

**IV. Ueber die Spectral-Erscheinungen des Phosphorwasserstoffs und des Ammoniaks;
von Dr. Karl Berthold Hofmann.**

Wenn man das blasse Licht, das von einem an der Luft liegenden Phosphorstück ausgestrahlt wird, mit jenem vergleicht, welches Phosphor beim Verbrennen in Sauerstoff aussendet, so überzeugt man sich, daß es in beiden Fällen wesentlich gleiche spectroskopische Erscheinungen bietet. Man sieht dann ein continuirliches Spectrum, das der Intensität des Lichtes entsprechend mehr oder weniger hell erscheint und keine abgesonderten Streifen erkennen läßt.

Anders verhält es sich mit der charakteristischen, seit Dusard und Blondlot zum Nachweis von Phosphor benutzten Flamme, die bei Verbrennung von Phosphorwasserstoff entsteht.

Wenn man in einem Wasserstoff-Entbindungsapparat etwas Phosphor dem Zink zusetzt, so brennt das sich bildende Gas mit einer Flamme, deren innerer Kegel schön grün gefärbt erscheint. Dieselbe Flamme erhält man, wenn man trockenen oder nassen Wasserstoff anzündet, der vorher durch eine Glasröhre gegangen ist, in welchem sich ein kleines Stückchen Phosphor befindet, das von Zeit zu Zeit ganz mäßig mit einer Spirituslampe angewärmt wird.

Untersucht man nun diesen grünen Lichtkegel im Spectralapparat, so erhält man ein Bild von grünen Streifen, das zuerst von Christofle und Beilstein (*Sur le spectre du phosphor*, *Compt. rend.* T. 56, p. 399 und *Ann. de Chim. et Phys.*, (IV. Sér., Vol. III, p. 280) gezeichnet worden ist. Zu den drei Streifen, welche die genannten Beobachter aufgeführt haben, kommt bei größerer Intensität der grünen Flamme noch eine vierte sehr feine Linie hinzu.

Sämmtliche Linien liegen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und F im grünen Theil des Spectrums. Die *erste* (mit α in Fig. 10 Taf. I bezeichnet) fällt zum Theil mit der ersten grünen Liniengruppe vom inneren Kegel der Kohlenwasserstofflamme (Fig. 11) zusammen. Die erste Linie jener Gruppe halbirt nämlich die Linie P_α . Darauf folgt die feine Linie P_β , welche verglichen mit den Spectralerscheinungen einer Bariumverbindung (Fig. 9) enthaltenden Flamme in den Raum zwischen Ba_γ und Ba_δ fällt, diesen in zwei nahezu gleiche Hälften theilend, etwas wenigens dem Ba_γ näher. Sie entspricht dem rechten Rande Ca_β (Fig. 6) ¹⁾. Die *dritte* Linie γ oder vielmehr ein breiteres Band liegt zu beiden Seiten von E und entspricht dem linken Rande von Ba_α . (Fig. 9). Die *vierte* Linie (P_δ) endlich liegt nahe bei der Fraunhofer'schen Linie b und entspricht vollkommen Ba_β , fällt somit in die zweite grüne Liniengruppe des inneren Leuchtgaskegels. (Fig. 11.)

Man kann die Spectralerscheinungen bekanntlich deutlicher machen, wenn man die Flamme mittelst einer in sie gehaltenen Porzellanplatte zurückdrückt.

Der innere Kegel der Phosphorwasserstofflamme erscheint dem freien Auge selbst dann noch deutlich grün, wenn derselbe kein Spectrum mehr liefert. Die grüne Flamme verschwindet aber gänzlich, wenn man den PH_3 über gewöhnlichem Rüböl auffängt, mit demselben schüttelt und 2 bis 3 Stunden im Contact stehen läßt. Wenn man das so behandelte Gas dann ausströmen läßt und anzündet, so zeigt die Flamme keine Spur von grüner Farbe.

Die Bildung des Spectrums läßt dem ersten Anschein nach dreierlei Erklärungsweisen als zulässig erscheinen.

Entweder das Spectrum entsteht

- 1) durch Verbrennen des Phosphors oder
- 2) durch Glühen des PH_3 oder endlich
- 3) durch ein anderes, unten näher zu erörterndes Moment.

1) Unter *rechts* wird hier und im weiteren Verlauf der Darstellung der nach Violett, unter *links* der nach Roth sehende Theil gemeint.

