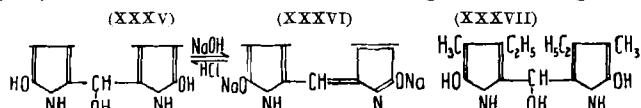


methene⁶⁵⁾ reagierten nach Oxydation mit salpetriger Säure gleichartig. Es wurde deshalb geschlossen, daß dem Endprodukt der Umsetzung eine Dioxy-pyrromethen-Struktur zugrunde liegen mußte, wie sie später für das Mesobilifuscin (S. 401) bewiesen worden ist.

Auf Grund neuerer Untersuchungen nehmen H. Fischer u. H. v. Dobeneck¹⁰⁾ für die farblose Vorstufe der Pentdyopent-Reaktion, für das „Propentdyopent“, die allgemeine Formel XXXV an, also die Konstitution eines Dioxy-di-pyrrylcarbinols. Sie erhielten derartige Verbindungen, wie



das Dipyrrylcarbinol XXXVII, durch Einwirkung von Kaliumacetat auf das entsprechende α,α' -Dibrom-pyrromethen sowie auch durch Oxydation des entsprechenden α,α' -Dicarboxy-pyrromethans mittels Hydroperoxyd in Natronlauge. Ein isomeres Dipyrrylcarbinol wurde aus Ätiohämin I mittels H_2O_2 —NaOCH₃ gewonnen, desgleichen auch aus Mesohämin IX. Bei Einwirkung von konz. Natronlauge geht das Propentdyopent unter Wasserabspaltung in das Di-natriumsalz XXXVI über, das intensiv rot gefärbt ist. Es gelang auch, ein derartiges Natriumsalz kristallisiert zu isolieren. Bei Zusatz von Säure wird das rote Natriumsalz — unter Anlagerung von Wasser — wieder in das farblose Propentdyopent zurückverwandelt. Bei Einwirkung von Zn- oder Cu-Acetat geht das Propentdyopent unter Wasserabspaltung in das Zn- bzw. Cu-Komplexsalz des entsprechenden Dioxy-pyrromethens über.

Was die medizinische Seite des Pentdyopent-Problems betrifft, so wird vermutet, daß das Propentdyopent durch Oxydation von Bilirubin sekundär in der Galle gebildet wird. Es kann auch aus Gallensteinen isoliert werden. Auf dem Weg durch den Darm dürfte es dann in das Mesobilifuscin übergehen. Von dem im Harn pathologisch auftretenden Propentdyopent wird angenommen, daß es in der Niere aus Bilirubin entsteht. — Es ist bemerkenswert, daß Stercobilin im Gegensatz zum Urobilin die Pentdyopent-Reaktion nicht gibt, und somit eine Unterscheidung zwischen beiden Verbindungen leicht möglich ist.

Aufspaltung des Porphyrinringes zu Bilirubinoiden und Mechanismus der Bilirubinbildung.

Wie aus dem Geschilderten hervorgeht, besteht chemisch die Bildung der Gallenfarbstoffe in der Aufspaltung des Porphyringerüstes des Blutfarbstoffes zu einem kettenförmigen Molekül.

¹⁰⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **257**, 190 [1939], **262**, 37 [1939].

a) Bereits 1925 beobachteten H. Fischer u. F. Lindner⁶⁶⁾ bei der Einwirkung von Hefe sowie von Oxyverbindungen (Pyrogallol, Adrenalin u. a.) oder auch Leberbrei auf Hämin in Pyridinlösung Übergang des roten Blutfarbstoffs in blaugrüne Farbstoffe. Die schon damals ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den Umwandlungsprodukten um Gallenfarbstoffe handeln könne, ist dann bestätigt worden. Von H. Fischer u. H. Libowitzky⁶⁷⁾ wurde so durch Einwirkung von Hefe auf Kopro-I-ester-hämin das Koproglaukobilin-I, α erhalten. — Schon früher konnte R. Lemberg⁶⁸⁾ zeigen, daß das von O. Warburg u. E. Negelein⁶⁹⁾ durch Einwirkung von Sauerstoff und Hydroxylamin auf Hämin in Pyridin gebildete „grüne Hämin“ ein Fe-haltiges Aufspaltungsprodukt (= Verdohämochromogen) ist, das mit HCl—CH₃OH in Biliverdinester übergeführt werden kann.

