

übergeht. Es entsteht dabei ein reichlicher Niederschlag. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, auf dem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet und schließlich mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Goldglänzende, glitzernde Krystalschuppen, die bei 189–190° schmelzen.

0.0902 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0536 g H₂O (Dennstedt). — 0.1126 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0652 g H₂O (Dennstedt).

C₂₅H₂₂O (338). Ber. C 88.76, H 6.51. Gef. C 89.19, 88.89, H 6.60, 6.43.

[5-Phenyl-pentadienal]-inden (I).

11 g Inden und 15 g Dienal wurden in 90 ccm Methy'alkohol gelöst, dann 45 ccm methylalkohol. Kali hinzugegeben. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, und schon nach einiger Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Nach 4 Stdn. wird abgesaugt, mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Eissig umkrystallisiert. Rotes Krystallpulver, das bei 182–183° schmilzt.

0.1234 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0668 g H₂O (Dennstedt). — 0.1574 g Sbst.: 0.5444 g CO₂, 0.0841 g H₂O (Dennstedt).

C₃₀H₁₆ (256). Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 94.28, 94.21, H 6.01, 5.93.

[5-Phenyl-pentadienal]-1.3-indandion (II).

17 g Dienal, 15 g Indandion und 45 ccm absol. Äthylalkohol werden vermischt, 15 Tropfen Piperidin (Kahlbaum) hinzugegeben und 20 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mehrmals aus viel Alkohol umkrystallisiert. Hellrotes Krystallpulver, das bei 167–168° schmilzt.

0.1106 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0492 g H₂O (Dennstedt). — 0.0998 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0454 g H₂O (Dennstedt).

C₂₆H₁₄O₂. Ber. C 83.91, H 4.89. Gef. C 83.73, 83.93, H 5.05, 4.94.

363. Erich Tiede und Richard Piwonka: Aluminiumoxyd als Grundlage luminescenz-fähiger Systeme: Al₂O₃/Pt- und Al₂O₃/Mn-Phosphore.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 11. August 1931.)

Die zuerst von E. Tiede und A. Schleede¹⁾ vertretene Auffassung von der krystallinen Struktur der Phosphore hat sich in allen anschließenden Untersuchungen bewährt und hat allgemeine Anerkennung gefunden.

Die einschlägigen Arbeiten können deshalb gleichmäßig phosphorescenz- und krystallo-chemischen Problemen nutzbar gemacht werden.

Gut ausgebildete, fremdstoff-freie Krystalle geeigneter Verbindungen zeigen, soweit bisher bekannt, nur Fluorescenz, während die Voraussetzung für längeres Nachleuchten — Phosphorescenz — eine irgendwie beschaffene Störung im Gitterbau der Phosphore ist. Erinnert sei an die Fluorescenz der Uranylsalze und der Platincyanüre und auch an die Röntgen-Fluorescenz der Calcium- und Cadmiumwolframate; bei allen diesen Verbindungen ist die Fluorescenzfähigkeit offenbar eine Eigenschaft des Moleküls. In den echten Phosphoren, im Sinne der grundlegenden Versuche von Lenard,

¹⁾ B. 53, 1721 [1920].

haben wir als integrierenden Bestandteil das den Gitter-Aufbau des Grundmaterials störende Fremdmittel, das in zum Teil äußerst geringen Konzentrationen als Erreger der Phosphorescenz („Phosphorogen“) wirkt. Wismut im Schwefelcalcium, Kupfer im Zinksulfid sind die eigentlichen Träger des optischen Effekts; ihre Atome werden in das krystalline Grundsulfid eingezwängt unter gleichzeitiger Verzerrung beider Komponenten des luminescenzfähigen Systems. Diese Systeme sind darum nie einheitliche chemische Verbindungen im gewöhnlichen Sinne. Durch „Synergie“, wie R. Willstätter³⁾ es treffend gekennzeichnet hat, haben die Verbindungen, als Phosphore präpariert, völlig neue spezifische Eigenschaften. Aber auch die nur Fluorescenz aufweisenden reinen Krystalle können durch geeignete Verzerrung bis zu einem gewissen Grade phosphorescenz-fähig gemacht werden; in den Tiedeschen Borsäure-Phosphoren deformiert offenbar die sich bei der Darstellung dieser Präparate stark kontrahierende Borsäure die eingelagerten, gut krystallisierten, organischen Moleküle⁴⁾. Zum besseren Verständnis der in der vorliegenden Untersuchung über luminescenz-fähige Aluminiumoxyde neu gefundenen Tatsachen sei in diesem Zusammenhang betont, daß die in Spuren wirkenden Schwermetalle resp. Metallverbindungen den organischen Stoffen in den Borsäure-Phosphoren entsprechen, während die Borsäure selbst den Sulfiden oder auch Oxyden des Grundmaterials zu vergleichen ist.

