

## Schluß.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die mit Platin, Palladium oder Iridium bedeckten Oberflächen bewirken die Wasserbildung aus  $O_2$  und  $H_2$  vornehmlich in der Weise, daß der aktivierte Wasserstoff den Sauerstoff reduziert bzw. der aktivierte Sauerstoff den Wasserstoff oxydiert, und zwar verläuft dieser Vorgang um so schneller, je schneller und vollständiger die anfängliche Ladung des Kontaktes umschlägt.

Saure Reaktion begünstigt hierbei die Betätigung des Wasserstoffs, neutrale oder alkalische die des Sauerstoffs. Die Vorausbeladung mit  $O_2$  bzw.  $H_2$  ist in der Weise wirksam, daß diese adsorbierten Stoffe die Aufnahmefähigkeit des Kontaktes für das zur Wasserbildung noch erforderliche andere Element erhöhen. Hydroperoxyd oder ein ihm verwandtes Peroxyd-hydrid ist dabei niemals in bemerklicher Weise zugegen.

### 71. Erich Tiede und Peter Wulff: Bortrioxyd-Hydrate als Bestandteil hochphosphorescenz-fähiger, organische Verbindungen enthaltender Systeme.

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

(Eingegangen am 13. Januar 1922; vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai 1921 von Hrn. E. Tiede.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns über die Auffindung eines starken Phosphorescenz-Effektes an teilweise entwässertes Borsäure in einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup>. Die systematische Untersuchung führte zu dem neuen Ergebnis, daß als Ursache der beobachteten Phosphorescenz organische Verunreinigungen in minimaler Konzentration festgestellt wurden. Es gelang, die nach den gewöhnlichen Reinigungsmethoden — etwa durch vielfaches Umkrystallisieren — nicht zu beseitigenden organischen Beimengungen der Borsäure durch ein besonderes Verfahren restlos zu entfernen. Die so gewonnene Borsäure ließ sich auf keine Weise, auch nicht durch teilweises oder vollständiges Entwässern, in den phosphorescenz-fähigen Zustand überführen. Diese wichtige experimentelle Feststellung führte im weiteren Verlauf zu der überraschenden Entdeckung einer neuen Klasse von hochphosphorescenz-fähigen, d. h. nach vorangegangener Belichtung gewisse Zeit intensiv nachleuchtenden Körpern, die wir in Übereinstimmung mit der in der Physik<sup>2)</sup> üblichen Bezeichnungsweise Borsäure-Phosphore nennen. Wir gelangten zu diesen Phosphoren durch systematische Einbettung bestimmter organischer Verbindungen in Ortho-borsäure und daran anschließende Entwässerung derselben

<sup>1)</sup> B. 53, 2214 [1920].

<sup>2)</sup> vergl. Lenards Erdalkali-Phosphore.

in der später beschriebenen Arbeitsweise. Wir haben bisher nach diesem Prinzip eine große Anzahl verschiedener wohl definierter Präparate herstellen können, von denen z. B. Borsäure-Phosphore folgender Körper angeführt sein mögen: Fluorescein, Uranin (= Na-Fluorescein), Phenol-phthalein, Benzoesäure, Chinon, Anilin, *N*-Dimethyl-anilin, Diphenylamin, Phenol, Hydrochinon, Naphthol, Terephthalsäure, Pyridin und Chinolin. Die Phosphore können als im allgemeinen farblose, durchsichtige Schmelzen hergestellt werden oder nach einem anderen Verfahren als schwach gesinterte, leicht zu pulvernde Präparate. Ihre Haltbarkeit an freier Luft ist dadurch begrenzt, daß die teilweise entwässerte Borsäure sich zu Ortho-borsäure hydratisiert, wodurch die Phosphoreszenz-Fähigkeit im wesentlichen zerstört wird. Bei zu weitgehender Entwässerung andrerseits verschwindet das Phosphoreszenz-Vermögen ebenfalls, einmal durch Temperaturzerstörung der organischen Verbindungen, wie durch Bildung von Borsäure-anhydrid, wobei wir es offen lassen wollen, ob hier nicht noch besondere Präparationsbedingungen zu anderen Ergebnissen führen können.

