

reinem Bindon beschrieben ist, verbleibt auf dem Filter weder ein grüner Rückstand noch eine grüne Färbung.

Daß die grünen Rückstände Kaliumisobindonate sind, wird wie folgt nachgewiesen: Kocht man das grüne Produkt mit etwas Eisessig, so hinterbleibt eine gelbe Verbindung. Nach dem Umkrystallisieren aus etwas Nitro-benzol schmilzt sie bei 330° und zeigt alle Eigenschaften des Iso-bindons. Kocht man es mit  $n/_{10}$ -NaOH, so fällt aus dem roten Filtrat beim Ansäuern Bindon aus, das durch seinen Schmelzpunkt und durch die blauviolette Färbung mit Bleidioxid<sup>9)</sup> charakterisiert wird.

Hrn. Prof. Waldemar M. Fischer bin ich für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

### 344. Erich Tiede und Heinz Lüders: Lumineszenzfähige Aluminiumoxyde und ihre krystallochemischen Beziehungen zu den natürlichen und synthetischen Edelsteinen vom Korund-Typus und deren Färbungen.

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

(Eingegangen am 30. September 1933.)

Vor einiger Zeit haben E. Tiede und R. Piwonka<sup>1)</sup> hier chemisch und auch physikalisch genau definierte, lumineszenzfähige Präparate der Korund-Reihe beschrieben und auf die typischen Unterschiede zwischen den echten  $Al_2O_3/Pt$ - und  $Al_2O_3/Mn$ -Phosphoren und den nur fluoreszierenden, durch Chrom, Rhodium und Titan aktivierten Aluminiumoxyd-Präparaten hingewiesen. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde die Ansicht vertreten, daß die im Korund-Gitter selbst krystallisierenden Oxyde von Chrom, Rhodium und Titan infolge ihrer isomorphen Einlagerung in das Aluminiumoxyd-Grundmaterial und der damit verbundenen, nur geringen Gitter-Störung nur fluoreszieren bei der Erregung durch Kathoden-Strahlen. Durch die nicht isomorphe Einbettung von Platin und Mangan aber erhält man Präparate, die in allen Einzelheiten sich wie Lenard-Phosphore verhalten und durch ein entsprechend langes Nachleuchten nach geeigneter Erregung ausgezeichnet sind.

Nach der Veröffentlichung von Tiede und Piwonka wurden diese Resultate von O. Deutschbein in einer von R. Tomaschek angeregten physikalischen Arbeit über Chrom-Phosphore<sup>2)</sup> bestätigt. Auch diese Autoren sehen in Übereinstimmung mit älteren Ansichten von R. Klemm<sup>3)</sup> für einen Chrom-Phosphor die isomorphe Einlagerung als Vorbedingung an. Auch sie finden, daß nur  $\alpha$ -Aluminiumoxyd für fluoreszenzfähige Systeme in Frage kommt — eine Gitter-Struktur also, wie sie auch im natürlichen Rubin vorliegt. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß Tiede und Piwonka und später ebenso auch Deutschbein das erste Auftreten der charakte-

<sup>9)</sup> G. Wanag, A. 494, 110 [1932].

<sup>1)</sup> B. 64, 2252 [1931]; vergl. d. Dissertation von R. Piwonka „ $Al_2O_3$ -Phosphore“ (Berlin, 1932); vergl. die Studie von Saburo Izawa, C. 1933, I 3682 (Febr. 1933).

<sup>2)</sup> Ann. Physik [5] 14, 752 [1932]; Ztschr. Physik 77, 489 [1932].

<sup>3)</sup> Fortschr. Mineralog., Krystallogr., Petrogr. 12, 47 [1927].

ristischen Rosa- bis Rotfärbung bei der Glühdarstellung mit Chrom aktivierter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präparate bei etwa  $1250^\circ$  in vielen übereinstimmenden Versuchen ermittelt haben, die Temperatur, bei der die Umwandlung von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in die  $\alpha$ -Form (Korund) vollzogen ist. Wir glauben deshalb, daß die in dieser Beziehung abweichenden Resultate von v. Wartenberg und Prophet<sup>4)</sup>, die den Farbumschlag erst bei einer um  $300^\circ$  höheren Temperatur finden, unrichtig sind.