Eigentliche Aluminiumoxyd-Phosphore waren bisher nicht bekannt, dagegen ist die chemische Herstellung und physikalische Untersuchung fluorescierender Al_2O_3 -Präparate in zahlreichen Arbeiten beschrieben worden⁴⁾. Die von Lecoq de Boisbaudran zuerst nachgewiesene Wirkung von Chrom im Rubin hat die Chemiker wegen ihrer Bedeutung für die Synthese der künstlichen Edelsteine vom Korund-Typus dauernd beschäftigt. Die Physiker haben vielfach die eigenartigen optischen Effekte studiert. Das bekannte linienhafte Absorptionsspektrum des Rubins und der synthetischen Produkte und das in allen Einzelheiten entsprechend umgekehrte Fluorescenz-Spektrum regten zu zahlreichen Untersuchungen an. Bisher ist es nicht gelungen, mit Chrom als Phosphorogen in den bekannten, für Phosphore geeigneten Grundmaterialien ähnliche Effekte, wie sie Chrom im Al_2O_3 aufweist, hervorzurufen. Schmalbandige oder auch linienhafte Emissionsspektren zeigen in den gewöhnlichen Sulfid- und Oxyd-Phosphoren nur gewisse seltene Erden, wie z. B. Samarium im Magnesiumsulfid⁵⁾.

Chrom tritt in allen, bisher bekannten, echten Phosphoren nicht als wirksames Metall auf in Übereinstimmung mit den ursprünglichen Feststellungen von Lenard⁶⁾, daß Elemente mit einer kleineren Atomnummer

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 896 [1929].

⁴⁾ In noch nicht veröffentlichten Versuchen ist es kürzlich in meinem Laboratorium Hrn. cand. phil. Dobischeck gelungen, an sich nur starke Röntgen-Fluorescenz zeigende, sehr gut ausgebildete Krystalle von $CdWO_4$ durch Einlagern in eine besondere Glasmasse phosphorescenz-fähig zu machen. E. Tiede.

⁴⁾ vergl. Handbuch d. Experimentalphysik (W. Wien u. F. Harms, Bd. 23, I, S. 425—440 [1928]); P. Pringsheim, Fluorescenz u. Phosphorescenz 3. Aufl. (Springer, Berlin, 1928), S. 302—305.

⁵⁾ E. Tiede u. A. Schleede, Ann. Physik [4] 67, 573 [1922].

⁶⁾ Ann. Physik [4] 15, 663 [1904].

als Mangan nicht phosphorogen sind. Nach neueren Arbeiten⁷⁾ wirken allerdings Silicium und Kohlenstoff in den Nitriden von Aluminium und Bor, doch liegen hier offenbar ganz anders geartete Systeme vor, da zur Ausbildung guter Phosphoreszenz gegenüber den Lenard-Phosphoren unvergleichlich viel höhere Konzentrationen der wirkenden Stoffe angewendet werden müssen. Auch Cr_2O_3 , in welcher Form Chrom im Al_2O_3 als wirkend angenommen wird, kann noch in so hohen Konzentrationen eingelagert werden, bei denen in den echten Phosphoren längst jede Wirkung erloschen ist.