Als phosphoreszenz-erregende Lichtquellen kommen Tageslicht und künstliche Belichtung in Frage. Die Mehrzahl der bisher untersuchten Körper wird am besten durch das ultraviolette Licht der Quarzlampe erregt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind Röntgen-, Kathoden- und Radium-Strahlen wirkungslos, doch sind die Versuche hierüber noch nicht abgeschlossen. Während die Dauer des Nachleuchtens ganz allgemein nur kurz — im bisher besten Falle etwa 2 Minuten — ist, zeigen die Phosphore nach geeigneter Belichtung eine außerordentliche Anfangsintensität, die z. B. die der besten uns bekannten Erdalkali-Phosphore weit übertrifft, so daß man auch größere Räume mit dem Phosphoreszenz-Licht momentan erhellen kann. Die Farbe des Leuchtens ist bei den verschiedenen Verbindungen deutlich verschieden, doch überwiegen die blauen Farbtöne, aber wir haben auch rotgelb und grün leuchtende Phosphore dargestellt. Soviele zur ersten Charakterisierung der neuen Erscheinungen<sup>1)</sup>.

Im Zusammenhang mit vorstehenden experimentellen Ergebnissen sind aus der uns zugänglichen, besonders physikalischen, Literatur über Phosphoreszenz-Beobachtungen an organischen Verbindungen neben den Arbeiten von J. Dewar und E. Goldstein besonders die von J. v. Kowalski und die

---

<sup>1)</sup> Für alle Einzelheiten s. Dissertat. von Peter Wulff, Berlin 1921 (als Manuskript gedruckt). Mit dem Ausbau unsrer Beobachtungen ist Hr. cand. phil. A. Ragoß beschäftigt.

von E. Wiedemann und G. C. Schmidt zu nennen, sowie die von P. Borissow<sup>1)</sup>).

Wiedemann gelang es zuerst, durch Einbettung bestimmter organischer Verbindungen in Gelatine die fluoreszierenden Körper in phosphoreszenzfähigen Zustand zu bringen, Versuche, die dann von G. C. Schmidt ausgebaut wurden. Die so erzielten Phosphoreszenz-Effekte sind aber so schwach und von so kurzer Dauer, daß im wesentlichen nur die Beobachtung mit dem Phosphoroskop möglich ist. Sehr viel stärkere Wirkungen erzielte J. v. Kowalski, als er alkoholische Lösungen geringer Mengen organischer Verbindungen in Quarzgefäßen einfrieren ließ und die bis zu der Temperatur der flüssigen Luft abgekühlten, erstarrten Lösungen mit Quecksilberdampflicht bestrahlte. Die Präparate zeigten — aber nur in diesem tiefgekühlten Zustande — intensives Nachleuchten von relativ langer Dauer. Er führte auch an einigen seiner Lösungen genauere spektroskopische Messungen aus und wies auf gewisse Parallelen zu den Erdalkali-Phosphoren Lenards hin.

Bemerkenswert erscheint uns, daß ebenso, wie bei dem Wiedemannschen und dem Kowalskischen Verfahren auch bei der Herstellung der Borsäure-Phosphore sehr starke Kontraktionen der Einbettungsmedien — Gelatine, einfrierender Alkohol, sich abkühlende Borsäure-Schmelze — auftreten, die für die Erzielung der phosphoreszenzfähigen Struktur der Präparate wesentlich sein dürften. Auch bei der Präparation der Sulfid-Phosphore der zweiten Gruppe des periodischen Systems ist starke Sinterung des Schmelzkuchens (Schwinden des Magnesiumsulfid-Pulvers)<sup>2)</sup> zur Erzielung guter Effekte von Bedeutung.