Unter Zugrundelegung unserer früheren Ergebnisse haben wir in vorliegender Arbeit zunächst systematisch die im Korund-Gitter kristallisierbaren Sesquioxyde von Chrom, Rhodium, Titan, Vanadin, Eisen und auch Gallium in das Grundmaterial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach phosphoreszenz-chemischen Gesichtspunkten so einzulagern versucht, daß in den Reaktionsprodukten nach Möglichkeit Mischkristall-Systeme auf isomorpher Grundlage vorlagen. Hierbei gaben, wie schon früher<sup>5)</sup> betont, die kristallochemischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt wichtige Fingerzeige. Entscheidendes Gewicht aber legten wir den physikalisch-optischen Untersuchungen der erhaltenen Präparate in den Fragen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei. Wir verglichen unsere Präparate dann mit den natürlichen und synthetischen Edelsteinen der Korund-Reihe, wobei die hierzu notwendige Schmelzung unserer zunächst in Pulverform vorliegenden Substanzen durch Weiterentwicklung des früher von Tiede beschriebenen Kathodenstrahl-Ofens<sup>6)</sup> befriedigend bewirkt werden konnte. Die Resultate konnten schließlich für Fragen des Krystall-Baus und der Edelstein-Färbung ausgewertet werden.

Unter Berücksichtigung aller präparativen Lehren der Phosphoreszenz-Chemie<sup>7)</sup> wurde in der früher beschriebenen Weise<sup>8)</sup> hochgereinigter Ammonium-Alaun als Grundmaterial hergestellt, und die isomorphe Einlagerung der erwähnten Sesquioxyde unter den jeweils geeigneten präparativen Bedingungen bewirkt. Richtung weisend waren hierbei die kristallochemischen Arbeiten von V. M. Goldschmidt<sup>9)</sup>, der die in Frage kommenden Sesquioxyde hergestellt und röntgenographisch festgelegt hat. Zu beachten war besonders, daß zur Ausbildung des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , also der Korund-Form, eine Temperatur von etwa  $1200^\circ$  erforderlich ist. Für die isomorphe Einlagerung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und für  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ergeben sich keinerlei Schwierigkeiten hierbei, da diese Verbindungen bei der gleichen hohen Temperatur entstehen oder beständig sind. Bei der Einlagerung der an sich geringen Mengen von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  in das Grundmaterial ist es wesentlich, daß bei Zumischung des  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  zum Ausgangs-Alaun oder zum  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  der entstehende Korund das Rhodiumsesquioxyd, das sich bei  $1100^\circ$  in Rhodium und Sauerstoff spaltet, genügend stabilisiert, wie unsere Versuche zweifellos ergaben. Überhaupt ist die Tendenz des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seine Krystallform den so nahe verwandten Oxyden aufzuzwingen, hervorzuheben. Chrom- und Rhodiumsesquioxyd wurden in Konzentrationen von 0.1–2.5% zugegeben;  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  durch Zersetzung von reinsten Lösungen von Rhodiumtrichlorid gewonnen.

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. **38**, 849 [1932].

<sup>5)</sup> E. Tiede u. R. Piwonka, l. c.

<sup>6)</sup> B. **46**, 2229 [1913].

<sup>7)</sup> Für alle Einzelheiten wird auf die Dissertation von H. Lüders (Berlin, 1934) verwiesen.

<sup>8)</sup> Tiede u. Piwonka, l. c.

<sup>9)</sup> Geochem. Verteilungsgesetze, Bd. V u. VII (Oslo, 1925/1926).

Zur Herstellung des Al-Ti-Sesquioxyd-Präparates wurde reinstes  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 0.05% Titansäure verrieben und in einem mit Titantrichlorid beladenen Wasserstoffstrom 2 Stdn. bei etwa  $1000^\circ$  geglüht; man erhält ein je nach dem  $\text{TiCl}_4$ -Gehalt des  $\text{H}_2$ -Stromes helles, stahlblaues bis tintenblaues Pulver. Bei höheren Titan-Konzentrationen und beim Glühen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -Gemische an der Luft bei etwa  $1350^\circ$  erhält man einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Titan-Phosphor, der aber, wie die optische Untersuchung ergab, immer — wenn auch nur in Spuren — auch Titansesquioxyd enthält. Wir werden auf dieses Präparat, das also den früher erwähnten echten Aluminiumoxyd-Phosphoren, die durch Mangan oder Platin aktiviert sind, zuzurechnen ist, noch zurückkommen, weil die doppelte Funktion, die Titan in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen spielen kann, von prinzipieller Bedeutung ist. Das Aluminiumoxyd-Titansäure-Präparat kann durch langdauerndes Erhitzen in mit  $\text{TiCl}_4$ -beladenem Wasserstoff in das isomorphe System der beiden Sesquioxyde umgewandelt werden, wobei es die Eigenschaften eines „Phosphors“ verliert.