Nach den Angaben der Literatur⁸⁾ kann Chrom durch eine Reihe anderer Elemente, wie Mangan, Kupfer, Wismut, Wolfram, im Aluminiumoxyd-Grundmaterial ersetzt werden, doch sind die Angaben hierüber wenig definiert.

Die kristallographischen Verhältnisse beim Aluminiumoxyd sind in den letzten Jahren erschöpfend untersucht und geklärt worden. Besonders eingehend haben V. M. Goldschmidt und seine Mitarbeiter dabei auch die mannigfachen kristallochemischen Beziehungen der verschiedenen Strukturen von Al_2O_3 zu anderen verwandten Oxyden geklärt; eine Nutzenanwendung aber auf phosphoreszenz-chemische Fragen findet sich nur in einer Arbeit von R. Klemm⁸⁾.

Von den drei verschiedenen Krystallarten des Aluminiumoxydes ist die α -Form (Korund) zwischen 500° und 1500° die stabile Form der Tonerde. Nach allen übereinstimmenden Befunden liegen der Rubin und seine synthetischen Analoga im Korund-Gitter vor. Nach V. M. Goldschmidt weisen nächst Ga_2O_3 die Sesquioxyde von Titan, Vanadin, Chrom, Eisen und bemerkenswerterweise auch das Sesquioxyd von Rhodium Strukturen vom Korund-Typus auf.

Die für unsere Versuche wichtige Frage der zur Ausbildung des Korund-Gitters notwendigen Temperaturen wurde wesentlich durch ganz kürzlich veröffentlichte Arbeiten von W. Biltz und A. Lemke⁹⁾ einerseits, von Mihr, Koch und Kratzert¹⁰⁾ andererseits gefördert. Nach diesen für die gravimetrische Bestimmung von Al_2O_3 sehr wichtigen Versuchen, die auch durch entsprechende Debye-Scherrer-Diagramme belegt werden, sind erst die oberhalb 1200° geglühten Präparate nicht mehr hygroskopisch und wägebefähig, nachdem die mit erheblicher Schrumpfung einhergehende Ausbildung der Korund-Struktur ganz erfolgt ist.

In einigen Vorversuchen stellten wir fest, daß auch zur Ausbildung der lumineszenz-fähigen Systeme die hohe Darstellungs-Temperatur unerlässlich ist; bei etwa 900° hergestellte Präparate sind noch stark hygroskopisch und lassen sich nicht lumineszenz-fähig präparieren. Diese Präparate haben die Form des γ - Al_2O_3 und lassen sich nach den Versuchen von L. Schmelew¹¹⁾ unter Bildung von Alizarinlacken durch geeignete Farbstoffe anfärben. Wir konnten ermitteln, daß an der Grenztemperatur der Anfärbefähigkeit die Ausbildung der leuchtfähigen Systeme beginnt. Der bei phosphoreszenz-chemischen Arbeiten besonders wichtigen Frage des Gefäßmaterials mußte bei den erforderlichen, extrem hohen Temperaturen besondere Aufmerksam-

⁷⁾ E. Tiede, M. Thimann, K. Sesse, B. 61, 1568 [1928].

⁸⁾ V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente V, 24—35 [1925], VII, 29 [1926], VIII, 150 [1927]; R. Klemm, Fortschr. Mineralog., Kristallogr., Petrogr. 12, 47 [1927]. ⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 186, 373 [1930].

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 48, 250 [1930].

¹¹⁾ Keram. Forschung, Heft 14 (Moskau 1928).

keit gewickelt werden. Die aus reinstem Ausgangsmaterial bei 900° vorgeglühten Oxyde preßten wir zu Stäbchen und brachten sie aufrechtstehend in Schiffchen aus Bergkrystall in den mit Vorteil bei unseren Arbeiten benutzten Silitstab-Ofen. Frei von Wandberührung wurden die Stäbchen aus Al_2O_3 — gegebenenfalls mit den aktivierenden Zusätzen — dann bei $1200-1300^{\circ}$ etwa 15 Min. bis zur guten Ausbildung des Korund-Gitters geglüht¹²⁾. Die Grundflächen der Stäbchen wurden bei der weiteren Untersuchung verworfen.