Vergleichende spektroskopische Versuche zwischen den an den Kowalskischen Lösungen und den an den entsprechenden Borsäure-Phosphoren zu beobachtenden Erscheinungen sind im Gange<sup>3)</sup>. Erleichternd für die physikalische Untersuchung unserer Phosphore dürfte der Umstand sein, daß

<sup>1)</sup> J. Dewar, Chem. N. 70, 252 [1894]; E. Goldstein, Verh. d. d. phys. Ges. 14, 493 [1912]; J. v. Kowalski, C. r. 151, 943 [1910]; Phys. Ztschr. 12, 956 [1911]; 15, 322 [1914]. E. Wiedemann, Über Lumineszenz, Festschrift, Erlangen 1901; G. C. Schmidt, W. 58, 103 [1896]; Ann. d. Phys. 65, 247 [1921]. P. Borissow, *м.*, Phys. Teil 37, 249 [1906]; C. 1906, I 1315; vergl. a. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. IV, Leipzig 1908; besonders aber die Monographie von Peter Pringsheim: Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neuere Atomtheorie, Berlin 1921, bei Springer.

<sup>2)</sup> E. Tiede und Fr. Richter, B. 55, 69 [1922].

<sup>3)</sup> Hr. Ragoß ist, soweit unsere physikalischen Hilfsmittel ausreichen, mit solchen Versuchen beschäftigt. — Durch das lebenswürdige Interesse des Hrn. Geheimrat Lenard steht eine Untersuchung unserer Phosphore nach der physikalischen Seite mit den besonderen Hilfsmitteln des radiologischen Instituts in Heidelberg in Aussicht.

sie bei Zimmertemperatur in durchsichtigem, glasartigem Zustand gewonnen werden können, was besonders für Messung der Absorptionen wichtig sein dürfte.

Bevor nicht die wichtigen physikalischen Konstanten der Borsäure-Phosphore, wie Erregungsverteilungen, Emissionsbanden bei verschiedenen Temperaturen, Dielektrizitätskonstanten usw. festgelegt sind, wird man mit theoretischen Erklärungen vorsichtig sein müssen. Ganz allgemein wird man aber wohl an die von Lenard zunächst an den Sulfid-Phosphoren entwickelten Vorstellungen anknüpfen müssen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß wir versucht haben, auch durch Einbettung anorganischer Verbindungen in Borsäure-hydrate nach den bei den Erdalkali-Phosphoren gemachten Erfahrungen Leuchteffekte zu erzielen. Auch die stark fluoreszierenden Uran- und Platincyanoür-Verbindungen haben wir hierbei daraufhin untersucht, ob sie in Borsäure Phosphoreszenz-Fähigkeit erlangen. Sämtliche Versuche mit anorganischen Verbindungen verliefen bisher resultatlos bis auf den bereits früher beschriebenen Effekt, den man durch Einbettung von Borstickstoff in Borsäure erhält<sup>1)</sup>. Ob etwa hier die Beziehungen zwischen Bor und Kohlenstoff eine Rolle spielen, soll noch besonders geprüft werden.

Ein auffallender Unterschied zwischen den Sulfid-Phosphoren und unsern Borsäure-Präparaten besteht darin, daß letztere in dem zugänglichen Temperaturgebiet bis zur Temperatur der flüssigen Luft nur einen geringen Thermoluminescenz-Effekt zeigen, wenigstens bei den bisher untersuchten Proben. Belichtet man z. B. einen tiefgekühlten Uranin-Borsäure-Phosphor, so findet kaum Aufspeicherung statt, nur die Farbe des Nachleuchtens ist gelblich gegen blaugrün bei Zimmertemperatur. Es dürfte sich hier vielleicht weniger um einzelne »phosphorescenz-fähige Zentren«, als um das ganze organische Molekül oder wenigstens um größere Spaltstücke handeln, die durch den Einbau in das zähflüssige Borsäure-hydrat in die zur Erregung der Phosphorescenz notwendige Zwangslage gebracht sind.