Die erste Annahme (Verbrennung des Phosphors) kann als unstatthaft zurückgewiesen werden. In solchem Falle müßte nämlich bei Verbrennung von Phosphor in Luft, wenigstens eine Andeutung von Spectralstreifen vorhanden seyn. Dies beobachtet man aber nicht. Ja man kann sich vielmehr von der Unstatthaftigkeit dieser Annahme direct durch den Versuch überzeugen. Erhitzt man nämlich den Phosphor in der Glasröhre nur etwas unvorsichtig, so verschwindet die grüne Flamme und eine gelblichweiße tritt an ihre Stelle. Dem entsprechend verschwinden die grünen Spectralstreifen und werden durch ein mehr oder weniger lichtstarkes, continuirliches Spectrum ersetzt. Es hat sich unter diesen Verhältnissen mehr Phosphordampf gebildet als der durchströmende H in PH_3 umzuwandeln vermochte und dieser geräth nun in der Phosphorwasserstofflamme als Phosphorsäure ins Glühen und giebt, wie jeder feste glühende Körper, Strahlen von den verschiedensten Brechungsindices aus.

Die zweite Annahme, daß es glühender PH_3 sey, der die grünen Strahlen aussendet, erscheint bei näherer Betrachtung auch unhaltbar.

Wenn man nämlich PH_3 durch eine glühende Röhre leitet, so zerfällt er in seine Elemente. Die bei dem chemischen Vorgang in der Phosphorwasserstofflamme erzeugte Temperatur ist unzweifelhaft hoch genug um dies zu bewirken.

Es bleibt noch eine andere Erklärung für das Auftreten des grünen Spectrums übrig: *der chemische Proceß am Mantel der grünen Flamme selbst veranlaßt die Aussendung von Strahlen ganz bestimmter Brechbarkeit.*

Der innere Kegel steckt in einem sehr dünnen lichtschwachen äußeren, welcher auch dem reinen Wasserstoffgas beim Verbrennen zukommt. An der Stelle, wo das ausströmende PH_3 gas mit dem Sauerstoff der Luft zusammentrifft oder nur die hohe Temperatur des verbrennenden Wasserstoffes einwirkt, wird der Phosphor vom H losgetrennt. Wären andere z. B. die von A. Mit-

scherlich ¹⁾ gegebene Erklärungen richtig, daß der vom H abgespaltene und verbrennende Phosphordampf dieses grüne Licht veranlasse, so müßte der Phosphordampf auch bei Abwesenheit von H bei genügend hoher Temperatur das grüne Licht zeigen; dies ist aber nicht der Fall. Wenn man nämlich Kohlenoxyd, sowohl feuchtes, als durch Chlorkalium getrocknetes, über erwärmten Phosphor leitet, so bekommt man nur ein continuirliches Spectrum, ohne jene bei PH_3 auftretenden Streifen. Die Abkühlung der Flamme ändert nichts daran. Es zeigt sich auch dem freien Auge nicht die geringste Spur einer grünen Färbung der Flamme, während bei PH_3 diese noch ganz deutlich ist, wenn man im Spectroskop keine Streifen mehr wahrnehmen kann.

Dieselben Gesichtspunkte, welche sich für die Beurtheilung der Entstehung des grünen Lichtes in der Flamme vom Phosphorwasserstoff ergeben, konnten voraussichtlich auch anwendbar seyn für die Erklärung der Lichterscheinungen, welche Ammoniak, Arsenwasserstoff ergeben. Zunächst war aber zu entscheiden, ob insofern die Verhältnisse der Ammoniakflamme mit den der PH_3 flamme übereinstimmten, daß auch bei jener die charakteristischen Lichtarten der innern Flamme zugehören.

Um diese Verhältnisse kennen zu lernen, untersuchte ich zunächst mit einem Spectralapparat, der ein einziges stark zerstreues Glasprisma enthielt, den ich für alle diese Untersuchungen benutzte, die Lichtlinien und Bänder, welche beim Verbrennen von Aetzammoniak, ohne und mit H gemengt, entstehen (Fig. 8, Taf. I).

Wenn man an die Mündung eines weiten Rohres, aus welchem größere Mengen von Ammoniak ausströmen, eine Flamme hält, so brennt dasselbe bekanntlich mit einer sehr lichtschwachen, sehr leicht verlöschenden Flamme, deren Spectralerscheinungen wegen dieser Eigenschaft nur mit Mühe untersucht werden können.

1) Ueber die Spectren der Verbindungen und einfachen Körper. Berlin 1864, S. 19.