Vanadiumsesquioxyd läßt sich ohne Schwierigkeiten durch mechanische Vermischung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und anschließendes Glühen im Wasserstoffstrom bei etwa  $1300^\circ$  als leicht graugrün gefärbtes Pulver isomorph in das Aluminiumoxyd einlagern. Zur Anwendung kommen die üblichen Konzentrationen von 0.1–2.5%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Der bei der Glühoperation zu beobachtende Farbumschlag von graublau in graugrün entspricht ganz dem Auftreten der „Rubin-Färbung“ bei der Umwandlung des grünen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Gemenges bei  $1250^\circ$ . Es gelingt übrigens auch, aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ -Ausgangsmischungen durch Glühen an der Luft sesquioxyd-haltige Produkte zu gewinnen, da auch hier die starke Neigung des Aluminiumoxyds, das Korund-Gitter den verwandten Verbindungen aufzuzwingen und zu stabilisieren, in Erscheinung tritt.

Eisensesquioxyd ist dimorph. Unter  $678^\circ$  soll nach Sosman und Hostetter<sup>10)</sup> die mit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  isomorphe  $\alpha$ -Form, oberhalb dieser Temperatur die  $\beta$ -Form beständig sein. Die Literatur-Angaben über die Höhe der Umwandlungs-Temperatur widersprechen sich, doch haben neuerdings Geilmann, Klemm und Meisel<sup>11)</sup> bei der thermischen Zersetzung eines wasserhaltigen Eisensilicates, des Nontronits, noch bei  $1000^\circ$  die  $\alpha$ -Form des Eisensesquioxyds gefunden. Es war daher zu erwarten, daß die geringen, für unsere Präparate erforderlichen Mengen an Eisenoxyd auch bei  $1200$ – $1300^\circ$  in der Korund-Struktur in Aluminiumoxyd eingelagert werden. Die Versuche bestätigten unsere Erwartungen und waren auch im Einklang mit einer während unserer Arbeit veröffentlichten Untersuchung von Mittasch, Keunecke und Brill<sup>12)</sup>, die an Misch-Katalysatoren aus Aluminiumoxyd-Eisenoxyd bei  $1100^\circ$  selbst dann noch Mischkrystall-Bildung beobachteten, wenn das Eisenoxyd schon in größerer Konzentration als das Aluminiumoxyd im fertigen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Mischkrystall vorlag. Auch brauchte die Oxyduloxyd-Bildung (Magnetit) aus dem Eisenoxyd oberhalb  $1350^\circ$  von uns nicht berücksichtigt zu werden, da nach Beobachtungen von Warth<sup>13)</sup> und ganz kürzlich von v. Wartenberg und Reusch<sup>14)</sup> gezeigt wurde,

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 807, 1188 [1916].

<sup>11)</sup> Naturwiss. **20**, 639 [1932].

<sup>12)</sup> Ztschr. Elektrochem. **38**, 666–673 [1932]. <sup>13)</sup> Chem. News **84**, 305 [1901].

<sup>14)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **207**, 1 [1932].

daß Aluminiumoxyd-Eisensesquioxid-Gemische bis etwa  $1600^{\circ}$  beständig sind. Als bester Präparationsweg erwies sich die gemeinsame Ausfällung von Eisen- und Aluminiumhydroxyd und anschließendes Glühen des mit Wasser gewaschenen und im Trockenschrank vorgetrockneten, glasigen Gemisches 1 Stde. an der Luft bei  $1250^{\circ}$ . Man erhält eine weiße, pulvrige Masse, wenn auf 5 g reinsten Alauns 1 mg Eisenoxyd als Eisen-nitrat in Lösung zugegeben war.

Beim Galliumsesquioxid liegen die besonders von V. M. Goldschmidt geklärten kristallochemischen Verhältnisse ähnlich wie beim Eisenoxyd. Die Umwandlung der  $\alpha$ -Form (Korund-Gitter) in die  $\beta$ -Form erfolgt zwar oberhalb  $600^{\circ}$ , doch haben v. Wartenberg und Reusch<sup>14)</sup> selbst noch an bei etwa  $2000^{\circ}$  entstandenen Schmelzkugeln von Aluminiumoxyd-Galliumoxyd-Gemischen Korund-Mischkristall-Bildung beobachten können. Die Darstellung unserer fluoreszenzfähigen  $Al_2O_3$ - $Ga_2O_3$ -Mischkristalle erfolgte analog der beim Eisensesquioxid befolgten Methode. So wurden 5 g reinsten Alaun mit 0.5 mg  $Ga_2O_3$  (= 0.1% Ga) als Galliumnitrat-Lösung versetzt und das ausgefällte Hydroxyd-Gemisch geglüht. Es resultiert ein weißes Pulver.

