

384. C. Fredenhagen: Über die Emissionsursache der Bunsenflammenspektren. Entgegnung auf eine Kritik des Hrn. E. Baur¹⁾.

(Eingegangen am 6. Mai 1907.)

In seinem vor kurzem erschienenen Buche: »Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie« geht Hr. E. Baur auf S. 31 zunächst auf die Pringsheimsche²⁾ Ansicht ein, »nach der Natrium und andere Metalle in der Flamme nur im Entstehungszustande leuchten sollen, wenn sie gerade durch die reduzierende Wirkung der Flamme aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt worden sind«, und fährt dann fort: »Neuerdings ist von Fredenhagen³⁾ eine der Pringsheimschen entgegengesetzte Ansicht vertreten worden, wonach der in der Flamme vorhandene Sauerstoff die Flammenspektren der Alkalien hervorbringt infolge von Reaktionsluminescenz während der Verbrennung. Nun besteht im Innern der Bunsenflamme nach Haber und Richardt⁴⁾ Wasserstoffgleichgewicht, die Temperatur bewegt sich zwischen 1500° und 1800°. Aus den Dissoziationskonstanten der Kohlensäure oder des Wassers kann man die zugehörige Konzentration des Sauerstoffs berechnen. Man findet dieselbe der Größenordnung nach durchschnittlich zu 10^{-8} Atmosphären. Für Natrium liegt nun zwar die Grenze der spektroskopischen Nachweisbarkeit in derselben Gegend; für alle anderen Metalle, die in bedeutend höherer Konzentration in der Flamme vorhanden sein müssen, als einem Partialdruck von 10^{-8} Atmosphären entspricht, um spektroskopisch sichtbar zu sein, reicht die im Innern der Bunsenflamme vorhandene Sauerstoffmenge aber nicht hin, so daß Oxydation als Ursache des Leuchtens so gut wie ausgeschlossen erscheint«.

Diese Kritik meiner Ansicht möchte ich nicht unwidersprochen lassen. Nach meiner Auffassung sind, wie Hr. Baur richtig bemerkt, die Bunsenflammenspektren als Reaktionsluminescenzspektren während der Vereinigung der betreffenden Stoffe mit Sauerstoff aufzufassen. Die wesentlichste Stütze meiner Ansicht liegt in der experimentell völlig sichergestellten Tatsache, daß die bekannten Bunsenflammenspektren nur in den Sauerstoffflammen, d. h. nur in solchen Flammen auftreten, in denen irgend ein Stoff, z. B. Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan oder Schwefel mit Sauerstoff verbrennt. In den Nichtsauerstoffflammen,

¹⁾ Bd. V des Handb. der angew. phys. Chem.; Leipzig 1907, Joh. Ambr. Barth.

²⁾ Rapp, Congr. Phys. Paris **2**, 122–126 [1900].

³⁾ Drudes Ann. **20**, 133 [1906]. ⁴⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **38**, 1.

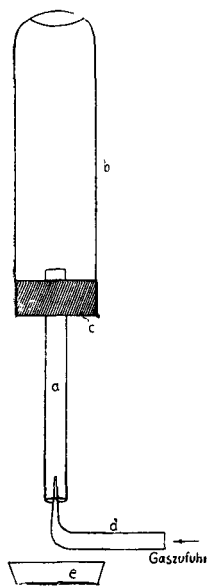
z. B. in der Chlorwasserstoffflamme, bleiben diese Spektren aus, und ebenso kann man ihre Intensität in der gewöhnlichen Bunsenflamme weitgehend dadurch zurückdrängen, daß man Chlor, Brom, Jod oder Fluor in hinreichendem Überschuß in die Bunsenflamme einführt. Die in dieser Richtung von anderen Autoren und mir ausgeführten Versuche erstrecken sich besonders auf die Bunsenflammspektren von Na, K, Li, Tl, Ca, Ba, Sr und Cu. Von diesen Metallen geben Na, K, Li und Tl in den Nichtsauerstoffflammen überhaupt keine charakteristischen Flammenfärbungen, während Ca, Ba und Sr und besonders Cu in ihnen besondere, von den Bunsenflammspektren oder, allgemeiner gesagt, von den Sauerstoffflammspektren völlig verschiedene Spektren emittieren¹⁾.

Auf diese Versuche geht Hr. Baur nun freilich — und von seinem Standpunkte aus auch mit einigem Rechte — mit keinem Worte ein, da er von vornherein die Richtigkeit des Ausgangspunktes meiner Auffassung bezweifelt, indem er durch die oben wiedergegebenen Ausführungen darzulegen sucht, daß in der Bunsenflamme die von mir vorausgesetzten Oxydationsvorgänge überhaupt nicht eintreten können. Mir scheinen diese Ausführungen jedoch in keiner Weise zutreffend zu sein, denn mit dem gleichen Rechte, mit dem Hr. Baur hier darlegt, daß in der Bunsenflamme Natrium nicht oxydiert werden könne, weil in der Bunsenflamme Wassergleichgewicht mit dem entsprechend geringen Sauerstoffdruck vorhanden ist, könnte er auch bezweifeln, daß Wasserstoff in der Bunsenflamme verbrennen könne. Der Irrtum des Hrn. Baur liegt eben darin, daß er zur Beurteilung der Vorgänge, die in der Bunsenflamme möglich sind, die Verhältnisse für ausschlaggebend hält, die in dem von der inneren und der äußeren Verbrennungszone begrenzten Inneren der Bunsenflamme vorhanden sind, während hierfür gerade die Verhältnisse in den beiden Verbrennungszonen selbst maßgebend sind, wie es dem Analytiker ja von der Anstellung der Flammenproben hinreichend bekannt ist. In der inneren, dem sog. Reduktionsraum entsprechenden Verbrennungszone werden nur solche Stoffe merklich oxydiert, deren Affinität zum Sauerstoff der des Wasserstoffs angenähert gleich oder überlegen ist, während in der äußeren Verbrennungszone, die dem sog. Oxydationsraume entspricht, auch Stoffe mit einer relativ geringen Verwandtschaft zum Sauerstoff der Oxydation verfallen. Die Alkalimetalle mit ihrer großen Affinität werden sich daher schon in der inneren Verbrennungszone oxydieren, während sich das Kupfer erst in der äußeren Verbrennungszone oxydieren wird.