Um eine ruhig brennende und lichtstarke Ammoniakflamme zu erhalten, wurde eine gläserne Doppelröhre, mit einem engen Innenrohr gewählt, eine Combination, wie sie zum Knallgas- oder Leuchtgasgebläse allgemein im Gebrauche ist. An die Ausmündung wurde ein sehr niedrig brennender Bunsen'scher Brenner so herangerückt, daß seine Flamme den ausströmenden NH_3 Gaskegel eben tangirte. Dadurch wurde das Erlöschen des Gases beseitigt, und das Erscheinen von Spectralstreifen des Leuchtgases vermieden. Als Material zur Entwicklung von Ammoniak wurde nicht Salmiak und Aetzkalk, sondern concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit Kalihydrat verwendet, da in letzterem Falle eine ruhigere Entwicklung von Gas stattfindet und die Beobachtung nicht so bald durch das Hinübersteigen von H_2O in das Gebläse gestört wird.

Der Versuch wurde mit einigen Modificationen wiederholt. Das NH_3 gas wurde einmal ohne, und ein andermal mit Sauerstoff verbrannt; in letzterem Falle wurde der Sauerstoff einmal in das Innen- einmal in das Aussen-Rohr des Gebläses geleitet. Das Spectrum unterschied sich in den beiden letztern Fällen nicht; wohl aber war es, mit dem Spectrum des in Luft verbrennenden Ammoniaks verglichen, vollständiger. In dem schwächer gebrochenen Theil des Spectrums war bei Zufuhr von O keine wesentliche Aenderung zu bemerken, dagegen kam, entsprechend der größeren Lichtstärke der Flamme, auf dem violetten Ende eine größere Zahl von Linien zum Vorschein. Die Menge des Sauerstoffs, die ins Gebläse geleitet wird, darf nicht zu groß seyn, sonst werden wegen zu bedeutender Lichtstärke der breitem Linien, die feineren undeutlich; die den stärkern nahe stehenden scheinen mit diesen zu einem Bande verschmolzen oder können auch ganz übersehen werden.

In Nachfolgendem soll die wechselseitige Lage der Spectrallinien des NH_3 genauer angegeben werden, als es bisher geschehen ist, umsomehr, als das von Dibbits

(*De Spectraal-Analyse. Akademisch Proefschrift, 1863*) gezeichnete von dem unseren etwas abweicht.

Bei der Sonnenlinie C befindet sich eine Doppellinie (α). Die stärkere der beiden, scharf neben Sr_β steht links von C , die feinere auf der rechten Seite von C , so diese Sonnenlinie zwischen sich fassend. Die feinere steht neben dem rechten Rand von Sr_γ . Wenn das Spectrum etwas Lichtstärker wird, erscheinen beide nur als eine einzige dickere Linie. Man sieht sie darum am schärfsten bei sehr grossem Ueberschufs von NH_3 und sehr wenig Sauerstoff.

Zwischen C und D treten von C nach D hin gerechnet folgende Linien auf. Eine sehr feine, welche dem äussersten rechten Rande der Linie 1 im Strontian entspricht, sodann eine breitere (β) mit der Linie 2 des Sr zusammenfallend, darnach die Doppellinie γ , welche mit Ca_α und der Linie 3 im Sr zusammenfällt.

Die nach dem rothen Ende hin stehende ist wieder die stärkere. Dann folgt eine dritte gleich beschaffene Doppellinie δ , die mit Sr_α identisch zu seyn scheint. Bei gleichzeitiger Bildung eines Strontianspectrums aber sieht man, daß sie um ein Minimum mehr gegen D hin liegt. Der zwischen den Doppellinien γ und δ befindliche, ziemlich lichtstarke Raum ist durch eine sehr feine Linie in zwei gleiche Hälften getheilt. Ein Gleiches ist der Fall mit dem Theil des Spectrums zwischen der Doppellinie δ und der Sonnenlinie D . Nur erfolgt hier die Theilung durch zwei sehr feine, scharfe, sehr nahe bei einander befindliche Linien (ϵ). Die Doppellinie γ ist lichtschwächer als δ . Wenn nur so wenig NH_3 verbrennt, daß sich noch eben ein Spectrum bildet, oder bei abnehmender Ammoniakmenge im Erlöschen begriffen ist, so erscheinen noch die Linien β und δ , aber die letztere in solchem Falle nur einfach.

Zwischen D und E , dem lichtstärksten Theil des Spectrums, treten folgende Linien besonders scharf auf.

