

eine Kippschaltung für die dauernde selbsttätige Aufladung des Kondensators sorgt; die Zahl der Entladungen wird durch Abhören von Klopfönen 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-triphenylmethyl, konz. Säuren (thermometr. 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, Gelbglut, Weißglut usw. 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 kann<sup>1)</sup>.

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 kurzwelligen 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 erwärmter Isolator hat i. allg. auch

eine Ultrarotstrahlung<sup>2)</sup>. Doch wird z. B. ein Quarzkristall bei  $\sim 700^\circ$  noch keine sichtbare Strahlung zeigen, während ein gleichtemperiertes 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  $\sim 1200^\circ$  plötzlich ein Leuchten<sup>3)</sup>, das eine ausgesprochene Gelbglut 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 Strumpferipie 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 Gelbglut 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.

<sup>1)</sup> Es gibt Kristalle, z. B. Diamant, bei denen Ultrarotstrahlung fast völlig fehlt. Schwache Strahlung des Diamanten bei  $11\mu$  wird Verunreinigungen zugeschrieben.

<sup>2)</sup> Das plötzliche Auftreten des Leuchtens ist allerdings auf ganz klare Quarzstücke beschränkt.

<sup>3)</sup> Eine Ausnahme machen Cu, Ag und Au; vgl. auch Fußnote <sup>1)</sup>.

Die große Einheitlichkeit des Leuchtens der Metalle deutet darauf hin, daß der Mechanismus des metallischen Leuchtens für alle Spektralgebiete der gleiche ist, während im Gegensatz dazu die Isolatoren zwei verschiedene Leuchtmechanismen zu haben scheinen, die nicht Hand in Hand arbeiten, sondern bei denen der eine Mechanismus bereits aufgehört hat zu arbeiten, wenn der andere noch nicht in Funktion getreten ist. Ein bestimmtes spektrales Gebiet gehört also zu keinem der beiden Mechanismen und wird demgemäß von den Isolatoren beim Ausstrahlen vernachlässigt.

Da wir unter Metall alle metallisch leitenden Substanzen verstehen, also z. B. auch die leitenden Ionenkristalle, und da alle diese Substanzen im wesentlichen die gleichen Leuchteigenschaften zeigen, so liegt der Schluß nahe, daß das metallische Leuchten auf denselben Grund zurückgeführt werden kann wie die elektrische Leitfähigkeit; weil diese letztere von den Elektronen des Metalles herrührt, so werden wir zur Annahme geführt, daß auch das metallische Leuchten im wesentlichen seinen Ursprung in den freien Elektronen des Metalls hat.

Da Isolatoren in der Nähe und oberhalb des Schmelzpunktes sich hinsichtlich ihrer Strahlung von den Metallen nicht mehr unterscheiden, da sie ferner in diesem Gebiete auch Elektronenleitfähigkeit zeigen, so liegt der Schluß nahe, daß das bei hohen Temperaturen auftretende sichtbare Leuchten der Isolatoren ebenfalls von Elektronen herrührt, während für die langwellige Strahlung eine andere Ursache gesucht werden muß.

#### Das Bändermodell der Quantentheorie.

Wenn wir nun die theoretischen Vorstellungen über die Struktur der Metalle und Isolatoren nach diesem Gesichtspunkt durchmustern, so finden wir (zunächst qualitativ) eine schöne Bestätigung dieser aus den Ergebnissen des Experimentes abgelesenen Vermutungen. Um dies einzusehen, müssen wir uns ganz kurz mit den Eigentümlichkeiten des Aufbaues der Isolatoren und Metalle vertraut machen. Da der Verfasser kürzlich in dieser Zeitschrift<sup>4)</sup> diese Probleme mit einiger Ausführlichkeit behandelt hat, können wir uns jetzt kurz fassen.

Das Energiespektrum der Elektronen eines Kristalles besteht, wie wir heute wissen, nicht wie das Spektrum eines Atomes aus einzelnen Linien, sondern aus Liniengruppen. Eine große Anzahl von Linien ( $2N$ , wo  $N$  die Zahl der Atome des Kristalles ist) liegt so eng zusammen, daß sie praktisch ein kontinuierliches Spektrum ergeben, jedoch sind die verschiedenen Liniengruppen durch mehr oder minder breite verbotene Energiegebiete voneinander getrennt. Jedes Energieniveau einer solchen Liniengruppe kann mit höchstens einem Elektron besetzt sein. Die Besetzung mit mehreren Elektronen würde dem Pauli-Prinzip widersprechen. Man unterscheidet daher volle Liniengruppen, die man als besetzte Energiebänder bezeichnet, teilweise besetzte Energiebänder und freie Energiebänder.