Unser Ausgangsmaterial stellten wir unter Zugrundelegung besonders der Erfahrungen von Lecoq de Boisbaudran, Crookes¹³⁾ und von G. C. Schmidt¹⁴⁾ aus reinstem Ammonium-Alaun des Handels (Kahlbaum, eisenfrei) durch vielfaches Umkrystallisieren her. Natürlich wurden alle dabei benutzten Chemikalien nach den Methoden der Atomgewichts-Chemie, besonders auch bei der Wahl des Gefäßmaterials, vorbereitet und unsere eigenen phosphorescenz-chemischen Erfahrungen kritisch beachtet. Ohne Behandlung mit Chlor zwecks oxydativer Reinigung zeigten die Präparate aus über 7-mal fraktioniert krystallisiertem Ausgangs-Alaun oft noch bei der empfindlichen Prüfung unter Kathodenstrahlen schwache rote Luminescenz-Effekte, die wir nach den Ergebnissen unserer Untersuchung nicht nur auf äußerst minimale Chromreste zurückführen wollen. Auch andere, im Korund-Gitter krystallisierende Oxyde dürften hierbei in Frage kommen.

Die oxydierende Behandlung nahmen wir in der Weise vor, daß wir mehrfach umkrystallisierten Ammonium-Alaun mit Natronlauge fällten, in überschüssiger reiner Natronlauge bis auf einen kleinen Rest wieder auflösten und die klare abgegossene Lösung mit hochgereinigtem Chlor behandelten. Das ausgefällte Hydroxyd kochten und dekantierten wir mit reinstem Wasser bis zur völligen Chlor-Freiheit, lösten es in destillierter Schwefelsäure und verwandelten es schließlich wieder mit reinstem Ammoniumsulfat in Ammonium-Alaun, der weiter durch Umkrystallisieren gereinigt wurde. In der vorher beschriebenen Weise wurde dann durch Glühen in Bergkrystall-Gefäßen absolut reines, nicht mehr luminescenz-fähiges α -Aluminiumoxyd gewonnen. Es war somit der Präparationsweg gegeben, um die Einwirkung der verschiedensten, in beliebiger Konzentration einzulagernden Fremdmetalle resp. Metalloxyde zu untersuchen. Hierbei wurden die Fremdstoffe jeweils dem hochgereinigten Alaun in verschiedener Form — als Chloride, Nitrate, Sulfate usw. — in verschiedenen Mengen zugegeben. Zur Untersuchung gelangten Fe, Pd, Os, Rh, Ru, Ir, Au, Co, Ni, Ag, Bi, Cu, Cd, Ti, V, Cr, Mn, W, Pt, U. Das Resultat aller Versuche war, daß auf Grund der anschließenden physikalischen Untersuchung folgende vier luminescenzfähige Aluminiumoxyde neu aufgefunden wurden: Platin, Mangan, Rhodium und Titan enthaltendes Aluminiumoxyd, zu denen das schon vorher bekannte und gut untersuchte Chrom-Aluminium-Oxyd hinzuzurechnen ist.

Von diesen Präparaten sind nach unseren Feststellungen nur die mit Platin und Mangan aktivierten Produkte eigentliche Phosphore im Sinne Lenards. Die Titan und Rhodium enthaltenden Aluminiumoxyde sind zusammen mit den chrom-haltigen Präparaten (Rubin) gesondert zu betrachten.

¹²⁾ Für alle Einzelheiten sei auf die Dissertation von R. Piwonka, Berlin 1931, verwiesen. ¹³⁾ s. Fußnote 4 und Crookes, Chem. News 56, 59 [1887].

¹⁴⁾ Ann. Physik [4] 13, 622 [1904].