Eine feine Linie (ζ), die nahe bei Ba_k und Ca_k unserer Zeichnung steht, nur etwas wenig gegen D hin gerückt.

Dieser folgt eine starke mit Ca_2 zusammenfallende Linie η ; sodann eine noch leuchtendere ϑ , die den Raum zwischen Ba_γ und Ba_δ ganz auszufüllen scheint und sich bei Zufuhr von etwas O in zwei Linien auflösen läßt, wovon wieder die stärkere links, die schwächere rechts steht.

Der grüne Theil des Spectrums zwischen η und ϑ ist ungefähr in der Mitte, etwas mehr gegen η hin viel heller. Diese Stelle löst sich bei Zufuhr von wenig Sauerstoff in zwei nicht scharf begränzte Linien auf. Wenn das Spectrum so schwach ist, daß links von D nur β und δ sichtbar werden, dann findet man von den gesammten rechts von D liegenden Linien nur η und ϑ als deutliche Streifen auf dem blaß grünen Grunde.

Nach ϑ folgt noch eine feine Linie, die mit dem rechten Rande der Thalliumlinie (Fig. 7) zusammenfällt, also sehr nahe neben Ba_δ steht.

Mit der Sonnenlinie E fällt eine etwas stärkere Linie i zusammen.

Bei der Sonnenlinie b befindet sich eine Doppellinie k . Die links stehende ist stärker und fällt mit der Sonnenlinie b und somit mit γ des inneren Leuchtgaskegels zusammen.

Zwischen b und F . Die Linie λ mit dem rechten Rande von Ba_β zusammenfallend. Diese Linie ist die letzte, welche man im Ammoniakspectrum sieht, wenn man keinen O dem Gase zusetzt.

Die nun folgenden treten nur bei viel Ammoniak und gleichzeitiger Zufuhr von Sauerstoff auf. Zunächst die Doppellinie μ (die schwächere ist links, die stärkere rechts), die den Raum zwischen b und F theilt, ferner die Linie ν hart an F .

Zwischen F und G folgen 6 mehr oder weniger lichtstarke Bänder ($\rho, \pi, \varrho, \sigma, \tau, \nu$). Von diesen fällt π mit δ , des Spectrums, der innern Leuchtgasflamme und σ mit Sr_β zusammen. Die Linien $\pi, \varrho, \sigma, \tau$ sind in ziemlich gleichen Abständen von einander entfernt.

Ueber G hinaus erstreckt sich noch bis Theilstrich 20

unserer Skale das Spectrum, ohne daß es mit dem benutzten Spectroskop möglich gewesen wäre, dasselbe in weitere Linien oder Bänder aufzulösen. Neben einzelnen Bändern, bei β , δ , ϵ , zwischen ρ und σ hat das Spectrum sehr dunkle Stellen.

Ein Blick auf die über einander gezeichneten Spectren des NH_3 und Sr zeigt eine merkwürdige Aehnlichkeit des rothen Theiles des Ammoniakspectrums mit dem Sr von Sr_α bis Sr_β , was die gegenseitige Lage der Linien betrifft. Diese Aehnlichkeit wird noch augenfälliger, wenn aus oben angeführten Gründen $(\text{NH}_3)_\gamma$ und δ als einfache Streifen erscheinen.

Wenn man NH_3 mit wenig H und noch weniger CO verdünnt, so bekommt man ein unvollständiges Spectrum. Ist sehr viel NH_3 gas vorhanden und leitet man überdies in das Gemisch von NH_3 und H etwas O, so ist das Spectralbild, wie es eben im Vorstehenden geschildert wurde. Nimmt man aber einen Ueberschuß von H oder gar von CO, so bleiben nur β , δ , η , ϑ sichtbar; endlich verschwinden auch sie, von einem continuirlichen Spectrum ersetzt, in welchem man nur mit Mühe etwas lichtstärkere Partien an jenen Stellen entdeckt, wo die genannten Spectralstreifen verschwunden sind. Um geringe Mengen von NH_3 etwa in Gasgemengen nachzuweisen, eignet sich daher die Spectraluntersuchung nicht.

Während bei der Untersuchung des PH_3 selbst bei sehr geringen Mengen von P, die schöne grüne Flamme dem freien Auge sichtbar bleibt, wenn kein Spectrum mehr sich bildet und auf solche Weise das Vorhandenseyn von P verräth, ist dies bei NH_3 nicht der Fall. Die Flamme desselben ist blaß gelb, mit einem geringen grünlichen Schimmer und entzieht sich dadurch sehr leicht der Beobachtung, wenn neben ihr Leuchtgas, oder selbst die lichtschwache Wasserstofflamme brennt.