Die physikalische Untersuchung der so gewonnenen Sesquioxid-Mischkristallpulver geschah nach den oft bewährten Lenardschen Methoden. Grundlegend wichtig war die Feststellung, daß, unserer Erwartung entsprechend, außer dem in dieser Hinsicht schon bekannten Verhalten der Chrom- und Rhodium-Präparate auch die Sesquioxid-Mischungen aus  $Al_2O_3$  mit den entsprechend eingebauten Oxyden von Titan, Eisen, Vanadium und Gallium nur fluoreszenzfähige Systeme ergaben. Sie unterscheiden sich also sehr deutlich von den Aluminiumoxyd-Phosphoren, die als

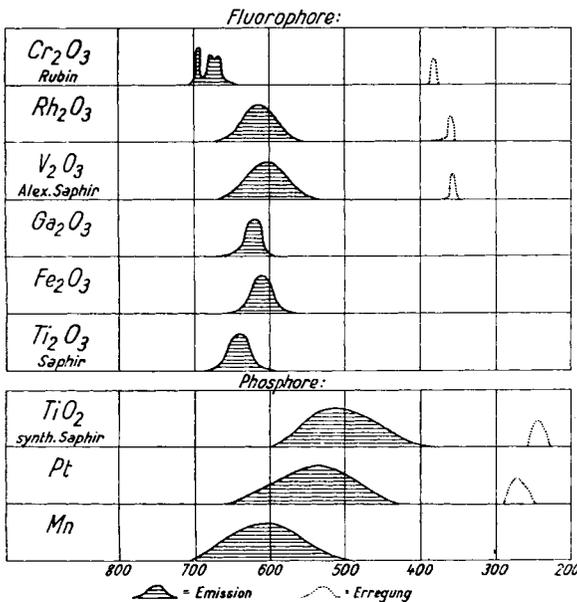


Fig. 1:

Lumineszenz-Banden des  $\alpha$ -Aluminiumoxyds (Korund).

wirkende gitter-fremde Elemente Platin, Mangan und auch Titan in besonderer Form eingebaut haben. Im allgemeinen benutzen wir zur Erregung Kathodenstrahlen, zumal durch Eisen-Bogenlicht nur die titan- und die vanadinhaltigen Sesquioxyde erregt werden konnten. Es konnte deshalb auch nur bei diesen Präparaten die Erregungs-Verteilung, d. h. die spektrale Lage der die Lumineszenz erzeugenden Wellenlängen, ermittelt werden. Die Ergebnisse der — unseren Hilfsmitteln entsprechend — nur orientierenden optischen Untersuchung sind in Fig. I festgelegt

und mit den früher ermittelten und von uns nachkontrollierten Konstanten der Platin- und Mangan-Phosphore verglichen. Es leuchtet das bei Kathodenstrahl-Erregung in schön weinroter Farbe aufleuchtende Aluminium-Titan-Sesquioxid-Präparat keine Spur nach, ist also als Fluorophor zu kennzeichnen; auch bei Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  und bei Erhöhung der Versuchstemperatur im Kathoden-Strahl änderte sich das Bild nicht. Das, wie erwähnt, nicht absolut  $Ti_2O_3$ -freie Titansäure enthaltende Präparat zeigte eine blaue bis blauweiße Kathodo-fluoreszenz und leuchtete als echter Phosphor nach Abschalten der Kathoden-Strahlen lange in blaugrünem Lichte nach. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Erscheinungen können zum Titan-Nachweis in aluminiumoxyd-haltigen Produkten herangezogen werden, z. B. in fast allen hochgeglühten, technischen Aluminiumoxyden, Gegenständen aus Sinter-Korund und dgl.