b) Neben dieser mit chemischen Mitteln erzielten Porphin-aufspaltung ist von H. Fischer u. K. Herrle⁷⁰⁾ auch eine photochemische Aufspaltung gefunden worden. Es konnte so bei Ätioporphyrin I in Pyridinlösung bei Anwesenheit von NaOC₂H₅ schon bei kurzer Belichtung eine Spaltung erreicht werden. Aus den Reaktionsprodukten wurde neben Ätioglaukobilin-I noch eine zweite bilirubinoide Verbindung gefaßt, der als ms-Brücke eine Ketogruppe zugeschrieben wird.

c) Hinsichtlich der physiologischen Bilirubinbildung sind die Untersuchungen von G. Barkan und O. Schales⁷¹⁾ über das „leicht abspaltbare“ Bluteisen zu nennen. Man versteht darunter organische Fe-haltige Stoffe, die hauptsächlich in den Erythrocyten, aber auch im Plasma und im Serum vorkommen und die unter der Einwirkung von 0,5%iger Salzsäure ionisiertes Eisen abspalten. Nach Barkan liegen in diesen Verbindungen, die in zwei Komponenten auftreten, Fe-haltige Vorstufen des Bilirubins vor. Sie dürften zu den Verdohämochromogenen in naher Beziehung stehen.

Was die Aufspaltung des Porphinringes in vivo betrifft, so ist es wahrscheinlich, daß sie über ein Oxyprodukt verläuft, mit der Oxygruppe an der α -Methinbrücke des Ringgerüstes. Ausgehend vom Pyridinhämochromogen des Koprohäm-I-tetramethylesters haben H. Libowitzky u. H. Fischer⁷²⁾ durch Oxydation mit H_2O_2 einen Iso-oxy-koprohäm-I-tetramethylester erhalten, der in ein „grünes Hämin“ übergeführt werden konnte. Von R. Lemberg u. Mitarb.⁷³⁾ sind ähnliche Befunde bei der gekoppelten Oxydation von Hämochromogenen mit Ascorbinsäure erhoben worden. *Eingeg. 29. Februar 1940. [A. 26.]*

⁶⁶⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **153**, 54 [1926].

⁶⁷⁾

Ebenda **251**, 198 [1938].

⁶⁸⁾ Biochemical J. **29**, 1322 [1932].

⁶⁹⁾

Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1816 [1930].

⁷⁰⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **251**, 85 [1938].

⁷¹⁾

Ebenda **249**, 96 [1937]; **253**, 83 [1938].

⁷²⁾

Nature London **139**, 1016 [1937]; Biochemical J. **33**, 754 [1939]; vgl. auch S. Edlbacher

⁷³⁾

u. A. v. Segesser, Naturwiss. **25**, 557, 667 [1937].

Die Bestimmung des Wassergehaltes (Auszug)*)

Von Dr. E. ECKERT, Physikal.-chem. Institut der Universität Heidelberg
und Dr. P. WULFF, Forschungs- u. Beratungsstelle für physikalisch-chemische
Betriebskontrolle und Laboratoriumstechnik der Dechema, Frankfurt a. M.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in zahlreichen Stoffen oder zusammengesetzten Systemen ist eine immer wiederkehrende Aufgabe im chemischen Laboratorium und Betrieb und hat auch für die verschiedensten Industrien, Gewerbe und Arbeitsgebiete die allergrößte Bedeutung. Dem zusammenfassenden Überblick über die mannigfachen Bestimmungsmethoden seien die folgenden Angaben entnommen; dabei sollen entsprechend der neuzeitlichen Entwicklung die physikalischen Methoden gegenüber den rein chemischen stärker in den Vordergrund treten. Außer Betracht bleiben die Verfahren zur Bestimmung der Feuchtigkeit in Gasen (Hygrometrie und Psychometrie), die ein Gebiet für sich darstellen.