Schließlich haben wir auch versucht, die Borsäure als Bestandteil der organischen Phosphore durch andre ähnliche Verbindungen, wie Kieselsäure und Phosphorsäure, zu ersetzen, aber ohne Erfolg<sup>2)</sup>.

Für die in letzter Zeit besonders von Perrin<sup>3)</sup> vertretene Auffassung, daß die Luminescenz von organischen Verbindungen abhängig von einer langsamen Zerstörung des Moleküls sei, haben wir bisher bei unsern Phosphoren<sup>4)</sup> keine experimentelle Stütze finden können.

<sup>1)</sup> E. Tiede und Fr. Büscher, B. 53, 2210 [1920].

<sup>2)</sup> Die Phosphorescenz von reinem  $P_2O_5$  ist bekannt: H. Ebert und B. Hoffmann, Ph. Ch. 34, 80 [1900].

<sup>3)</sup> J. Perrin, Ann. d. Phys. [9] 10, 133 [1918]; 11, 5 [1919].

<sup>4)</sup> vergl. Peter Fringsheim, l. c., S. 158 (Kritik der Perrinschen Theorie).

Für den Chemiker hat größeres Interesse die Frage, ob und welche Beziehungen zwischen den in Borsäure eingelagerten Körpern und ihrer Konstitution bestehen. Liegen hier doch schon umfangreiche Arbeiten von R. Meyer, Stark und seinen Schülern, von H. Kauffmann, Ley und andern<sup>1)</sup> vor, die die Beziehungen zwischen Fluorescenz, Absorption und Konstitution studiert haben. Ob hier die Borsäure-Phosphore Neues bringen können, läßt sich erst nach Sammlung größerer Versuchsmaterials sagen. Soviel steht aber schon fest, daß in erster Linie die aromatischen und heterocyclischen Körper gute Phosphore ergeben, während bei einigen untersuchten aliphatischen Verbindungen, wie Glykol, Zucker und ähnlichen, definierte Phosphorescenz in Borsäure sich erst ausbildet, wenn der organische Körper gewisse Zersetzungen erlitten hat. Auf einige charakteristische Beobachtungen sei hingewiesen. Ganz reines Anthracen z. B., das bekanntlich sehr intensiv fluoresciert, gibt, in Borsäure eingebettet, unter den bisher von uns geprüften physikalischen Bedingungen keinen Phosphor; möglich, daß hier die Emission in unsichtbaren Gebieten liegt. Stoffe, die durch Radiumstrahlen frei gut erregt werden, wie der Dihydrokollidin-dicarbonsäure-diäthylester<sup>2)</sup> geben in Borsäure einen nach Erregung durch ultraviolettes Licht prächtig nachleuchtenden Phosphor, der aber nunmehr durch Radium-Strahlen gar nicht mehr erregt wird. Hier liegt also noch ein weites Feld der Untersuchung.

Endlich erhebt sich die Frage, ob die in sehr geringer Menge in Borsäure eingebetteten Verbindungen ihrerseits zunächst mit der Borsäure in Reaktion treten, und ob die dann gebildeten Körper die eigentlichen Träger der Phosphorescenz-Fähigkeit sind, wobei schließlich noch die letzte Möglichkeit bleibt, daß auch die neu entstandene Borsäureverbindung erst in überschüssigem Borsäure-hydrat eingelagert sein muß, um den Effekt zu geben.

Bei den Verbindungen wie Glycerin und Glykol ist es augenscheinlich, daß eine Zunahme der Zersetzung die Phosphorescenz in der Borsäure-Schmelze steigert; wenn nun auch bei vielen aromatischen und heterocyclischen Verbindungen die Phosphorescenz ohne sichtbare Zersetzung auftritt, so muß doch eine Veränderung oder eine chemische, tiefer gehende Wechselwirkung mit der Borsäure-Schmelze diskutiert werden, zumal die Hygroskopizität und die hochmolekulare Struktur der in Frage kommenden Borsäure-hydrate zu vielfachen Anlagerungs- und Komplex-Bindungen befähigen kann.