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur wird daher eine gewisse Anzahl der untersten Energieniveaus mit Elektronen besetzt sein. Im allg. werden mehrere Bänder von der Gesamtheit der vorhandenen Elektronen angefüllt werden. Dann gibt es zwei Fälle, je nachdem, ob das oberste mit Elektronen besetzte Band vollbesetzt ist: Isolator, oder teilweise besetzt ist: Metall.

Dieses einfache Schema klärt uns sofort über das Fehlen der elektrischen Leitfähigkeit beim Isolator-kristall auf. Denn die Elektronen, die ein Energieband voll besetzen, können keine Energie aufnehmen, ohne mit einem anderen Elektron durch Pauli-Prinzip in Konflikt zu kommen. Die Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf die Elektronen eines vollen Energiebandes ist daher praktisch gleich Null, und wenn nur volle Bänder vorhanden sind, so kann ein äußeres elektrisches Feld außer Polarisierungseffekten keine wesentlichen Änderungen hervorbringen. Zur Herstellung einer Leitfähigkeit müssen die Elektronen des Kristalles offenbar befähigt sein, Energie aus dem elektrischen Feld aufzunehmen, und das können die Elektronen, die alle in vollbesetzten Energiebändern untergebracht sind, nicht.

Anders aber bei den Metallen, die zum mindesten ein nur teilweise besetztes Energieband haben. Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes oder auch unter dem Einfluß von Licht können die Elektronen des teilweise besetzten Bandes Energie aufnehmen, ohne dadurch mit dem Pauli-Prinzip in

Konflikt zu geraten. Die Elektronen geben dann ihrerseits die aus dem äußeren Felde aufgenommene Energie an das Kristallgitter ab, das sich unter der Einwirkung der Stöße zwischen den Elektronen und dem Gitter erwärmt. Diese Erwärmung ist das bekannte Phänomen der *Jouleschen Wärme*.

Bei der Leitfähigkeit geht also die Energieübertragung aus von dem äußeren Felde, greift auf die Elektronen über und wird von diesen an das Gitter als Wärme abgegeben. Natürlich ist auch der umgekehrte Prozeß möglich: Das Gitter, dem durch unmittelbares Erwärmen Energie zugeführt wird, gibt diese oder einen Teil dieser durch Stöße zwischen dem Gitter und den Elektronen an die Elektronen ab. Genau wie vorher bei einem äußeren Felde sind die Elektronen des teilweise besetzten Bandes des Metalles in der Lage, jeden noch so kleinen Energiebetrag aus dem Gitter aufzunehmen und diesen dann durch elektromagnetische Strahlung an den Außenraum abzugeben. Ist die Erwärmung des Gitters nur gering, so werden auch die Elektronen durch Stöße nur wenig Energie aufnehmen und sie in kleinen Lichtquanten abgeben; die Strahlung ist also langwellig. Ist die Energiezufuhr bei hoch erhitztem Gitter groß, so können die Elektronen auch große Quanten abgeben, und damit wird die Strahlung kurzwellig. Ein Elektron kann einen Energiebetrag aufnehmen, der maximal so groß ist, wie die energetische Breite des teilweise besetzten Energiebandes beträgt. Da in allen bekannten Fällen diese Bänder bei den Metallen eine erhebliche Breite haben (ungefähr  $10 \text{ eV} = \sim 10^{-11} \text{ erg}$ ), so können die Elektronen bei hinreichender Energiezufuhr vom Gitter eine Strahlung abgeben, die weit ins Ultraviolette hineinreicht<sup>5)</sup>. Nach langen Wellen hin besteht keine Begrenzung, so daß also von den Elektronen jede beliebige langwellige Strahlung emittiert werden kann. Es kann daher niemals experimentell entschieden werden, ob bei einem Metall u. U. auch das Gitter eine langwellige Strahlung aussendet, wie das bei Ionenkristallen beobachtet worden ist (Reststrahlen), weil eine solche Strahlung, selbst wenn sie vorhanden wäre, immer von der Strahlung der Elektronen überdeckt werden würde.