Das Wasser befindet sich in festen und flüssigen Stoffen als Netz-, Sorptions- oder Konstitutionswasser; zwischen diesen Bindungsarten gibt es fließende Übergänge, so

dass die Definition des Wassergehaltes erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Trotz der außerordentlichen Bedeutung solcher Bestimmungen in Getreide, Holz und anderen Wirtschaftsgütern für ihre Bewertung, Lagerung, Konservierung usw., wobei u. U. schon Bruchteile von Prozenten volkswirtschaftlich von erheblichem Interesse sein können, fehlt ein wissenschaftlich einwandfreier Versuch der Unterscheidung. Dies muß einer künftigen Arbeit vorbehalten bleiben. Die Einteilung dieser Abhandlung erfolgt daher nicht nach den Bindungsarten des Wassers, sondern aus praktischen Gründen nach den bisher angewandten Methoden.

Dies sind die gravimetrische Wasserbestimmung, die Destillationsmethode, die Wasserbestimmung aus dem Volum-Druck-Zustand des verdampften Wassers, durch Ermittlung von Gleichgewichtstemperaturen, die optischen und elektrischen Verfahren und schließlich die Wasserbestimmungen auf Grund chemischer Reaktionen.

Die gravimetrische Wasserbestimmung kann entweder durch Differenzwägung oder durch Absorptionswägung erfolgen. So einfach nun die Ermittlung des Gewichtsverlustes scheint, so schwierig ist es, bei vielen Stoffen wiederholbare Werte

* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 39“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. 10 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 15. Okt. 1940 Sonderpreis von RM. 1,80 statt RM. 2,40. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyschstraße 37. — Bestell-

zu erhalten, die in einigen Zehntel-Prozenteinheiten übereinstimmen. Die Abweichungen haben ihre Ursache häufig in dem Trockenprozeß selbst, für den eine große Anzahl spezieller Methoden angegeben ist, um eine möglichst schonende Abtrennung des Wassers zu erreichen; dann aber vor allem in der unscharfen Grenze zwischen den verschiedenen Bindungsarten des Sorptionswassers. Auch werden außer Wasser noch andere flüchtige Bestandteile entföhrt oder es bildet sich Wasser durch chemische Zersetzung bei der Trocknung.

Wird zur Trocknung ein Trockenschrank benutzt, so sind folgende Faktoren zu beachten: Temperaturen und rel. Luftfeuchtigkeit des Trockenraumes und der Außenluft, Luftdruck und Luftströmung im Trockenraum, Schichthöhe und Auflockerungsgrad der Probe, Ofenart, Anzahl und Lage der Proben, Form der Gefäße, in denen die Proben lagern.

Die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten ist groß. Bei Flüssigkeiten bietet das zweite Verfahren besondere Vorteile, nämlich die Wägung des abgeschiedenen Wassers nach Absorption mittels hygrokopischer Stoffe, wie CaCl_2 , H_2SO_4 , P_2O_5 , Al_2O_3 , MgClO_4 , KOH sowie Kieselgel, dessen großer Vorzug darin besteht, daß es sich regenerieren läßt. Schließlich läßt sich das Wasser auch mit Hilfe von flüssiger Luft kondensieren.

Die Destillationsmethode zeichnet sich durch Schnelligkeit und Zuverlässigkeit aus. Sie besteht darin, daß man die zu untersuchende meist feste Probe in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit sieden läßt und das ausgetriebene Wasser nach Kondensation gemeinsam mit dieser volumetrisch bestimmt, da sich die Phasen wieder trennen. Von wesentlichem Vorteil ist, daß man bei Verwendung niedrig siedender Hilfsflüssigkeiten, wie Benzin oder Chloroform, auch unter sehr milden Bedingungen entwässern kann. Voraussetzung ist ausreichende Zerkleinerung der Substanz. Der Wert der Methode beruht vor allem darauf, daß die Messung bei einer stets gleichen und dazu niedrigen Temperatur erfolgt und daß sie durch Anwendung stets gleicher Mengen Siedeflüssigkeit sehr einfach zu normieren ist. In USA. ist sie als Standardmethode für Mehl und Schrot anerkannt. Sehr gut bewährt hat sie sich z. B. bei der H_2O -Bestimmung in Abfallschwefel.

Abweichend von den bisher angegebenen Methoden kann der Wassergehalt auch nach seiner Verdampfung im gasförmigen Zustand durch einen Druck- bzw. Volumänderung im Gasraum festgestellt werden. Fehler entstehen durch Adsorption der Feuchtigkeit an den Wänden der Apparatur, durch tote Räume in den Verbindungsrohren und durch unvermeidliche Temperaturschwankungen während der Messung. Wegen der Schnelligkeit ihrer Durchführung besitzen diese Methoden große Vorteile; allgemeine Angaben über ihre Genauigkeit lassen sich nicht machen.

