtens. Hierbei ist die Wirkung von Bogen- und Quecksilberdampf-Licht annähernd dieselbe³⁾. Bei weiterer Entwässerung nimmt der Effekt schnell ab, und wasserfrei geschmolzene Borsäure ist durch keine Lichtquelle mehr erregbar.

Es ist für die Darstellung der hoch phosphoreszenzfähigen Borsäure gleichgültig, ob die teilweise Entwässerung an freier Luft, z. B. auf einem Platinblech über der Bunsen-Flamme, oder im Rohr im trocknen Luftstrom, oder ob sie im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Man kann längere Zeit auf etwa 300° erhitzen oder auch in kürzerer Zeit bei Dunkelrotglut zum Ziel kommen. Pulverisieren des geschmolzenen Präparates zerstört die Phosphoreszenz-Fähigkeit nicht.

Wie das Studium der einschlägigen Literatur zeigt, sind die Existenzbedingungen der aus der Orthoborsäure durch Wasserentziehung gewonnenen Meta- und Pyroborsäure noch nicht endgültig aufgeklärt. Wir möchten vorläufig das maximal phosphoreszierende Präparat keiner bestimmten Borsäure zuordnen. Der notwendige Wassergehalt ist jedenfalls gering. Es gelingt übrigens auch, von der wasserfreien geschmolzenen Borsäure her durch Aufnahme von Wasser zu dem phosphoreszenzfähigen Körper zu kommen.

Wir glauben auf Grund unserer Versuche, daß dem Wasser beim Zustandekommen des Leuchteffektes eine wesentliche Rolle zukommt. Schon vor über 100 Jahren hat Dessaignes⁴⁾ in seinen

¹⁾ La Lumière, Paris 1867, S. 383.

²⁾ A. ch. [1] 32, 335 [1826].

³⁾ Auch Tageslicht ist wirksam.

⁴⁾ Siehe Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. IV.

umfangreichen Arbeiten über Phosphoreszenz auf die Bedeutung des Wassers bei einigen phosphorenzfähigen Körpern hingewiesen. Vielleicht kann der neue starke Effekt an der Borsäure der physikalischen Forschung bei Aufklärung von molekular-strukturtheoretischen Fragen nutzbar gemacht werden. Die phosphoreszenzfähige Borsäure ist durch Flammenberührung ebenso wenig wie durch Kathoden-, Röntgen- oder Radium-Strahlen erregbar, doch hat die Tatsache, daß Borsäure unter bestimmten Bedingungen phosphoresciert, Bedeutung für die Frage, in welcher Weise die Borsäure im leuchtenden Borstickstoff¹⁾ wirksam ist. Man könnte sich, was hier zunächst rein hypothetisch angeführt ist, z. B. vorstellen, daß der reine Borstickstoff imstande ist, das Wasser im Borsäure-Molekül zu vertreten. Nur beiläufig sei darauf hingewiesen, daß Borsäure und Borate bei der Präparation der Erdalkalisulfid-Phosphore nach Lenard als Schmelzmittel benutzt werden.

Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Fr. Büscher und Hrn. cand. Peter Wulff in wirksamster Weise unterstützt. Hr. Wulff ist mit dem weiteren Ausbau unserer Beobachtungen zurzeit beschäftigt.

256. Hj. Mandal: Anomale Anilin-Salze.

(Eingegangen am 28. September 1920.)

Unter der nicht unbeträchtlichen Anzahl Verbindungen, die als »anomale Ammoniumsalze« aufgefaßt werden können, sind recht wenige, die Salze von einfachen, sauerstoff-freien Aminen sind. Die einfachen Ammoniumsalze sind von mehreren Forschern²⁾ untersucht worden; der höchste Typus ist $\text{HHal} + 7 \text{NH}_2$ (Troost, loc. cit.) dessen Existenz aber von Kendall und Davidsson (loc. cit.) bestritten wird. Der bei anderen Aminen höchste Typus ist $\text{HAc} + 2 \text{Amin}$. Dargestellt sind von Rudnew³⁾ die Salze (*sek.* $\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2$)₂, HJ, (*tert.* $\text{C}_4\text{H}_9\text{.NH}_2$)₂, HJ und $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.NH}_2)_2$, HJ; von Grimaux³⁾ ein Pyridinsalz $(\text{Py})_2\text{Br}_4$, HBr; von Schlieper⁴⁾ ein Indolsalz $[\text{C}_8\text{H}_7\text{N}]_2$.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Z. B. Raoult, C. r. **76**, 1261 [1873]; Troost, C. r. **88**, 578 [1879]; ibid. **92**, 715 [1880] und **94**, 789 [1882]; Kuriloff, Ph. Ch. **25**, 107 [1898]; Roozeboom, R. **4**, 361 [1885] und Ph. Ch. **2**, 460 [1888]; Johannis, C. r. **135**, 1106 [1902]; Kendall und Davidsson, Am. Soc. **42**, 1141 [1920]; Bradley und Alexander, Am. Soc. **34**, 15 [1912]; Foote und Hunt, Am. Soc. **42**, 69 [1920].

³⁾ Bl. [2] **38**, 124 [1882].

⁴⁾ A. **239**, 236 [1887].