#### Durchsichtigkeit fester Körper.

Die vorstehende Überlegung erklärt auch, warum die Metalle niemals durchsichtig sind. Denn es gibt offenbar keine Strahlung, die nicht von den Elektronen absorbiert werden könnte. Eine Ausnahme macht lediglich sehr kurzwellige Strahlung, bei der die Energie eines Lichtquants etwas größer ist, als der Breite des teilweise besetzten Energiebandes entspricht. Hier könnte ein optisches Durchlässigkeitsgebiet für Metalle vorhanden sein, sofern dieses nicht schon im Gebiete weicher Röntgenstrahlen liegt und dann von Effekten aus den tieferen Schalen der Atome des Gitters überdeckt wird. Sind nämlich die Lichtquanten energiereicher, als das oberste besetzte Energieband breit ist, aber noch nicht so energiereich, daß die Elektronen in das nächsthöhere noch freie Energieband gehoben werden können, so sind die Elektronen des Metalles nicht in der Lage, Energie aufzunehmen, was unmittelbar Durchsichtigkeit des Metalles zur Folge hat (siehe die Abb. 1). In einem solchen Fall kann die elektromagnetische

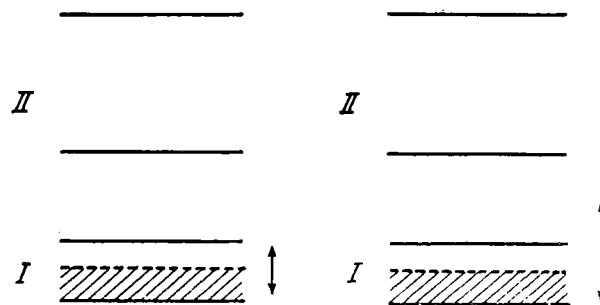


Abb. 1.

Fall a veranschaulicht die Absorption eines Lichtquantes im Falle des Metalles, wobei die Energie des Lichtquants durch den Doppelpfeil auf der rechten Seite der Zeichnung gegeben ist. Seine Länge ist kleiner als die Breite des teilweise besetzten Bandes. Daher ist Absorption möglich. Fall b zeigt die Unmöglichkeit einer Absorption bei zu energiereichen Lichtquanten. I und II stellen jeweils das teilweise und das nicht besetzte Band dar.

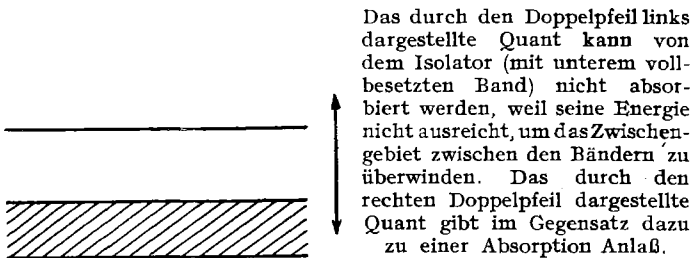
<sup>4)</sup> Diese Ztschr. 53, 54 [1940].

<sup>5)</sup> Nur bei Cu, Ag und Au sind die obersten Bänder verhältnismäßig schmal und die Grenze der Emission liegt im UV hart an der Grenze des Sichtbaren.

Strahlung an dem Kristall nur die Phänomene der Reflexion und Streuung hervorgerufen.

Die Betrachtung der entsprechenden Verhältnisse beim Isolator kristall belehrt uns sofort darüber, warum bei höheren Temperaturen die Strahlung erst bei einer bestimmten Wellenlänge erscheinen kann. Offensichtlich muß die vom Gitter den Elektronen zugeführte thermische Energie dazu ausreichen, die Elektronen aus dem vollbesetzten Band in das nächsthöhere freie Band zu befördern. Von dort aus findet dann durch Übergang in das untere Band der Emissionsakt statt und es ist klar, daß bei einem solchen Emissionsakt Lichtquanten von einer solchen Energie frei werden, die der Energiedifferenz zwischen dem oberen und dem unteren Band entspricht (Abb. 2). Dieser Energiedifferenz  $E$  entspricht nach

Abb. 2.



der Bohrschen Frequenzbedingung eine Frequenz  $\nu = E/h$ , wo  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet. Aus  $\nu$  bestimmt sich die Wellenlänge der ausgesandten Strahlung als  $\lambda = c/\nu$  ( $c$  Lichtgeschwindigkeit), und daher entspricht den kleinsten emittierten Energiequanten eine größte emittierte Wellenlänge. Die Strahlung eines Isolators hat damit eine langwellige Grenze. Und das ist auch gerade das, was man beobachtet.