Ein umfangreiches Kapitel behandelt die Wasserbestimmung durch Ermittlung von Gleichgewichtstemperaturen. Diese werden durch Zusatz von Fremdstoffen verändert, u. zw. wird das Existenzgebiet (z. B. der Temperaturbereich) der den Fremdstoff lösenden Phase vergrößert auf Kosten der Existenzgebiete der Phasen, die den Fremdstoff nicht in sich aufnehmen. Die Wasserbestimmung aus der Taupunktemperatur stellt eine sehr bequeme Methode dar, um den Wassergehalt der Luft unmittelbar über einer festen oder flüssigen Substanz, der vom Feuchtigkeitsgrad dieser Substanz abhängt, zu messen, und so deren Wassergehalt mittelbar zu erhalten. Die Genauigkeit beträgt einige zehntel Grad und dementsprechend auch einige zehntel Millimeter Wasserdampfdruck. Die Wasserbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung ist vor allem von Wert für die Ermittlung des Wassergehaltes in Flüssigkeiten, die außer Wasser keine andere Verunreinigung besitzen. Sie ist sehr einfach durchzuführen und hat sich auch in wasserreichen Proben mit mehreren hinreichend konstanten Bestandteilen, z. B. Wasser-Milch, Rahm usw., gut bewährt. Milchfälschungen können sicher erkannt werden. Bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Verfahren lieferte die Methode der Gefrierpunktsdepression die zuverlässigsten Ergebnisse.

Bei azeotropen Gemischen binärer Flüssigkeiten bewirkt ein H_2O -Zusatz eine Siedepunkterniedrigung, da die Dämpfe dieser Gemische H_2O (bevorzugt) aufnehmen und dadurch ihr Existenzgebiet auf Kosten der flüssigen Phasen vergrößern. Eine Temperaturänderung erfolgt aber auch durch den wasserhaltigen gelösten Stoff selbst und ist in einem

Vorversuch mit der gleichen Menge des trockenen Stoffes festzustellen. Allgemeine Angaben über die Genauigkeit dieses Verfahrens können nicht gegeben werden, da sich die Temperaturänderungen nur empirisch feststellen lassen.

Bei Flüssigkeitspaaren, die eine Mischungslücke aufweisen, tritt meist beim Abkühlen eines solchen durch Erwärmen homogen gemachten Gemisches bei einer bestimmten Temperatur Entmischung ein, die sich durch Trübung kenntlich macht. Diese kritische Entmischungstemperatur ändert sich bei Anwesenheit von Wasserspuren beträchtlich. So wurde für eine gegebene Menge des Gemisches von Methanol und Cyclohexan durch Zusatz von 100 cm³ Alkohol mit 1 g Wassergehalt eine Temperaturerhöhung von 15,1° ermittelt. Eine Änderung von 0,1° entspricht etwa 0,005% Wasser im Alkohol, ein Beweis für die große Empfindlichkeit der Methode. Festen Stoffen wird das Wasser mit Alkohol entzogen, wobei sich weitgehende Zerkleinerung und Erwärmen empfiehlt. Das Verfahren wurde zuerst für die Feuchtigkeitsbestimmung in Brennstoffen, später auch zur Schnellbestimmung von H_2 bei der Elementaranalyse verwendet. Es dient ferner zur H_2O -Bestimmung in Milch, Kondensmilch, Käse usw. Aus Käse vermag abs. Alkohol und auch Aceton die Feuchtigkeit viel besser zu entfernen als Lufttrocknung bei 105°.

Schließlich kann man auch das Temperaturgefälle in einem konstanten Wärmestrom zur Feuchtigkeitsmessung heranziehen, da die Wärmeleitfähigkeit von Stoffen durch den Wassergehalt bestimmt wird. Praktische Erfahrungen über diese Methode liegen jedoch nicht vor.