Wir geben zunächst die Präparations-Vorschriften für die beiden Phosphore:

1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$: 0.5 g des hochgereinigten Ammonium-Alauns werden mit 0.000055 g Platin als H_2PtCl_6 versetzt und im Quarzriegel im elektrischen Tiegelofen bei $900-950^\circ$ 15 Min. vorgeglüht. Das erhaltene, leicht gesinterte Produkt wird mit einem Glasstab zerdrückt, in einem Schiffchen aus Bergkrystall im Silitstab-Ofen in einem unglasierten Porzellanrohr bei 1300° in 15 Min. fertig geglüht, dann möglichst rasch aus der Glühzone mit einem Quarzstab herausgezogen und schnell abgekühlt. Das nun im Korund-Gitter vorliegende Aluminiumoxyd ist ein lockeres weißes Pulver.

2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$: 0.5 g Alaun werden mit 0.000027 g Mangan als Chlorür in gleicher Weise, wie unter Nr. 1 beschrieben, behandelt. Das Produkt zeigt schon bei Tageslicht eine schwache rötliche Anfärbung.

Bei Erregung mit der Eisenlampe und mit Kathodenstrahlen zeigt der Platin-Aluminiumoxyd-Phosphor grünes, der Mangan-Phosphor rotes Lumineszenzleuchten. Die weitere orientierende physikalische Untersuchung im Rahmen der uns zur Verfügung stehenden Apparate geschah in üblicher Weise und hatte folgende Resultate:

Der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -Phosphor zeigt in voller Analogie zu den Lenard-Phosphoren bei tieferen Temperaturen starke Aufspeicherung des erregenden Lichtes und beginnt erst bei etwa -2° , dem unteren Momentanzustand, in grünem Lichte auszustrahlen. Eine zweite, vom ersten Aufleuchten durch dazwischen liegendes Ausklingen deutlich getrennte, grüne Emission setzt bei etwa $+87^\circ$ ein. Diese Bande ist bei $+470^\circ$ ausgeleuchtet. Die das Phosphoreszenzlicht erregenden Wellenlängen haben Maxima bei $260\ \mu\mu$ bis $295\ \mu\mu$. Durch das Schwarzglas-Filter der Analysen-Lampe werden die Platin-Phosphore daher nicht erregt. Die spektrale Zerlegung der von $670\ \mu\mu$ bis $420\ \mu\mu$ sich erstreckenden Emission zeigt ein breites Maximum zwischen $670\ \mu\mu$ und $510\ \mu\mu$, dem grünen Leuchten entsprechend.

Beim $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ -Phosphor, der ganz ähnliches Verhalten zeigt, liegt die erste Emission bei -70° , die zweite bei $+12^\circ$. Oberhalb $+70^\circ$ findet keine Aufspeicherung mehr statt. Die im einzelnen mit unseren Hilfsmitteln schwer zu bestimmenden, die rote Lumineszenz erregenden Wellen werden durch das Schwarzglas-Filter hindurchgelassen. Die Emission von $705\ \mu\mu$ bis $505\ \mu\mu$ zeigt zwischen $705\ \mu\mu$ und $620\ \mu\mu$ eine starke rote Aufhellung.

Hervorzuheben ist, daß Platin bisher noch nicht als wirkendes Metall beschrieben ist. Unsere Ergebnisse erklären eine Reihe früherer Beobachtungen, bei denen offenbar aus den benutzten Platingefäßen die zur Phosphoreszenz-Erregung notwendigen, äußerst geringen Platin-Spuren aufgenommen wurden.

Die Untersuchung der anderen Platin-Metalle ergab, wie bereits erwähnt, nur bei Rhodium positive Effekte. Zu unserer Überraschung zeigte die nähere Untersuchung der mit Rhodiumsalzen aktivierten Aluminiumoxyde ein vom Platin-Phosphor deutlich verschiedenes Verhalten. Zunächst konnte Rhodium in viel höheren Konzentrationen, ähnlich den Verhältnissen beim Rubin, wo über 2% Cr_2O_3 noch gute Effekte zeigen, zugegeben werden. Die dem Rubin-Leuchten ähnliche orangerote Lumineszenz zeigt nur nach Erregung mit Kathoden-Strahlung eine rasch abklingende Phosphoreszenz, im übrigen nur Fluoreszenz, die ähnlich, wie beim Rubin von -180° an gleichmäßig bei allen Temperaturen bis etwa $+200^\circ$ zu beobachten ist. Sehr bemerkenswert war in der spektral zerlegten Emission das relativ schmale Maximum bei