Der Titan-Phosphor besitzt, soweit unsere Hilfsmittel erkennen ließen, in charakteristischer Analogie zu den Pt- und Mn-Phosphoren zwei getrennte Banden in der Emission, während alle Fluorophore diese Erscheinung nicht zeigten, sondern durchgehend erregbar waren. Beim Gallium- und beim Eisen-Fluorophor waren die Luminescenz-Effekte relativ schwach. Offenbar ist das eine Folge der nicht sehr idealen Präparations-Möglichkeiten dieser Systeme. Hervorgehoben sei an dieser Stelle noch, daß zwar z. T. auffällig schmale Emissions-Banden vorliegen, die linienhafte Emission aber der Chrom-Aluminiumoxyde nicht beobachtet wurde. Diese eigenartige, das Interesse der Physiker immer wieder wachrufende „Rubin-Fluoreszenz“, die noch verschiedentlich bei gleichzeitig Aluminium und Chrom enthaltenden Kristallen beobachtet werden kann, muß wohl in der Hauptsache auf ein Zusammenspiel dieser beiden Elemente zurückgeführt werden<sup>15)</sup>.

Wir finden also, daß nur die im Korund-Gitter vorliegenden Sesquioxide luminescenzfähig sind, und sehen in den charakteristisch übereinstimmenden optischen Effekten eine Bestätigung dafür, daß zumal bei dem großen Überschuß an Aluminiumsesquioxid bei unseren Präparaten, auch bei ungünstigen Darstellungs-Bedingungen das Korund-Gitter diesen Systemen aufgezwängt wird. Bemerkenswert ist ferner, daß nach unseren Versuchen alle bekannten, im Korund-Gitter kristallisierbaren Sesquioxide — dem Aluminiumoxyd-Grundmaterial eingebaut — zu fluorescenzfähigen Systemen führen, an sich schon ein Hinweis auf die Notwendigkeit und Bedeutung der isomorphen Einlagerungen, die, wie hier schon erwähnt sei, entsprechende Rollen in den Edelsteinen, ihren Nachbildungen und ihren Färbungen spielen. Abgesehen von dem besonderen Fall des chromsesquioxid-haltigen Aluminiumoxyds zeigen die Emissions-Banden auffällig gleichen und symmetrischen Bau. Offenbar sind die kristallographischen Grundbedingungen in den Fluorophoren wesentlich einfacher als in den Phosphoren, in denen der größeren Gitter-Störung wegen die Nachleucht-Erscheinungen auftreten. Die in den Phosphoren und Fluorophoren verschiedenen mittleren Ausdehnungen der Emissions-Banden hängen mit dem Gitter-Bau und den entsprechenden Deformationen zusammen, wobei die Deformation in Richtung der langen Achse des Rhomboeders vielleicht besondere Bedeutung besitzt, da auf ihr die Metallatome (Al, Cr, Ti usw.) liegen<sup>16)</sup>. So mag es

<sup>15)</sup> vergl. O. Deutschbein, Ann. Physik [5] **14**, 751 [1932].

<sup>16)</sup> Pauling u. Hendricks, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 781 [1925].

kommen, daß wohl das Rhodium- und das Vanadiumsesquioxid, deren Dimensionen (s. Tabelle 1) erheblich von denen des  $\alpha$ -Aluminiumoxyds ab-

Tabelle I: Zusammenhang von Gitter-Daten und Banden-Ausdehnung bei Aluminiumoxyd-Fluorophoren.

Korund-Reihe	Gitter-Daten		Differenz gegen die Daten des $\text{Al}_2\text{O}_3$		Achsen-Differenz gegenüber $\text{Al}_2\text{O}_3$ in $\text{\AA}$	Durchschnittl. Banden-Ausdehnung in $\mu\mu$
	a in $\text{\AA}$	$\alpha$	$\Delta a$	$\Delta \alpha$		
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.13	$55^016'$	—	—	—	—
$\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.28	$55^035'$	+0.15	+ 19'	+0.35	26
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.34	$54^058'$	+0.21	— 18'	+0.55	35
$\text{Ti}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.42	$56^032'$	+0.29	+1 <sup>0</sup> 16'	+0.61	42
$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.43	$54^058'$	+0.30	— 18'	+0.78	48
$\text{Rh}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.47	$55^040'$	+0.34	+ 24'	+0.82	67
$\text{V}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.43	$53^053'$	+0.30	—1 <sup>0</sup> 23'	+0.90	76