Von den optischen Wasserbestimmungen dürfte am wichtigsten die refraktometrische sein. Für Nahrungsmittel, wie Milch, Sahne, Marmelade, verwendet man Spezialrefraktometer, deren Angaben mit Hilfe von Tabellen den Wassergehalt der Probe schnell erkennen lassen. Wenn ein weiterer spezifischer Meßwert, z. B. die Dichte, mit herangezogen wird, kann der Wassergehalt auch in Systemen, die aus drei Komponenten bestehen, refraktometrisch ermittelt werden.

Die colorimetrische Methode, die auf der Faränderung von Salzen beruht, wird u. a. in der Holzindustrie und in der Bauwirtschaft angewandt. Das bekannteste der Salze, die bei verschiedenem Wasserdampfdruck ihre Farbe ändern, ist das Kobalchlorid; es gibt einen Farbübergang von Rosa nach Blau und liefert mit 1 bis 2 Feuchtigkeitsprozenten Fehlergrenze erste Anhaltspunkte, die an Ort und Stelle gewonnen werden können. Besteckend einfach und angeblich für Betriebszwecke von ausreichender Genauigkeit ist der Vergleich der Blaufärbung von CuSO_4 bei der Wasserbestimmung in Ölen.

Zu dem elektrischen Verfahren gehört einerseits die Wasserbestimmung durch Ermittlung der Leitfähigkeit und andererseits die dielektrische Wasserbestimmung, die durch Ermittlung von Dielektrizitätskonstanten-Werten oder von Werten der dielektrischen Dämpfung erfolgen kann. Bei binären Flüssigkeitsgemischen kann die Wasserbestimmung mittels der elektrischen Leitfähigkeit vorgenommen werden, auch wenn sie nicht leiten; man muß dann nur die Probe zuvor mit einem Salz sätigen. Geeignet sind folgende Elektrolyte: bei 0—14% Wasser: KBr , 14—25%: KCl , 24—36%: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 36—60%: KBrO_3 , 59—77%: Na-Oxalat, 77—100%: saures K-Tartrat.

In festen Materialien, die Wasser aufgesogen haben, wie Sand u. a., ist der Wassergehalt durch Leitfähigkeit einfach zu messen. Für den Erdboden hat sich wegen des von Probe zu Probe wechselnden Salzgehalts noch keine geeignete Methode, die für die Landwirtschaft von allerhöchster Bedeutung wäre, entwickeln lassen. Beim Getreide, bei dem die Feuchtigkeit im Kern oder in der Schale vorhanden sein kann, wodurch Unterbrechungen im Stromweg hervorgerufen werden, kann man die Wasserbestimmung nach der Leitfähigkeitsmethode nur durch Einhalten bestimmter Bedingungen ausführen. Bei der Holzfeuchtymessung gibt es zahlreiche und unkontrollierbare Fehlerquellen, die eine besonders strenge Kritik bei Verwendung dieser Methode fordern.

Da man das beim Holz brauchbare Verfahren des Einschlagens der Elektroden bei lockeren Schüttgütern nicht anwenden kann, ermittelt man nach einem verhältnismäßig neuen Verfahren deren Leitfähigkeit durch Bestimmung der Entladungszeit eines Kondensators, wobei man eine höhere Spannung anwendet als in der Wechselstrombrücke und durch

eine Kippschaltung für die dauernde selbsttätige Aufladung des Kondensators sorgt; die Zahl der Entladungen wird durch Abhören von Klopf tönen ermittelt. Es können nach dieser Methode Zehntelprozente erfaßt werden. Allgemeine Angaben über die Eignung und Genauigkeit insbes. in heterogenen Gemischen lassen sich nicht machen. Im einzelnen aber haben sich die Leitfähigkeitsmethoden vielfach bewährt und können, sofern sie den besonderen Verhältnissen gerecht werden, mit großem Erfolg verwendet werden.

Wasser besitzt im Gegensatz zu den meisten anderen Stoffen eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante; schon geringe Beimengungen von Wasser machen sich daher mit verhältnismäßig großen Änderungen der DK bemerkbar. Es läßt sich in vielen Fällen eine hohe Genauigkeit erzielen. Im Falle von Flüssigkeiten ist die Messung ohne besondere Schwierigkeiten in geeigneten Meßkondensatoren durchzuführen. Im Falle von festen Stoffen ist die Hauptschwierigkeit, zwischen den Elektroden eine reproduzierbare Schüttung herzustellen. Bei nicht übertriebenen Ansprüchen an Genauigkeit ist die Methode in vielen Fällen mit Erfolg benutzt worden, z. B. an Pflanzenteilen, Lebensmitteln, Bodenproben, Holz, Saatgut, Getreide; Ungleichmäßigkeiten im Feinaufbau und Form der Wasserbindung beeinträchtigen hier etwas die Genauigkeit. Auch bei Faserstoffen ergeben sich für die dielektrische Feuchtigkeitsbestimmung gewisse Schwierigkeiten, so daß sich die Methode mit wenigen Ausnahmen bisher nicht eingeführt hat.