---

<sup>1)</sup> Literatur in F. Henrich: Theorien der organischen Chemie, 4. Aufl. (Vieweg); s. a. Pringsheim, l. c., Literaturverzeichnis.

<sup>2)</sup> H. Kauffmann, B. 37, 2948 [1904].

Für die rein chemischen Fähigkeiten der Borsäure in dieser Beziehung liegen gerade aus allerneuester Zeit interessante Beobachtungen vor von Dimroth und Faust<sup>1)</sup>, die ebenso, wie die älteren Arbeiten von Pictet<sup>2)</sup> mit Vorteil zur experimentellen Prüfung der Frage, ob die Borsäure-organischen Verbindungen als solche phosphoreszenz-fähig sind, herangezogen werden können<sup>3)</sup>. Folgende Beobachtung sei in diesem Zusammenhang erwähnt: Hat man bei der Präparation des Uranin-Borsäure-Phosphors die Lösung beider Komponenten zur Krystallisation eingedampft, so sind die Krystalle orange gefärbt. Beim Schmelzen aber weicht dieser Farbton einem hellgrünen, und gleichzeitig damit bildet sich die Phosphoreszenz-Fähigkeit aus.

### Beschreibung der Versuche.

#### i. Verhalten der ungereinigten Borsäure beim systematischen Entwässern.

Erhitzt man käufliche, gewöhnliche Ortho-borsäure auf einem Platinblech mit der Bunsen-Flamme ganz vorsichtig und allmählich, so schmilzt die Borsäure leicht zusammen und läßt unter lebhafter Blasenbildung Wasserdämpfe entweichen, die wiederum einen Teil der Borsäure mit sich führen. Unterbricht man die Wärmezufuhr, sobald alle Krystalle geschmolzen sind und solange die Masse noch dünnflüssig ist, so resultiert als erstes Stadium der Entwässerung nach dem Erkalten eine faltig glasige Schmelze ohne sonderliche Blasen einschlüsse. Setzt man dann die Erhitzung fort, so wird die Masse zähflüssiger und entwickelt zahllose Bläschen von der verschiedensten Größe und durchsichtig wie Seifenschaum. Wird die Entwässerung in diesem Stadium abgebrochen, so hinterbleibt als zweite Phase eine Schmelze, die ebenfalls schaumig aussieht, und in der eingesunkene, größere Blasen häufig mondkraterartige Gebilde hinterlassen. Weiteres Erhitzen läßt je nach der Temperatur die Masse schneller oder langsamer völlig gleichmäßig zusammenfließen, und so erhält man in einigen Stunden bei 300° schon fast wasserfreie Schmelzen von Borsäure. Nimmt man diese Operation bei Rotglut etwa über dem Gebläse vor, so bilden sich immer von neuem kleine Bläschen am Boden der Schmelze, die beim Ausglühen in einem elektrisch geheizten Muffelofen nicht zu beobachten sind. Es dürfte sich also um Flammengase handeln, die dauernd durch das glühende Platin hindurch in die Schmelze eindiffundieren.

Mit Erreichung des oben gekennzeichneten ersten Stadiums bemerkt man nun bei Anwendung ungereinigter oder auch vielfach um-

<sup>1)</sup> B. 54, 3020 [1921].

<sup>2)</sup> B. 36, 2219 [1903].

<sup>3)</sup> Hr. cand. phil. A. Ragoß ist mit solchen Versuchen beschäftigt.

krystallisierter Borsäure das Auftreten einer leichten Verfärbung der geschmolzenen Masse; im zweiten Stadium ist diese Verfärbung in gelbbraunlichem Ton deutlich sichtbar in der Hitze ebenso, wie in der abgekühlten, erstarrten Schmelze. Im Schmelzfluß der völlig entwässerten Borsäure verdichtet sich die Färbung zu schwarzen Schlieren, und erst nach mehrstündigem Glühen vor dem Gebläse entsteht ein farbloser Schmelzfluß von Borsäure-anhydrid.