Schon diese qualitativen Überlegungen erweisen unsere Vermutung, daß die kurzwellige Strahlung eines Isolators von den Elektronen des Kristalls herrührt und daß daher der Mechanismus dieser Strahlung mit dem eines Metalls in großen Zügen übereinstimmt. Das qualitative Bild zeigt aber auch, daß die Ultrarotstrahlung eines Kristalls, soweit sie überhaupt vorhanden ist, nicht auf die Tätigkeit der Elektronen zurückgeführt werden kann. Tatsächlich ist ja auch seit langem bekannt, daß die Ionenkristalle, die eine relativ starke Ultrarotstrahlung und damit auch eine relativ starke Ultrarotabsorption haben, nur deshalb Ultrarotstrahlung aussenden können, weil infolge der Gitterschwingungen der Atome elektrische Dipolmomente erzeugt werden, die zur Ausstrahlung Anlaß geben (Reststrahlen). Tatsächlich findet man immer nur dort eine beträchtliche Strahlung, wo die Eigenschwingungen der Kristalle ihre optische Wirksamkeit entfalten können (im Gebiet einiger  $\mu$  optischer Wellenlängen bis herauf zu etwa  $40 \mu$ ). Zwischen diesem und dem vorher erörterten kurzwelligen Gebiet liegt bei den Isolatoren die charakteristische Lücke in der Emission und der Absorption, die auch gleichzeitig das Gebiet der Durchlässigkeit ist. Es scheint daher, als ob das einfache Bild der Energiebänder, das wir der Quantentheorie verdanken, vollkommen ausreicht, um die Phänomene der Strahlung fester Körper zu verstehen.

#### Die Schwierigkeiten des Bändermodelles.

Bei näherer Prüfung der experimentellen Tatsachen ergeben sich aber Gesichtspunkte, die nicht mehr unmittelbar mit den Aussagen des einfachen Bändermodelles in Einklang gebracht werden können. So wissen wir z. B. beim Quarz, daß die Durchlässigkeit ein sehr breites Gebiet überdeckt. Für Ultrarotmessungen benutzt man eine Quarzoptik und für die medizinische Anwendung der Ultraviolettstrahlung sind ebenfalls Quarzgläser nötig. Die Durchlässigkeit reicht im kurzwelligen Gebiet bis etwa  $1800 \text{ \AA}$ , so daß also die bekannte Quecksilberresonanzlinie  $2537 \text{ \AA}$  noch ziemlich ungehindert den Quarz passieren kann<sup>6)</sup>. Im Gegensatz zu diesem Befund finden wir, daß der Quarz bei  $\sim 1200^\circ$  im Sichtbaren leuchtet, u. zw. im Rotgelb, so daß wir folgende Para-

doxie haben: Obgleich der Quarz erst im fernen Ultraviolett absorbiert, emittiert er bereits (allerdings erst bei  $1200^\circ$ ) im Sichtbaren in einem Wellenlängengebiet, das etwa bei  $4500 \text{ \AA}$  liegt.

Da wir nun nach dem Kirchhoffschen Gesetz wissen, daß allgemeingültig Emission nur dort auftreten kann, wo auch Absorption stattfindet, so sind wir gezwungen, zu schließen, daß das Absorptions- und Emissionsvermögen i. allg. eine Funktion der Temperatur ist und sich bei einem durchsichtigen Körper mit steigender Temperatur zu immer längeren Wellen hin verlagert. Dies aber ist ein Schluß, den wir aus dem einfachen Bändermodell nicht ziehen können.