weichen, auch relativ breite Banden in den entsprechenden Fluorophoren erzeugen; Titansesquioxid ruft dagegen, trotz seiner vom  $\alpha$ -Aluminiumoxyd auch recht verschiedenen Gitter-Daten, im Korund nur eine schmale Fluorescenz-Bande hervor, weil die Deformation in Richtung der langen Achse des Rhomboeders durch den größeren Rhomboeder-Winkel ( $\alpha$ ) fast kompensiert wird. Galliumsesequioxid, das die geringste Gitter-Änderung unter den Sesquioxiden hervorruft, hat, diesen Überlegungen entsprechend, nach unseren Versuchen die schmalste Bande. Die Zusammenstellungen in der Tabelle 1 geben wir mit dem durch unsere bescheidenen physikalischen Beobachtungsmittel gebotenen Vorbehalt. Danach bilden die Aluminiumoxyd-Fluorophore mit zunehmender Deformation in Richtung der langen Achse und zunehmender Banden-Breite folgende Reihe:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , —  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , —  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , —  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Die von E. Tiede und A. Schleede<sup>17)</sup> zuerst ausgesprochene Forderung kristalliner Struktur aller luminescenzfähigen Systeme ist auch hier maßgebend.

Es war naheliegend, unsere phosphorescenz-chemischen und kristallochemischen Resultate zu den natürlichen und auch synthetischen Edelsteinen der Korund-Reihe in Beziehung zu setzen. Wir mußten aber hierfür zunächst die nur in feinkristalliner, pulverförmiger Beschaffenheit vorliegenden Präparate, möglichst ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung, zu schmelzen versuchen. Wir benutzten einmal hierfür im Prinzip die Methode von Verneuil und schmolzen die zu Stäbchen geformten Pulver im Knallgas-Gebälse zu Kügelchen mehr oder weniger klarer Durchsicht zusammen. Mit besonderem Vorteil aber benutzten wir dann die vor vielen Jahren von Tiede<sup>18)</sup> angegebene Arbeitsweise der Schmelzung durch Kathodenstrahlen-Energie. Wir verbesserten den Kathodenstrahl-Ofen von 1913 erheblich durch Benutzung einer magnetischen Konzentrierspule, wie

<sup>17)</sup> B. 53, 1721 [1920].

<sup>18)</sup> vergl. Fußnote 6, ferner Tiede u. Birnbräuer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 87, 129 [1914].

sie von Ruska und Knoll<sup>19)</sup> für die Zwecke ihres Oscillographen entwickelt worden ist.

Wir schoben die Spule über das die Kathode tragende Quarzrohr des Ofens und konnten nun durch beliebige Einschnürung des Strahlenbündels und scharfe Einstellung des Brennfleckes auf unsere zu Stäbchen gepreßten Substanzen gegen früher erheblich gesteigerte Wirkungen erzielen. Auch war es nun möglich, die von magnetischem Material ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bewirkte Ablenkung des Kathoden-Strahls wirksam aufzuheben und besonders auch die Unterlage der Stäbchen (Hartporzellan) der Kathodenstrahl-Wirkung zu entziehen. Um völlig reduzierende Wirkungen zu erzielen, ließen wir in bestimmten Versuchen durch eine Palladium-Capillare die winzigen Wasserstoff-Spuren eintreten, die zum Betrieb der gashaltigen Röhre notwendig waren. Wir bekamen so ganz befriedigende und für unsere wissenschaftlichen Zwecke ausreichende Resultate. Für eine Synthese von Edelsteinen waren unsere apparativen Einrichtungen aber nicht brauchbar<sup>20)</sup>.

Unsere in den Zusätzen chemisch wohldefinierten Schmelzproben erlaubten vergleichende Untersuchungen hinsichtlich der Luminescenz und der Eigenfarbe mit den natürlichen und künstlichen Edelsteinen vom Korund-Typus. Die Färbung des Rubins wird auf Chrom-Gehalt zurückgeführt, obwohl es erst in letzter Zeit gelungen ist, wenigstens auf spektroskopischem Wege<sup>21)</sup> Chrom in den Natursteinen nachzuweisen. Während in den kaum mehr zu unterscheidenden Kunst-Rubinen bis 2.5 % Chromoxyd vor dem Schmelzen zugegeben wird, bewirkt die Natur in den langen Zeiträumen der Entstehung der Rubine gleiche Färbung mit nur winzigen Chromoxyd-Mengen. Die Luminescenz-Erscheinungen sind identisch, doch ist es nur in vereinzelt Fällen gelungen, nachleucht-freie Rubine darzustellen. Auch unsere Schmelzproben der  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen zeigten nur noch ein sehr schnell abklingendes, schwaches Nachleuchten, das ohne weiteres sich von dem langandauernden Nachleuchten der Phosphore unterscheiden läßt. So kann das Fehlen jeden Nachleuchtens wohl zur Unterscheidung der natürlichen Rubine von den synthetischen Produkten mitherangezogen werden, jedenfalls aber spricht es für eine ideale Mischkristall-Bildung im Natur-Rubin. Man unterscheidet bei den allochromatischen Färbungen, wie sie in den Korund-Edelsteinen vorliegen, zwischen diluter und isomorpher Färbung. Es wäre zu diskutieren, ob etwa in den künstlichen Rubinen infolge des relativ hohen Chrom-Gehaltes doch stärkere Gitter-Störungen als Ursache des Nachleuchtens in Frage kommen. Dilute Färbungen aber geben zu Phosphorescenz Veranlassung. Natürlich können auch geringe Verunreinigungen von Titan vorhanden sein, die für das Nachleuchten verantwortlich gemacht werden können. Auch der Farbton wird durch evtl. Verunreinigungen beeinflußt werden. So erteilt in den siamesischen Rubinen das neben Chromsesquioxid offenbar anwesende Eisensesquioxid diesen Steinen den gelbroten bis bräunlichen Farbton.