Nach Erreichung des ersten Stadiums beobachtet man nach vorangegangener Belichtung der abgekühlten Schmelze das erste Auftreten von Phosphoreszenz, die bei fortschreitender Entwässerung durch ein Maximum geht, um dann beim Borsäure-anhydrid wieder völlig zu verschwinden.

2. Reindarstellung der Borsäure-Schmelzen. Als Reinigungsmethoden kamen, abgesehen vom Umkrystallisieren, mehrstündiges Glühen im Platintiegel über dem Gebläse, Behandlung mit Sauerstoff innerhalb eines elektrisch geheizten Porzellanrohres im Platinschiffchen, 24-stündiges Sieden mit rauchender Salpetersäure und Schmelzen mit Salpeter in Frage. Alle diese Methoden führten nach Wiederauflösen und Auskrystallisieren aus Wasser, das wie für Atomgewichts-Bestimmungen gereinigt war, zu Ortho-borsäure-Präparaten, die beim Schmelzen keine Verfärbung mehr aufwiesen, deren Phosphoreszenz aber nur stark geschwächt, nicht völlig vernichtet war. Selbst eine 5-malige fraktionierte Umkrystallisation eines durch Schmelzen im Heräus-Ofen gereinigten Präparates, wobei nur Platin-Gefäße benutzt wurden und die Krystallfraktionen mit einer Hand-Zentrifuge abgeschleudert wurden, lieferte immer noch merklich phosphoreszierende Schmelzen. Bei der Behandlung im Sauerstoff-Strom im Heräus-Ofen gelang es übrigens auch, die organischen, die Färbung verursachenden Verunreinigungen durch die bei der Verbrennung entstandene Koblenensäure nachzuweisen. Es wurde als wesentlich erkannt, den Reinigungsprozeß möglichst abzukürzen und jede lange Operation zu vermeiden, bei der die Präparate durch geringste, für chemische Operationen im allgemeinen völlig belanglose Mengen Staub verunreinigt werden konnten. So gelingt es tatsächlich, durch folgendes Verfahren Bortrioxyd-hydrat-Schmelzen zu erhalten, die in allen Entwässerungsstadien völlig phosphoreszenz-frei bleiben:

Ortho-borsäure wird 24 Stdn. mit rauchender Salpetersäure am Rückflußkühler im Sieden erhalten, dann aus gereinigtem Wasser höchstens 3-mal umkrystallisiert und zur Entfernung der letzten Reste von Salpetersäure jedesmal auf der Nutsche mit reinstem Wasser bei 0° gewaschen und nur die oberen nicht mit dem Filter in Berührung kommenden Teile des abgesaugten Kuchens von Borsäure in einem

bedeckten Platintiegel 2—3 Stdn. geglüht. Hierfür erweist sich ein elektrisch geheizter Muffelofen, den man sich mit Nichrom-Band leicht selbst herstellen kann, als sehr vorteilhaft, da er unter Ausschluß von Flammgasen zu arbeiten erlaubt. Das so ausgeglühte Borsäure-anhydrid wird in demselben Tiegel mit reinstem Wasser leicht in Ortho-borsäure verwandelt und kann dann in demselben Gefäß und Ofen in jedes gewünschte Entwässerungsstadium gebracht werden, da sich die Temperatur mit der elektrischen Heizung leicht regulieren läßt.

Ein analytischer Nachweis, um wie geringe Mengen organischer Verunreinigungen es sich bei den phosphoreszenz-fähigen Borsäureschmelzen handelt, schien überflüssig, nachdem festgestellt worden war, daß bereits das destillierte Wasser des chemischen Instituts imstande war, durch seine organischen Verunreinigungen in absolut inaktiven, hochgereinigten Borsäureschmelzen Phosphoreszenz zu erwecken; und wenn man gar das zur Phosphoreszenz-Erregung sehr geeignete Fluorescein zur reinsten Borsäure-Schmelze zugibt, erhält man noch in einer Verdünnung von  $10^{-7}$  einen helleren Effekt, als mit dem destillierten Wasser des Instituts.