650 $\mu\mu$. So schmale Banden oder gar Linien, wie beim Rubin konnten wir aber auch bei Kathodenstrahlen-Erregung nicht feststellen. Die erregenden Wellenlängen lagen zwischen 300 $\mu\mu$ und 400 $\mu\mu$, und die Präparate zeigten deshalb unter dem durch das Schwarzglas filtrierten Licht der Eisenbogenlampe sehr gute, orangerote Fluorescenz.

Auch das von uns erst nur in orientierenden Vorversuchen mit Titan aktivierte Präparat zeigte bei himbeerfarbener Fluorescenz den mit Chrom oder Rhodium präparierten Aluminiumoxyden ganz analoges Verhalten.

Erst nach dem vorläufigen Abschluß der vorstehend beschriebenen Versuche fanden wir in der Literatur die für uns außerordentlich interessante Feststellung von V. M. Goldschmidt und W. Zachariasen¹⁵⁾, daß Rhodiumsesquioxyd im Korund-Gitter kristallisiert und damit kristallochemisch eng mit Cr_2O_3 und Ti_2O_3 verwandt ist.

Wir ziehen aus unseren Versuchen die über das spezielle Gebiet der Phosphorescenz-Chemie hinausgehende, wichtige Folgerung, daß bei den echten Phosphoren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ die wirkenden Metalle resp. Metalloxyde als gitter-fremde Bestandteile ein- oder besser angelagert an das Korund-Gitter zu denken sind, wobei die schon erwähnte starke Schrumpfung bei der Ausbildung dieses Gitters wichtig ist. Die im Korund-Gitter selbst kristallisierten Sesquioxyde von Chrom, Titan und Rhodium sind offenbar, den Feststellungen von R. Klemm¹⁵⁾ an natürlichen Edelsteinen entsprechend, isomorph in das Korund-Gitter eingelagert und geben nur zu geringen Störungen im Gitter-Aufbau Veranlassung. Wir setzen unsere Versuche unter besonderer Berücksichtigung der präparativen Bedingungen zur Bildung der Sesquioxyde im Korund-Gitter fort. Beim Rh_2O_3 hatte unser Verfahren unbewußt den Anforderungen entsprochen, beim Cr_2O_3 liegen die Verhältnisse ähnlich. Bei der notwendigen Ausdehnung der neuen Versuche auf die Sesquioxyde von Vanadin, Eisen, Gallium und auch noch Titan müssen die Einlagerungsbedingungen in Aluminiumoxyd so gewählt werden, daß kristallographisch wirklich die Korund-Strukturen der Sesquioxyde erhalten werden und bleiben.

Dann wird auch die naheliegende Frage beantwortet werden können, ob die Fluorescenz-Effekte dieser Mischkristall-Systeme nicht dafür sprechen, daß auch der Al_2O_3 -Komponente dabei ein wesentlicher Einfluß einzuräumen ist, daß also z. B. die Chrom-Wirkung im Rubin nicht mehr spezifisch für Chromsesquioxyd allein in Anspruch genommen werden kann. Die bereits von uns jetzt schon beobachteten, auch rötlich gefärbten Emissionen beim Rhodium- und Titan-Präparat mit den relativ schmalen Banden regen zu solchen Betrachtungen natürlich an. Auf die weiteren Versuchen vorbehaltenen Beziehungen zu der Synthese von Edelsteinen vom Korund-Typus sei nur hingewiesen.