Ein Versuch, ob man durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes metallisches Arsen ein charakteristisches Spectrum erhalten könnte, gab ein negatives Re-

sultat. Man erhält ein continuirliches Spectrum. Da voraussichtlich Antimon noch ungünstigere Resultate ergeben hätte, wurde von einem solchen Parallel-Versuch abgesehen.

Zur getrennten Untersuchung der *innern* Flamme des ammoniakhaltenden Wasserstoffgases benutzte ich ein Verfahren, welches Prof. Hoppe-Seyler zu derartigen Untersuchungen der Kohlenwasserstoffe und zur Darstellung von Acetylen in reichlicher Quantität seit mehreren Jahren verwendet hat. Das gläserne Gebläse wird durch die Bohrung in der Mitte eines cylindrischen Korkes gesteckt, so daß seine Mündung 2^{cm} hoch über den Kork vertikal hervorragt. Durch die äußere der in einander gesteckten Röhren wird überschüssiges ammoniakreiches Wasserstoffgas, durch die innere wenig Sauerstoffgas geleitet, dann ein weites, oben verengertes Glasrohr vertikal über die Flamme gestülpt, so daß es unten durch den Kork geschlossen wird. Das überschüssige ammoniakhaltige Wasserstoffgas kann oben, wo es aus der engen Oeffnung der weiten Röhre austritt, angezündet werden, und giebt die gleichen spectroscopischen Erscheinungen, wie die Flamme im Innern des Rohres. Diese unter solchen Verhältnissen unmittelbar über der Ausströmungsöffnung des Sauerstoffgases entstehende Flamme entspricht bei genügendem Ueberschuß des brennbaren Gases stets der *innern* Flamme. Auch bei dieser Anordnung ergab die Spectraluntersuchung dieselben Linien und Bänder, welche beim Brennen von Ammoniak in Sauerstoff, oder mit wenig beigemengtem Wasserstoff beobachtet und oben ausführlich beschrieben sind.

Wäre glühendes Stickstoffgas die Ursache der Lichterscheinungen, wie sie das Ammoniak liefert, so wäre es wunderbar, daß dieses eigenthümliche Spectrum nicht bei der Explosion von stickstoffhaltigem Knallgas beobachtet wird. Glühendes NH_3 ist nicht anzunehmen, weil es sich in hohen Hitzegraden zersetzt und auch bei überschüssigem Sauerstoffgas die Verbrennung des Ammoniak sehr intensiv dies Spectrum darbietet.

Die Ursachen der Lichtentwicklung, welche beim Verbrennen von PH_3 und NH_3 zur Beobachtung kommen, können somit nicht im Glühen dieser Gase und der bei ihrer Zersetzung entstehenden P, N und H Moleküle begründet seyn.

Schließlich fühle ich mich gedrängt, Hrn. Prof. Hoppe-Seyler, in dessen Laboratorium die vorliegenden Beobachtungen gemacht sind, für seinen mich unterstützenden Rath, meinen Dank auszudrücken.

V. Ueber die Lichterzeugung durch Bewegung der Atome; von F. Hoppe-Seyler.

Die vorstehende Arbeit ist von Hrn. Dr. K. B. Hofmann in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung ausgeführt; die Gründe, welche zur näheren Untersuchung der Verhältnisse der Flamme von PH_3 und NH_3 geführt haben, sind in den folgenden Bemerkungen dargelegt, die ich kein Bedenken trage in ihrer jetzigen nicht hinreichend motivirten Weise zu publiciren, da ich auch für einige darin aufgeführte Angaben, die noch sehr der Stützen bedürfen, in kurzer Zeit die Begründung zu geben hoffen kann.

Bei allen Betrachtungsweisen über die Entwicklung von Licht, soweit sie mir bekannt geworden, sind die Beziehungen zwischen der Lichtemission und der Temperatur des leuchtenden Mediums entweder gar nicht oder meiner Ansicht nach ungenügend beachtet. Es ist nicht zu verkennen, daß wohl jeder Körper bei genügender Erhöhung seiner Temperatur Licht entwickeln wird, aber es steht auch fest, daß Licht entwickelt werden kann bei gewöhnlicher Temperatur, sey es durch chemische Prozesse