Eine völlig dilute Verteilung des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Aluminiumoxyd müßte wohl an einer mindestens teilweise auftretenden grünen Färbung — der Eigen-

<sup>19)</sup> Ztschr. techn. Physik **12**, 389 [1931]. — Wir danken auch hier Hrn. Privatdozent Dr. Max Knoll für freundliche Hilfe.

<sup>20)</sup> Alle Einzelheiten sind der Dissertation von Lüders zu entnehmen.

<sup>21)</sup> Wild u. Klemm, Zentralbl. Mineralog. (A) **1925**, 273, **1926**, 30.

farbe des Chromsesquioxids entsprechend — sich zu erkennen geben. Das Auftreten der roten Färbung kann wohl nur durch vollkommenen Platzwechsel im gleichartigen Gitter erklärt werden<sup>22)</sup>. In den geochemischen Prozessen ist ein spannungsloser Ausgleich bei isomorphem Gitterbau wohl verständlich.

Eisen in isomorpher Einlagerung ergab in unseren Schmelzproben gelbe bis gelbbraune Färbung bei Benutzung des Knallgas-Gebläses, die — allerdings abgeschwächt — die Lumineszenz des pulverförmigen Fluorophors zeigten. Es ist somit wahrscheinlich, daß auch in der Natur durch Eisen-sesquioxyd gefärbte Korunde vorkommen (gelber Saphir).

Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Fluorophor schmolz im Kathodenstrahl-Ofen und im Gebläse zu einer farblosen, bisweilen schwach weißlichen Masse zusammen. Die Schmelzproben zeigten dieselbe Fluoreszenz ohne Nachleuchten wie die pulverförmigen Ausgangsstoffe. Das farblose Galliumoxyd kann natürlich für gefärbte Edelsteine nicht in Frage kommen.

Rhodiumsesquioxyd-haltige Schmelzen konnten nur in stark oxydierender Flamme erhalten werden. Sie zeigten die charakteristische orangefarbene Fluoreszenz. Schmelzflüsse, die mit irgendwelchen Edelsteinen der Farbe nach in Beziehung gesetzt werden konnten, haben wir nicht gewinnen können.

Die Vanadin-Präparate gaben im Kathodenstrahl-Ofen graugrüne Schmelzen, die im künstlichen Licht violettrot erscheinen. Die Fluoreszenz entsprach der des ungeschmolzenen Pulvers, gelb bis gelbrosa ohne Nachleuchten. Fünfwertiges Vanadium lieferte mit Aluminiumoxyd gelbe, vierwertiges blaue Schmelztropfen. Nur die isomorphen Sesquioxyde aber sind fluoreszenzfähig; sie zeigen allein den charakteristischen Farbwechsel. Dieser Farbwechsel läßt erkennen, daß einer der interessantesten Edelkorunde, der sog. „alexandrit-artige Saphir“, mit dem durch  $\text{V}_2\text{O}_5$  isomorph gefärbten Aluminiumoxyd übereinstimmt.

In Kombination mit Chromsesquioxyd und Vanadinoxiden verschiedener Wertigkeits-Stufen lassen sich weitere Edelkorunde synthetisieren. Die spektrale Zerlegung der Kathodolumineszenz kann zur Entwirrung der farbgebenden Komponenten beitragen.