#### Steigende Absorption mit steigender Temperatur.

Die Schlußfolgerung über die Änderung von Emissions- und Absorptionsvermögen mit der Temperatur ist völlig zwingend und auch experimentell schon seit längerem nachgewiesen. Weizel u. Wolff<sup>7)</sup> haben diese Erscheinung z. B. an Gläsern nachgeprüft und die Durchlässigkeitsänderung der Gläser als Funktion der Wellenlänge und der Temperatur nachgemessen. In Abb. 3 zeigen wir die Ergebnisse der beiden

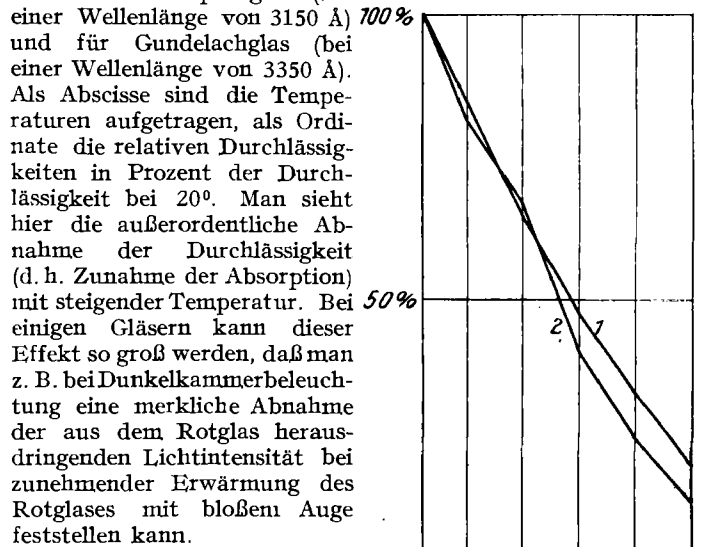


Abb. 3.

Kurve 1: Durchlässigkeit von Supraxglas bei  $3150 \text{ \AA}$ .  
Kurve 2: Durchlässigkeit von Gundelachglas bei  $3350 \text{ \AA}$ .

Das, was hier in Absorption beobachtet wird, kann man ohne weiteres auch in Emission feststellen. Je stärker ein schon strahlender Isolator erwärmt wird, um so stärker zeigt sich neben der Ausdehnung des Spektrums ins Violette auch eine Ausdehnung ins Rote und Ultrarote, so daß bei sehr hoher Temperatur schließlich die Lücke im Spektrum völlig ausgefüllt wird; also auch hier ist für jedes spektrale Emissionsgebiet ein Anwachsen des Emissionskoeffizienten mit steigender Temperatur zu verzeichnen.

#### Wechselwirkung zwischen Gitter und Elektronen.

Alle diese Phänomene vermag das einfache Bändermodell nicht zu erklären, denn wie man sich leicht überlegt, kann diese Vorstellung niemals Auskunft darüber geben, warum die Grenze der Absorption sich nach langen Wellen hin verschiebt, wenn die Temperatur anwächst. Dies liegt einfach daran, daß das Bändermodell die Verhältnisse am absoluten Nullpunkt der Temperatur richtig beschreibt, dafür aber nicht auf Temperatureffekte Rücksicht nimmt. Ebenso können ja auch die Erscheinungen der Leitfähigkeit allein aus dem Bändermodell nicht abgelesen werden, weil die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsphänomene nur zu begreifen ist, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter berücksichtigt. Dann aber läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes in Übereinstimmung mit der Erfahrung vollkommen genau begründen.

Ebenso ist es nun auch in dem Falle, der uns hier interessiert. Schon die Übertragung der Energie vom Gitter auf die Elektronen oder auch umgekehrt weist auf eine Verknüpfung

<sup>6)</sup> Die genaue Grenze der Absorption ist nicht einfach zu bestimmen, weil als Folge innerer Spannungen oder Verunreinigungen sich der Absorptionsgrenze ein schwächeres Absorptionsgebiet nach längeren Wellen hin vorlagert. Dieses Gebiet ist leicht in der Lage, ein Vorrücken der Absorptionsgrenze nach langen Wellen um einige  $100 \text{ \AA}$  vorzutäuschen (vgl. A. Smekal: Handbuch der Physik 24, 2, S. 839, Berlin 1939).

<sup>7)</sup> Z. techn. Physik 11, 358 [1930].

der beiden Teilgebilde Gitter und Elektronen hin. So entsteht z. B. bei dem Problem der Strahlung fester Isolatoren die gar nicht einfach zu beantwortende Frage, wie das einzelne Elektron dem Gitter in einem Elementarakt so viel Energie entziehen kann, um beim Übergang von dem besetzten in das freie Energieband die unterschiedliche Energie zu decken. Denn eine solche Energiedifferenz ist von der Größenordnung einiger eVolt ( $\sim 10^{-12}$  erg.), also ziemlich erheblich und diese große Energie muß in einem einzigen Elementarakt aus der Gitterenergie entnommen werden. Zunächst scheint dies allerdings nicht so schwer zu sein; bei einer näheren Analyse dieses Vorganges mit Hilfe der Quantentheorie zeigen sich aber doch gewisse Schwierigkeiten, die erst beseitigt werden müssen. Um die Frage ganz zu übersehen, müssen wir uns mit der Energie des Gitters und ihrer Struktur nach der Quantentheorie beschäftigen.