¹⁾ Vergl. Fredenhagen, *Drudes Ann.* **20**, 133 [1906], woselbst auch weitere Literaturnachweise.

Nach meiner Auffassung müßten daher die Flammenfärbungen der Alkalimetalle schon in der inneren Verbrennungszone erscheinen, während die des Kupfers erst in der äußeren Verbrennungszone auftreten dürfte. Dies ist nun in der Tat der Fall, und es ist schon von A. Smithells¹⁾ ein sehr schönes Experiment zur Demonstration dieser interessanten Tatsache gegeben worden, die aber wohl erst durch meine Auffassung eine befriedigende Deutung erhält. Smithells benutzt zur Demonstration einen Bunsenbrenner, bei dem durch ein übergeschobenes weites Glasrohr die beiden Verbrennungszonen weit von einander getrennt sind, so daß man die Farbe der einen Verbrennungszone ohne den störenden Einfluß der anderen beobachten kann. Um die Flamme mit den Salzdämpfen zu speisen, bediente sich Smithells eines Zerstäubers. Nach dieser Richtung aber können wir mit Hilfe der neuesten Beckmannschen Methode zur Erzeugung der Flammenspektren²⁾ zweckmäßiger verfahren.

Der ganze Apparat erhält dann die nebenstehend skizzierte Gestalt. *a* ist ein etwa 1.2 cm weites und 15 cm langes Glasrohr, über das der Kork *c* übergeschoben ist, der das etwa 4.5 cm weite und



20 cm lange und an seinem oberen Ende bis etwa auf 3 cm verjüngte Glasrohr *b* trägt. Das Gas wird durch ein passend ausgezogenes und rechtwinklig gebogenes Glasrohr *d* in das Rohr eingeführt und unter den ganzen Apparat das Schälchen *e* gesetzt, das Lösungen derjenigen Salze enthält, deren Flammenfärbungen man beobachten will. Beim Entzünden brennt der innere Kegel auf dem Rohr *a* und der äußere oben aus *b* heraus. Bei senkrechter Anordnung läßt sich durch Regulierung der Gaszufuhr leicht ein völlig ruhiges Brennen erzielen. Wenn man nun in dem Gefäß *e* eine Gasentwicklung ein treten läßt, so reißen die sich entwickelnden Gasbläschen Flüssigkeitsteilchen mit, die durch den in *a* aufsteigenden Luftstrom in die Flamme geführt werden und ihr die betreffenden Färbungen erteilen. Um die Flammenfärbungen zu erzielen, gibt man nach Beckmann in die Salzlösungen einige Stückchen verkupfertes Zink und einige Tropfen Säure,

oder im Falle der Kupferlösungen einige Tropfen Wasserstoffsperoxyd (das Kupfer würde durch das Zink ausgefällt werden), worauf

¹⁾ Phil. Mag. [V] **39**, 132 ff. [1895].

²⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 641 [1907].

zugleich mit der Gasentwicklung auch die Flammenfärbungen der mitgerissenen Salzteilchen auftreten.

Man kann sich auf diese Weise leicht durch den Versuch überzeugen, daß eine Kupferlösung den äußeren Kegel intensiv grün färbt, während der innere keine Farbänderung erleidet, und daß andererseits z. B. durch eine Lithiumlösung der innere Kegel intensiv rot gefärbt wird, während — wenigstens bei einer hinreichend verdünnten Lithiumlösung — der äußere Kegel nur noch eine schwache Färbung annimmt, zum Zeichen, daß das Lithium schon in der inneren Verbrennungszone zum weitaus größten Teile oxydiert ist.

Eine Lösung, die zugleich Lithium und Kupfersalz enthält, läßt mit Wasserstoffsperoxyd beide Erscheinungen neben einander auftreten, so daß man eine Flamme mit einem roten inneren und einem grünen äußeren Kegel erhält. Dieser auch als Vorlesungsexperiment vorzüglich geeignete kleine Versuch widerlegt natürlich wieder vollständig die obige Baurische Kritik und läßt wohl kaum eine andere Deutung zu, als daß die Flammenspektren Reaktionslumineszenzspektren darstellen ¹⁾).

Leipzig, 3. Mai 1907. Theoret.-physik. Institut.

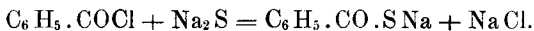
385. Emil Fromm und Ph. Schmoldt: Über die Thio- benzoesäuren.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslab. zu Freiburg i. Bg., Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 3. Juni 1907.)

Thiolbenzoesäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$.

Nach Engelhardt ²⁾ gewinnt man thiolbenzoesaures Natrium aus Benzoylchlorid und Schwefelnatrium:



Die trockne Destillation dieses Natriumsalzes ergab einen längst bekannten Körper, nämlich Thionessal oder Tetraphenyl-thiophen, vom Schmp. 184°.

0.0659 g Subst.: 0.0394 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}S$. Ber. S 8.24. Gef. S 8.18.

¹⁾ Siehe hierzu auch zwei soeben in der physikalischen Zeitschrift erschienene Artikel.

²⁾ Ztschr. für Chemie 4, 355.