Will man Phosphore von ganz reinen Farbtönen des Nachleuchtens erzielen, so muß man von der nach vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnenen hochgereinigten Borsäure ausgehen, wobei natürlich die zur Verwendung kommenden organischen Verbindungen ebenfalls in reinster Form vorliegen müssen, wenn auch hier bei der minimalen Konzentration, in der sie gebraucht werden, Verunreinigungen nicht so zur Wirkung gelangen. Für gewöhnliche Zwecke genügt die Reinigung der Borsäure durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure am Rückflußkühler und einiges Umkrystallisieren vollkommen. Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten muß man natürlich an die Reinheit des Materials die höchsten Anforderungen stellen, wobei die enorme Empfindlichkeit der Borsäure, die eigentlich besonders abgeschlossene Arbeitsräume verlangt, ein sehr brauchbares Kriterium für die experimentellen Bemühungen ist.

3. Vorschrift zur Präparation von Borsäure-Phosphoren: Der Borsäure-Terephthalsäure-Phosphor (als durchsichtiger, glasähnlicher Schmelzfluß). Nach obigen Verfahren gewonnene reine Borsäure wird im Verhältnis 1000 : 1 mit reiner Terephthalsäure im Porzellanmörser innig zerrieben und dann in einem Platintiegel oder für gewöhnliche Zwecke auf dem verzinnnten Deckel einer Weißblechdose vorsichtig gerade geschmolzen, bis nach dem jeweiligen Erkalten die Beobachtung vor der Quecksilberdampfampe (die Erregung dieses Phosphors liegt im Ultraviolett, weshalb er nur

offen oder in Quarzgefäßen voll erregt werden kann) den maximalen Phosphoreszenz-Effekt zeigt.

Derselbe Phosphor in pulverförmigem Zustand. Das Gemisch von Ortho-borsäure und Terephthalsäure wird in einem Porzellanschiffchen im Wasserstrahl-Vakuum in der Trockenpistole zwei Stdn. bei 100° behandelt. Es resultiert ein sehr stark nachleuchtendes, leicht zu pulverisierendes Präparat. Durch das Zerreiben wird die Phosphoreszenz-Fähigkeit nicht geschwächt im Gegensatz zu den druckzerstörbaren Sulfid-Phosphoren.

Der Borsäure-Uranin-Phosphor. Z. B. 2 g gereinigter Borsäure werden in einem Glasschälchen mit reinstem Wasser versetzt, und aus einer Meßpipette wird soviel Uranin-Lösung<sup>1)</sup> zugetropft, daß die Menge Uranin zur Borsäure im Verhältnis 1:3000 steht. Das Schälchen wird dann auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, bis alle Borsäure in Lösung gegangen ist und im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium die Lösung eingetrocknet. Das entstandene orangefarbene Krystallpulver wird, wie beschrieben, mit der freien Flamme oder im elektrischen Muffelofen geschmolzen. Der Uranin-Phosphor wird schon durch Tageslicht voll erregt und kann in Glasgefäßen belichtet werden. In Pulverform ist er dagegen nach dem vorhin erwähnten Verfahren nicht gut zu erhalten.