Bei dem Exluan-Verfahren wird die Feuchtigkeit dem zu untersuchenden Stoff durch ein geeignetes Lösungsmittelgemisch entzogen, dessen Grundkomponente Dioxan ist. Eine Beimengung von 1% Wasser zu Dioxan erhöht die DK um

rd. 12%. Bei Stoffen, die das Wasser selbst ziemlich stark gebunden haben, z. B. Eiweißkörper, bleibt die Wasserbestimmung unvollständig. Alles in allem ist aber das Exluan-Verfahren als eine sehr wertvolle Bereicherung der Feuchtigkeitsmeßtechnik zu bezeichnen.

Die dämpfungselektrische Methode ist eine der modernsten zur Feuchtigkeitsbestimmung und insbes. für Schüttgüter und Stapelware von Bedeutung. Die absoluten Änderungen der Meßwerte sind hier noch erheblich größer als bei der DK-Messung. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist aber noch zu jung, als daß man heute schon einen abschließenden Überblick geben könnte, wenn auch in allerletzter Zeit, wie die Kongress-Schau „Werkstoffe und Chemie“ kürzlich in Breslau zeigte, außerordentliche Fortschritte der Feuchtigkeitsbetriebskontrolle mit diesem Verfahren erzielt wurden.

Schließlich sind zu nennen die Wasserbestimmungen auf Grund chemischer Reaktionen, für die es eine ganze Reihe spezifischer Reagentien gibt: Hierzu gehören Calciumcarbid, Calciumhydrid, Magnesiumnitrid, Methylmagnesiumverbindungen, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Schwefeldioxyd und Jod, Natrium-triphenylmethyle, konz. Säuren (thermometrische Titration), Halogenphosphine und Aluminiumchlorid.

In der ausführlichen Arbeit im „Beiheft“ finden sich genauere Beschreibungen sowie Angaben und Beispiele für die Anwendungsmöglichkeiten. Das Schrifttumsverzeichnis umfaßt über 120 Literaturstellen, eine Sonderzusammenstellung enthält die wichtigsten Substanzen, in welchen Wasser bestimmt wurde, nebst Angabe des Schrifttums.

Eingeg. 2. Juli 1940. [A. 72.]

Über das Leuchten fester Isolatoren

Von Dozent Dr. FRIEDRICH MöGLICH, I. Inst. f. theoret. Physik der Universität Berlin

Temperaturstrahlung fester Körper.

Alle metallischen Substanzen zeigen bei Erwärmung qualitativ immer das gleiche Verhalten, das offensichtlich nicht eine Materialeigenschaft, sondern die Eigenschaft aller nach Metallstruktur aufgebauten Substanzen ist. Bei hinreichend hoher Temperatur der metallischen Substanz beginnt diese eine deutlich sichtbare Lichtstrahlung auszusenden, die von einer schwachen Grauglut anfangend bei höherer Temperatur in Rotglut, Gelbgut, Weißglut usf. übergeht. Bevor eine Grauglut wahrnehmbar ist, kann bei einem Metall deutlich eine Wärmestrahlung beobachtet werden, deren Wellenlängenbereich um so größer wird, je höher die Temperatur ist, bis sie schließlich stetig in die sichtbare Strahlung übergeht. Die Intensität der Strahlung der Metalle ist eine Funktion der Temperatur und ist nicht wesentlich verschieden von der entsprechenden Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers der gleichen Temperatur. Wenn natürlich auch die Strahlung eines Metalls keineswegs mit der eines schwarzen Körpers identisch ist, so zeigt sie doch in großen Zügen keine wesentlichen Abweichungen davon. Kaum wird es z. B. vorkommen, daß spektrale Gebiete, die bei einem schwarzen Körper der gleichen Temperatur stark auftreten, im Spektrum des strahlenden Metalls völlig fehlen, so daß man also lediglich durch richtige Wahl der Temperatur jedes beliebige Spektralgebiet durch ein strahlendes Metall emittieren lassen kann¹⁾.