Seit Verneils grundlegenden Arbeiten ist Titan als eine farbgebende Komponente des Saphirs bekannt. Zur Synthese der blauen Kunst-Saphire werden außer Titan noch geringe Mengen Eisen als Oxyduloxyd zugefügt. Die künstlichen Saphire leuchten nach, die natürlichen in vielen Proben nicht. Unser Aluminium-Titan-Sesquioxyd-Fluorophor ließ sich nur im Kathodenstrahl-Ofen zu einer blau gefärbten Masse zusammenschmelzen und zeigte die unveränderte, weinrote Fluoreszenz des pulverförmigen Materials. Im Knallgas-Gebläse bilden sich titansäure-haltige, phosphoreszierende Schmelzprodukte. Wir stellten ferner Schmelzproben im Kathodenstrahl-Ofen aus Gemischen her, die neben Titanoxyd auch Eisenoxyduloxyd enthielten, den bekannten Verneilschen Rezepten entsprechend. Die Resultate der verschiedenen Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei möglichst isomorpher Einlagerung von Titansesquioxyd in Aluminiumoxyd auch ohne Eisen-Zusatz blau gefärbte Produkte erzielt werden können,

<sup>22)</sup> vergl. R. Brauns, Fortschr. Mineralog. usw. 1911, 129; ferner Michel (Verlag Diebener, Leipzig 1926) „Die künstlichen Edelsteine, S. 249 Fußnote.

die nicht nachleuchten. Das Eisen spielt offenbar die Rolle eines Reduktionsmittels bei der Synthese des Saphirs und erleichtert den Übergang der zugefügten Titanoxyde in die Sesquioxid-Stufe. Der künstliche Saphir enthält, wie auch die Lumineszenz-Verhältnisse nahelegen, neben Titansäure Titan-sesquioxid und ist weder rein dilut, noch rein isomorph gefärbt.

Wir zweifeln nicht, daß die phosphoreszenz-chemischen Arbeitsmethoden noch für viele andere mineralchemische Probleme mit Erfolg herangezogen werden können.

Für vielfache Hilfe haben wir Frl. Dr. Frieda Goldschmidt und für materielle Unterstützung der Notgemeinschaft zu danken.

### 345. A. Windaus und M. Deppe: Notiz über das Cinchol.

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1933.)

Vor fast 50 Jahren haben Hesse<sup>1)</sup>, sowie Liebermann<sup>2)</sup> nachgewiesen, daß in der Chinarinde ein sterin-artiger Stoff vorkommt. Hesse hat ihn Cinchol genannt und ihm auf Grund der Analysen des Alkohols selbst und einiger seiner Ester die Formel  $C_{20}H_{34}O$  erteilt. Liebermann hat augenscheinlich dieselbe Verbindung in Händen gehabt und sie zuerst als Oxy-chinoterpen, später als Cholestol bezeichnet; er hat an ihr die bekannte Farbreaktion der Sterine mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure entdeckt. Liebermann möchte die Hessesche Formel „noch nicht adoptieren“, weil er bei der Analyse der Ester höhere Kohlenstoff-Zahlen als Hesse fand.

Wie wir kürzlich in der Notiz über Rhamnol<sup>3)</sup> erwähnt haben, würde ein Sterin von der Formel  $C_{20}H_{34}O$  wegen seiner vermutlich engen Beziehungen zu den Sexual-Hormonen hohes Interesse beanspruchen. Wir haben darum eine analytische Untersuchung des Cinchols vorgenommen. Ermöglicht wurde uns diese durch das Entgegenkommen der Firma E. Merck (Darmstadt), die uns auf unsere Bitte das Roh-sterin aus 200 kg Chinarinde (74 g Sterin) zur Verfügung gestellt hat. Wir sprechen hierfür unsern verbindlichen Dank aus.

Wir haben das Material zunächst acetyliert und eine Probe nach der Methode von Windaus und Hauth<sup>4)</sup> daraufhin untersucht, ob sie ein doppelt-ungesättigtes Phytosterin vom Charakter des Stigmasterins enthalte. Das war nicht der Fall.

Das durch Umkrystallisieren gereinigte Acetyl-derivat haben wir wieder verseift und den gebildeten Alkohol mit Pyridin und *m*-Dinitro-benzoylchlorid in den Dinitro-benzoesäure-ester verwandelt. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester war der Schmelzpunkt konstant bei 200–202°.

23.8 mg Sbst.,  $c = 1.19$ ,  $l = 1$  dm:  $\alpha_D = -0.13^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -10.9^\circ$  in Chloroform.

<sup>1)</sup> A. **228**, 294 [1885].

<sup>2)</sup> B. **17**, 871 [1884], **18**, 1805 [1885].

<sup>3)</sup> B. **66**, 1254 [1933].

<sup>4)</sup> B. **39**, 4378 [1906].