Die Borsäure-Schmelze mit Uraninzusatz stellt einen durchsichtigen, grünen Glasfluß dar, der keine sichtbare Zersetzung des organischen Körpers erkennen läßt. Der Wassergehalt des Phosphors entspricht ungefähr der Zusammensetzung der Meta-borsäure, doch beeinflussen weitgehende Änderungen des Wassergehaltes, wie systematische, analytisch kontrollierte Versuche ergaben, Intensität und Dauer des Nachleuchtens kaum, natürlich innerhalb der früher angegebenen Grenzen. Das orangefarbene Ausgangsmaterial zeigt keine Spur von Phosphoreszenz. Läßt man Ortho-borsäure mit Uraninzusatz aus einem Schmelzfluß auskrystallisieren, so erstarrt die Schmelze zu einem ebenfalls orange gefärbten, nicht phosphorescierenden Krystallgefüge. Dieser interessante Versuch konnte wegen der bei Atmosphärendruck unterhalb des Borsäure-Schmelzpunktes stattfindenden Wasserabgabe nur unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Es wurde dazu ein Jenaer Einschlußrohr mit einer nicht allzu engen, zunächst offen bleibenden Capillare versehen, durch das andre Ende des Rohres ein Schiffchen mit der Borsäure-Uranin-Mischung eingeführt und dicht unter der Capillare mit einem Glaswollebausch festgehalten. Jetzt ließ sich das noch offene untere Ende

<sup>1)</sup> Uranin = Na-Fluorescein.

des Einschlußrohres im Sauerstoff-Gebläse ohne Drehung, die den Inhalt des Schiffchens hätte ausschütten können, bequem abziehen und schließen. Nach Einfüllung einiger ccm Wasser, wozu eine ganz enge, in die Capillare vorbei am Schiffchen eingeführte Glasröhre diente, wurde das Einschlußrohr zugeschmolzen und im Schießofen bis  $170^{\circ}$  erhitzt. Aus dem hierbei entstehenden grünen<sup>1)</sup> Schmelzfluß krystallisierte dann beim Abkühlen das orangefarbene, nicht phosphoreszierende Krystallgefüge von Ortho-borsäure aus.

## 72. Ernst Mohr: Über die Genauigkeit der Dumasschen Stickstoff-Bestimmungsmethode.

(Eingegangen am 16. Januar 1922.)

In einer kürzlich veröffentlichten Betrachtung über die Genauigkeit der Dumasschen Stickstoff-Bestimmungsmethode<sup>2)</sup> hatte ich unter anderem ein von Küster in den Erläuterungen zu seinen bekannten logarithmischen Rechentafeln für Chemiker besprochenes Beispiel erwähnt (a. a. O., S. 2764, Z. 15 v. o.), welches zeigt, daß bei Substanzen mit 10—20 % Stickstoff selbst die unzumutbarste Art der Abrundung der Barometer- und Thermometer-Ablesung das Analysenresultat nur um sehr kleine Beträge verfälscht. Die dort besprochene Art der Vernachlässigung von 0.5 mm und  $0.5^{\circ}$  hat Küster, wie der Text der betreffenden Stelle in den »Erläuterungen« deutlich zeigt, absichtlich gewählt und zwar nur zwecks Berechnung der oberen Grenze des hierdurch entstehenden Fehlers.

Da ich an der oben angegebenen Stelle einige Zeilen später (S. 2764, Z. 5 v. u.) unter Hinweis auf dieses Beispiel den Ausdruck »die unzumutbare Küstersche Abrundung« gebrauchte, fürchtet Hr. Prof. A. Thiel, der jetzige Herausgeber der Küsterschen Rechentafeln, daß bei Lesern, die über den Gegenstand nicht genau unterrichtet sind, der Eindruck entstehen könne, als habe Küster eine unzumutbare Art der Abrundung der Barometer- und Thermometer-Ablesungen empfohlen. Obwohl ich hoffe, daß der aufmerksame Leser meiner Mitteilung ein zutreffendes Bild von Küsters Gedankengang erhält (vergl. besonders S. 2764, Z. 16 v. o.: »offenbar absichtlich gewählt«), möchte ich dennoch, einer Anregung Hrn. A. Thiels folgend, hier ausdrücklich feststellen, daß Küster an jener Stelle selbstverständlich nichts Unzumutbares hat empfehlen wollen.

<sup>1)</sup> Das Glasrohr wurde zur Beobachtung der Farbe des Schmelzflusses unter größter Vorsicht noch heiß aus dem Schießofen herausgezogen.

<sup>2)</sup> B, 54, 2758 [1921].