

163<sup>0</sup>. In Mischung mit dem Tribenzoat von  $C_{21}H_{34}O_4$  trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

Bei längerer Einwirkungsdauer scheint die Reduktion noch weiter zu gehen. Es entsteht dann ein Benzoat vom Schmp. 184—185<sup>0</sup>.

Das zu den Versuchen benötigte Lupulon wurde mir in freundlicher Weise größtenteils durch Hrn. Prof. Dr. C. J. Lintner zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

### 181. A. Mickwitz: Zur Kenntnis der Borsäure-Phosphore.

(Eingegangen am 20. Februar 1925.)

Im Anschluß an die Untersuchungen der HHrn. E. Tiede<sup>1)</sup>, E. Tiede (mit P. Wulff und A. Ragoß)<sup>2)</sup>, E. Tiede und P. Wulff<sup>3)</sup> über Borsäure-Phosphore dürfte es von Interesse sein zu erwähnen, daß uns aus dem Ende des XVIII.<sup>4)</sup> und Anfang des XIX.<sup>5)</sup> Jahrhunderts über die Phosphoreszenz der Borsäureverbindungen Angaben vorliegen. Das Rezept zur Herstellung des bei J. S. Halle angeführten<sup>4)</sup> phosphoreszenz-fähigen Körpers lautet:

„Das Leuchten des auflösbaren Weinsteinrahms. Der auflösbare Weinsteinrahm von drey Theilen Weinsteinrahm u. Einem Theile Borax, so man zu einer Masse abdämpft, welche nach dem Erkalten zerreiblich wird, wenn man sie an der Luft in sonnenhellen Tagen, um sie schneller zu erkälten, vertheilt, und zu dünnen kleinen Stücken hinlegt, leuchtet, wenn man diese Masse an einem dunklen Ort zum Zerreiben zu Pulver bringt, mit einer blendenden meergrünen Farbe, die zwar schnell verschwindet, am Tageslicht aber wiederhergestellt wird. Dies tun auch Stücke, welche man wochenlang im Glase verstopft hält, denn der Zugang der Luft macht bald eine Klumpenzerfließung. Feuchter leuchtet nur schwach, zerriebener unmerklich, in Stücken aber am besten. Man kann diesen Weinsteinrahm zu ganz hellem Trinkwasser in Wasser auflösen, da sonst der gemeine Weinsteinrahm das Trinkwasser, gegen Schärfe und Wallungen des Blutes, milchig, wie mit Kreide macht.“

Auch hier tritt die Phosphoreszenz, wie aus dem Angeführten zu ersehen ist, bei der Kombination: Borsäureverbindung + organische Substanz zutage, wobei auch hier die Entwässerung eine ähnliche Rolle zu spielen scheint, wie bei den neuerdings hergestellten Borsäure-Phosphoren. Daß durch Entwässerung eine Reihe von Körpern, die sonst nicht, oder schwach phosphoreszenz-fähig sind, diese Eigenschaft in höherem Maße gewinnen, war auch P. Heinrich<sup>6)</sup> bekannt.

Während nach den neuesten Untersuchungen von den organischen Verbindungen „in erster Linie die aromatischen und heterocyclischen Körper gute Phosphore ergeben“<sup>7)</sup>, scheint es hier, daß in dem „auflösbaren Wein-

<sup>1)</sup> B. 53, 2214 [1920].      <sup>2)</sup> Physik. Zeitschr. 22, 563 [1921].

<sup>3)</sup> B. 55, 588 [1922].

<sup>4)</sup> J. S. Halle, Fortgesetzte Magie oder die Zauberkräfte der Natur 4, 584 [1792].

<sup>5)</sup> P. Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper. 5 Abhandlungen. Nürnberg 1811-1820.

<sup>6)</sup> loc. cit., I. Abhandl., S. 29, c, S. 33, Anm. 11, S. 47, § 61, 62, S. 48, § 63.