#### Schallquanten.

Eines der wesentlichsten und gesichertsten Ergebnisse der älteren Quantentheorie ist die Erkenntnis, daß nicht nur die elektromagnetische, sondern jede beliebige schwingende Energieform gequantelt werden muß. Diese Erkenntnis wurde sehr früh schon von *Einstein* und *Debye* mit großem Erfolg auf die spezifische Wärme des Festkörpers angewandt. In den Theorien von *Einstein* und *Debye* wurden die elastischen (harmonischen) Eigenschwingungen des Kristalls gequantelt nach derselben Methode, die auch im Falle der Hohlraumstrahlung von *Planck* angewandt worden ist. Das Ergebnis ist natürlich das nämliche wie bei der Hohlraumstrahlung und die für das *Plancksche*

Strahlungsgesetz charakteristische Funktion  $1/e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1$  tritt in den Ausdrücken für die spezifische Wärme der Festkörper ebenfalls auf. Die Bestätigung der Theorie durch die Erfahrung ist so außerordentlich gut, daß man die der Theorie zugrunde liegenden Vorstellungen ebenfalls als gesichert ansehen muß.

Die völlige Analogie zwischen Hohlraum und Festkörper hat die Physiker veranlaßt, zu einer weiteren Begriffsbildung zu schreiten, die der Vorstellung der Lichtquanten bei der Hohlraumstrahlung durchaus entspricht. Man führt den Begriff des Schallquants ein, das nun die gleiche physikalische Realität für sich in Anspruch nimmt wie ein Lichtquant. Ein schwingender harmonischer Oscillator mit der Frequenz  $\nu$  kann 1, 2, 3 oder beliebig viele Schallenergiequanten von der Energie  $h\nu$  abgeben. Da sich in einem festen Körper Schallwellen mit einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  ausbreiten können, so können wir jedem Schallenergiequant, das mit einer solchen Welle assoziiert ist, einen Impuls der Größe  $h/\lambda$  zuordnen, so daß also ein Schallquant ebensogut definiert werden kann wie ein Lichtquant.

Zwei wesentliche Unterschiede bestehen allerdings doch. Erstens ist die Zahl der elastischen Oscillatoren in einem Festkörper begrenzt durch die Zahl der Atome  $N$  des Festkörpers; u. zw. ist die Zahl der sog. Eigenschwingungen  $3N$ . Zweitens aber kann ein harmonischer Oscillator an das elektromagnetische Feld in einem Elementarakt gemäß den Auswahlregeln der Quantentheorie immer nur ein Lichtquant abgeben, während für die Oscillatoren der Festkörper diese Beschränkung wegfällt. Es ist also durchaus möglich, daß in einem Elementarakt mehrere Schallquanten vom Gitter an die Elektronen abgegeben werden.

Während also im elektromagnetischen Feld Lichtquanten beliebig großen Energieinhalts vorkommen können, ist die maximale Energie eines Schallquants festgelegt durch die größte Oscillatorenfrequenz, die in einem Festkörper als mechanische Eigenschwingung auftreten kann. Diese Frequenz ist ungefähr von der Größenordnung  $10^{13}$ , und dieser Frequenz entspricht eine Energie der größtmöglichen Schallquanten von etwa  $\frac{1}{20}$  eV.

Beim Quarz liegen die Energiebänder verhältnismäßig weit voneinander entfernt. Wenn man etwa 1800 Å als die langwellige Grenze der Absorption des Quarzes annimmt, so kommt man zu einer Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem ersten freien Energieband von  $\sim 10$  eV. Da ein Elektron diese Energie in einem Elementarakt aus dem Gitter erhalten muß, um in das obere Band zu gelangen, so müssen also etwa 200 Schallquanten simultan ihre Energie an ein Elektron abgeben, damit ein Übergang des Elektrons aus dem besetzten in das erste freie Energieband zustande kommt.