Gänzlich anders verhalten sich z. B. zur Strahlung angeregte Gase. Wohl jeder kennt den sonderbaren Eindruck, den eine strahlende Niederdruckquecksilberlampe hervorruft. Außer einem Teil des kurzweligen sichtbaren Spektrums ist nur noch ultraviolettes Licht vorhanden, während Ultrarotstrahlung fast völlig fehlt, was man unschwer an der völligen Abwesenheit jeder Wärmestrahlung ohne Benutzung eines physikalischen Apparates nachweisen kann. Die Strahlung dieser Gase ist also dadurch gekennzeichnet, daß weite Gebiete des Spektrums nicht zur Ausstrahlung gebracht werden können.

Eine höchst eigenartige, vermittelnde Stellung zwischen diesen beiden Extremen nehmen die festen Isolatoren ein, mit deren Strahlungseigenschaften wir uns hier ausschließlich beschäftigen wollen. Ein erwärmer Isolator hat i. allg. auch

eine Ultrarotstrahlung²⁾. Doch wird z. B. ein Quarzkristall bei ~ 700° noch keine sichtbare Strahlung zeigen, während ein gleichtemperierte Metall unverkennbar bereits sichtbare Strahlung aussendet. Man kann also daraus schon schließen, daß zwischen Ultrarotstrahlung und sichtbarer Strahlung eine Lücke liegt, in der der Kristall selbst bei geeigneter Energiezufuhr nicht emittieren kann. Erhitzt man den Quarz noch weiter, so beginnt bei ~ 1200° plötzlich ein Leuchten³⁾, das eine ausgesprochene Gelbgut zeigt, also gerade dasjenige Stadium des Glühens, das ein Metall bei der gleichen Temperatur auch zeigen würde, während die Stadien der Grau- und Rotglut offensichtlich von dem Isolator übergangen werden. Auch zeigen die meisten Isolatoren im Vergleich zum Metall eine weitere Eigenschaft: Unter den gleichen Umständen erwärmt wie ein Kristall (z. B. dadurch, daß man beide Substanzen an die gleiche Stelle einer und derselben Flamme bringt), zeigt ein Metallstück immer eine etwas röttere Glut als der Isolator. Dies ist darauf zurückzuführen, daß vom Metall ein größeres Spektralgebiet abgestrahlt wird als vom Isolator, und daß demgemäß die Energieverluste beim Metall größer sind als beim Isolator. Daher muß ein Isolator unter sonst gleichen Umständen eine höhere Temperatur zeigen als ein Metall.

Hier empfiehlt es sich, auf das Beispiel des altbekannten Auerstrumpfes zu verweisen. Wenn man von dem Strumpfgerippe absieht, das nur der Träger der leuchtenden Substanz ist, besteht der Auerstrumpf im wesentlichen aus einem hochschmelzenden Material, das unmetallisch ist, z. B. Thoriumoxyd. Auch dieser Isolator zeigt, wie der Quarz, das Loch in der spektralen Emission. Erst bei einer Temperatur, bei der ein Metall helle Gelbgut zeigen würde, kann man bei Thoriumoxyd überhaupt sichtbare Strahlung wahrnehmen. Wegen der schlechten Abstrahlung im roten und ultraroten Gebiet wird das Thoriumoxyd in einer Flamme wesentlich wärmer als ein Metall und zeigt daher gegenüber dem Metall eine stärkere Beteiligung des grünen Teiles des Spektrums, so daß die emittierte sichtbare Strahlung sonnenlichtähnlicher ist als die eines in der gleichen Flamme zum Glühen gebrachten Metalles.

¹⁾ Es gibt Kristalle, z. B. Diamant, bei denen Ultrarotstrahlung fast völlig fehlt. Schwache Strahlung des Diamanten bei 11 μ wird Verunreinigungen zugeschrieben.

²⁾ Das plötzliche Auftreten des Leuchtens ist allerdings auf ganz klare Quarzstücke beschränkt.

¹⁾ Eine Ausnahme machen Cu, Ag und Au; vgl. auch Fußnote ²⁾.