Die augenfällige Bedeutung unserer Versuche für kristall-physikalische Probleme hat uns auch dazu veranlaßt, die ungelöste Frage, warum bei den Phosphoren spezifisch bestimmte Elemente nur in bestimmten Grundmaterialien wirken, erneut zu prüfen. Wir haben nach vielen anderen Überlegungen schließlich festgestellt, daß die kleinsten Atom-Abstände der wirkenden Elemente, also z. B. von Platin (2.76 Å) oder Mangan (2.58 Å) kleiner sein müssen, als die kleinsten Atom-Abstände des Metalls im Grundmaterial, also in unserm Falle kleiner als Al (2.86 Å).

¹⁵⁾ s. Fußnote 8.

Diese eigenartige Beziehung, auf die mit aller Reserve hingewiesen sei, gilt nur für die durch längeres Nachleuchten gekennzeichneten echten Phosphore. In einer bisher nur als Dissertation¹⁶⁾ vorliegenden Arbeit findet sich weiteres Material zu dieser Frage.

Für die zu dieser Arbeit von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bewilligten Mittel danken wir auch an dieser Stelle.

364. Th. Bahr: Über katalytische Reaktionen des Cyclohexanols an aktiver Kohle.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 29. Juli 1931.)

Die sog. amorphen Kohlen, wie Tierkohle, Zuckerkohle, Holzkohle, besitzen in ähnlicher Weise wie Nickel, Kupfer oder andere Metalle dehydrierende Eigenschaften. Sie vermögen z. B. Alkohole zu Aldehyden (Lemoine¹⁾) und gewisse hydro-aromatische Verbindungen zu Aromaten (Zelinsky und Mitarbeiter²⁾) zu dehydrieren. Ebenso kann amorphe Kohle als wasser-abstractender Katalysator wirken; in ihrer Gegenwart lassen sich z. B. aliphatische Alkohole u. a. in die entsprechenden Olefin-Kohlenwasserstoffe überführen (Senderens³⁾, Lemoine¹⁾). Wie wir bei einer Untersuchung über die katalytische Reduktion aromatischer und hydro-aromatischer Hydroxylverbindungen in Gegenwart von aktiver Kohle beobachteten, besitzt die amorphe Kohle neben der erwähnten dehydrierenden und wasser-abstractenden Wirkung gleichzeitig die Eigenschaft, die Bildung von Äthern (z. B. Diphenyläther aus Phenol) und Kondensationsreaktionen (wie die Keton-Kondensation) herbeizuführen.

Leitet man Cyclohexanol im Stickstoffstrom über aktive Kohle (Adsorptionskohle Baeyer), so wirkt die Kohle bei niedrigerer Temperatur (250–300°) vorwiegend wasser-abstractend; hierbei entsteht Cyclohexen. Daneben treten die dehydrierenden Eigenschaften der Kohle hervor, ein Teil des Cyclohexanols wird zu Cyclohexanon, ein geringer Anteil bereits bis zu Phenol dehydriert, das Reaktionsgas enthält infolgedessen Wasserstoff. Neben Cyclohexen findet sich gleichzeitig Cyclohexan. Dieses scheint in sekundärer Reaktion zu entstehen, möglicherweise in der Art, daß ein Teil des Cyclohexens durch den in der Reaktion entstehenden naszierenden Wasserstoff zu Cyclohexan hydriert wird. Wie ein besonderer Versuch zeigte, läßt sich Cyclohexen über aktive Kohle bei 300° in geringem Maße auch mit molekularem Wasserstoff hydrieren. Andererseits liegt die Annahme nahe, daß die aktive Kohle reduzierende Eigenschaften besitzt und Cyclohexanol unter Kohlendioxyd-Bildung zu Cyclohexan reduziert. Auf diese Frage soll am Schluß der Arbeit eingegangen werden.

¹⁶⁾ Dissertation von Ernst Weiss, Über den Feinbau von Phosphoren und seine Bedeutung für atom-chemische Fragen. Eingereicht Berlin Juli 1931 (auf Veranlassung von E. Tiede). ¹⁾ Lemoine, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 935 [1908].

²⁾ Zelinsky, B. 58, 1292 [1925] usw.

³⁾ Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 381 [1907].