#### Die Vielfachstöße.

Solche Vorgänge, bei denen ein Elektron mit sehr vielen Schallquanten in Wechselwirkung tritt, bezeichnen wir als Vielfachstöße. An sich sollte man erwarten, daß entsprechende den Erfahrungen aus der Statistik der idealen Gase derartige Prozesse ungeheuer unwahrscheinlich sind. Diese Erwartung wird allerdings auch bestätigt für den Fall niedriger Temperaturen. *Möglich* u. *Rompe*<sup>8)</sup> haben zum erstenmal derartige Prozesse systematisch untersucht und sie zur Erklärung einer Reihe von Erscheinungen an phosphoreszierenden Substanzen herangezogen. Hierüber hat bereits der Verfasser in dieser Zeitschrift kurz berichtet<sup>4)</sup>.

Die Eigenart dieser Vielfachstöße besteht darin, daß sie bei kleinen Temperaturen außergewöhnlich kleine Wahrscheinlichkeit besitzen, dafür aber von einem bestimmten Temperaturwert ab plötzlich stark an Bedeutung gewinnen und bei einer weiteren Steigerung der Temperatur um wenige Grad nun alle anderen Prozesse an Häufigkeit weit übertreffen. Von ungefähr Zimmertemperatur ab ist die Temperaturabhängigkeit der Häufigkeit dieser Stöße durch eine Potenz von der absoluten Temperatur  $T^m$  darzustellen, wo  $m$  die Zahl der an dem Stoß beteiligten Schallquanten ist.

*Möglich*, *Riehl* u. *Rompe* haben in einer neuen Arbeit<sup>9)</sup> diese Vielfachstöße zur Erklärung des Leuchtvorganges bei festen Isolatoren benutzt. Es ist ja nach den vorhergehenden Erörterungen unmittelbar klar, daß die Vielfachstöße der einzige Mechanismus sein können, der zu einer Anregung der Elektronen eines Isolators aus der thermischen Energie des Gitters führt. Darüber hinaus aber geben die Vielfachstöße eine verblüffend einfache Erklärung der Verschiebung der Absorptions- und Emissionsgrenze nach langen Wellen.

#### Die Lebensdauer der Elektronenzustände.

Zu jedem Prozeß in der Physik gehört auch ein zu ihm inverser, der den ersten Prozeß vollständig rückgängig macht. So gibt es also nicht nur Vielfachstöße, die die Elektronen in das freie Band heraufbefördern, sondern ebenso Vielfachstöße, die die Elektronen aus dem oberen Band in das untere zurückbringen. Das sind Prozesse, bei denen keine Schallquanten absorbiert werden, sondern bei denen die Energie des Elektrons zur Herstellung von Schallquanten im Gitter verwendet wird. Dieser neue Prozeß ist ungefähr von der gleichen Häufigkeit wie der erst beschriebene.

Bei den Elektronen im oberen Band herrscht damit ein eusiges Kommen und Gehen. Obgleich viele Elektronen nach oben geschafft werden, werden auch fast ebenso viele Elektronen wieder in das untere Band befördert, so daß trotz großer Förderungszahlen die Zahl der Elektronen im oberen Band, die ja die Differenz der nach oben und der wieder nach unten beförderten Elektronen ist, u. U. recht klein sein kann. Die Zahl dieser Elektronen, die für die Lichtemission schließlich verantwortlich ist, läßt sich allein nach thermodynamischen Prinzipien berechnen und ist gänzlich unabhängig von dem Mechanismus, durch den die Elektronen in das obere Band gefördert wurden. Die Konzentration der energiereichen Elektronen des oberen Energiebandes wird allein durch die bekannte Formel von *M. N. Saha* angegeben. Danach ist die Konzentration  $n$  der Elektronen, deren Energie größer oder gleich  $\Delta \xi$  ist, durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{n^2}{1-n} = \text{const} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{\Delta \xi}{kT}}$$

Danach ist die Konzentration der Elektronen im oberen Band lediglich von der Energiedifferenz  $\Delta \xi$  und von der Temperatur abhängig, unabhängig aber von der Herstellungsart dieser Gleichgewichtskonzentration.