<sup>7)</sup> B. 55, 592 [1922].

steinrahm<sup>8)</sup> auch die Weinsäure unter diesen Bedingungen zu der Bildung eines stark phosphoreszenz-fähigen Körpers führt. Im System: Borax + saures weinsaures Kalium könnte die Phosphoreszenz auch von einer dritten, zunächst nicht näher untersuchten, photo-aktiven Komponente bedingt werden, wobei als Einbettungsmedium sowohl das saure Natriumborat, als auch das saure weinsaure Kalium in Betracht zu ziehen wären, da freie Weinsäure bei entsprechender Entwässerung und Gegenwart geringer Mengen gewisser organischer Verbindungen nach den Untersuchungen von B. Batscha<sup>9)</sup> in hohem Grade phosphoreszenz-fähige Eigenschaften erlangt.

Borylratrate<sup>10)</sup>, deren Bildung hier möglich wäre, müßten bei weiteren Untersuchungen berücksichtigt werden.

Nach meinen vorläufigen qualitativen Orientierungsversuchen überzeugte ich mich von der Reproduzierbarkeit des bei J. S. Halle angegebenen Rezeptes. Beim Eindampfen der angegebenen Mischung auf dem Wasserbade und weiterem Entwässern bei einer Temperatur bis ca. 150° erhielt ich einen phosphoreszierenden Körper, der, durch 25-kerz. elektrisches Licht erregt, eine Emissionsdauer von ca. 7 Sek. zeigte, wobei das grünliche Leuchten auch ohne längeres Ausruhen der Augen gut zu sehen war; nach dem Erhitzen bis auf 170° resultierte ein Präparat, bei dem eine schwächere Phosphoreszenz von kürzerer Dauer sich zeigte.

Ebenso erhielt ich einen phosphoreszierenden Körper, wenn ich die auf dem Wasserbade eingedampfte Mischung weiterhin bei einer Temperatur bis 102° über  $P_2O_5$  im elektrischen Thermostaten entwässerte. Weitere Arbeiten in dieser Richtung gedenke ich in nächster Zeit durchzuführen.

Aus der Arbeit von P. Heinrich entnehmen wir einige hierher gehörige Angaben. Die Beobachtungen führte P. Heinrich in einer eigens dazu hergestellten Dunkelkammer aus, in der er sich vor der Prüfung des Phosphoreszenzlichtes  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stde. aufhielt<sup>11)</sup>. Eine vom Verfasser angeführte Tabelle<sup>12)</sup> sei hier erwähnt:

„Hier nur einige Proben. Unter gleichen Umständen leuchtete roher Borax 30, natürliche Soda 14, natürlicher Salpeter 7, natürliche salzsaure Soda 20, natürlicher Salmiak 20, natürliches Glaubersalz 15, natürliches Bittersalz 10, natürlicher Alaun 14, Tartarus vitriolatus 20 Sek.“

Diese Angaben dürften wohl zu dem Schluß führen, daß unter den aufgezählten Körpern Borax als Träger lumineszenter Eigenschaften Beachtung verdient.

Weiter schreibt P. Heinrich<sup>13)</sup>: „Borsäure leuchtete 16 Sek. lang sehr schön. Weinsteinsäure 5 Sek. lang schwächer.“

Beim Aufzählen der Säuren, welcher „sich die Natur bedient, um gute Phosphore durch Bestrahlung zu bilden“<sup>14)</sup>, wird auch „Borsäure: beym Boracit und dem Borax“ erwähnt.

Dorpat, Chem. Institut d. Universität, im Februar 1925.

<sup>8)</sup> Nachweislich schon 1732 von Le Fevre hergestellt. G. C. Wittstein, Vollständ. etymol. chem. Handwörterbuch I, 187.

<sup>9)</sup> Ztschr. f. physik. u. chem. Unterr. 38, 25 (Heft 1) [1925].

<sup>10)</sup> H. Großmann und L. Wieneke, Ph. Ch. 54, 383 [1906].

<sup>11)</sup> loc. cit., I. Abhandl., 14, 15. <sup>12)</sup> loc. cit., I. Abhandl., 26.

<sup>13)</sup> loc. cit., S. 42. <sup>14)</sup> loc. cit., S. 65.