Bei einem Quarz ist  $\Delta \xi$  für  $T = 1200$  ungefähr gleich 10 eV und damit die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen des oberen Bandes sehr klein. Bei einer großen Häufigkeit der Vielfachstöße, die bei 1200° mit absoluter Gewißheit als vorhanden angenommen werden kann, ist also zu schließen, daß von den nach oben beförderten Elektronen fast alle unmittelbar wieder durch die inversen Stöße in das untere Band zurückgebracht werden, so daß die Aufenthaltszeit eines einzelnen Elektrons im Mittel immer nur außerordentlich klein

<sup>8)</sup> Z. Physik **115**, 707 [1940]; Physik. Z. **41**, 236 [1940].

<sup>9)</sup> Z. techn. Physik **21**, 128 [1940].

ist. Möglich u. Rompe haben für den Fall von Kristallphosphoren bei etwa 600° die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen unter der Einwirkung der Vielfachstöße auf  $10^{-14}$  s geschätzt.

Die Wirksamkeit der Vielfachstöße bedeutet nichts anderes als eine mit der Temperatur wachsende, schließlich ungeheuer stark werdende Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter. Zwischen diesen beiden Teilen des Isolators flutet die Energie in sehr schnellem Wechsel hin und her. Die unmittelbare Folge ist, daß sich weder bei den Elektronen noch im Gitter eine definierte Energie ausbilden kann. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei der Kopplung zwischen einem einzelnen Atom und dem elektromagnetischen Feld. Auch hier pendelt die Energie zwischen dem elektromagnetischen Feld und dem Atom hin und her. Wenn es sich um sichtbare Strahlung handelt, so verbleibt die Energie im Mittel ungefähr  $10^{-8}$  s im Atom, so daß man von einer durch die Strahlung hervorgerufenen mittleren Lebensdauer von  $10^{-8}$  s sprechen kann. Die unmittelbare Folge einer solchen endlichen Lebensdauer ist übrigens die Verbreiterung der Spektrallinien. Für sichtbares Licht ist die natürliche Frequenzbreite einer Spektrallinie  $\Delta\nu = 10^8$ , als Folge der allgemein gültigen quantenmechanischen Beziehung  $\Delta\nu \cdot \Delta t = 1/4\pi$  ( $\Delta t$  Lebensdauer).

Genau die gleiche Erscheinung müssen wir auch bei unserem System erwarten. Die durch die Vielfachstöße hervorgerufene Verkürzung der Lebensdauer ruft eine „Frequenzungenauigkeit“ hervor, die entsprechend der geringeren Lebensdauer der Elektronen als Folge der Vielfachstöße unvergleichlich viel größer ist als die als „natürliche Linienbreite“ bekannte Erscheinung.

Damit ist also die bei Temperatursteigerung auftretende Verschiebung der Emissionsgrenze zu deuten als eine Folge der verkürzten Lebensdauer der Elektronen. Da es zurzeit noch nicht möglich ist, genaue Lebensdauerberechnungen durchzuführen, so ist man darauf angewiesen, umgekehrt aus dem experimentellen Befund der Verbreiterung  $\Delta\nu$  die Lebensdauer auszurechnen. Setzt man die entsprechenden Werte für Quarz in die Gleichung ein, so ergibt sich für die Lebensdauer der Elektronen bei 1200° ungefähr der Wert  $10^{-15}$  s, der mit dem von Möglich u. Rompe geschätzten Wert für gewisse Kristallphosphore ganz gut übereinstimmt.

Die Lebensdauer der Elektronen wird natürlich immer kleiner, je größer die Temperatur ist, und damit versteht man auch, warum mit wachsender Temperatur das Durchsichtigkeitsgebiet der festen Isolatoren immer mehr verschwindet. Denn was hier für die Emission gesagt wurde, gilt gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz natürlich auch für das Absorptionsspektrum.

Eingeg. 1. April 1940. [A. 54.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Chroms in Stählen, Legierungen und Chromeisenstein

Von Dr. WALTER DIETZ, Chemisches Institut der Universität Breslau

Die Schwierigkeiten bei der Ausführung einer Analyse, die bekanntlich in der Trennung der Bestandteile voneinander und nicht in der Bestimmung der isolierten Bestandteile liegen, werden hauptsächlich hervorgerufen durch Erscheinungen der Adsorption und der Mitfällung. Frei von diesen Erscheinungen sind Analysenverfahren, die auf der Abtrennung des zu bestimmenden Bestandteils durch Destillation beruhen. Deshalb sind überall da, wo sich die Möglichkeit für eine solche Trennung bietet, meist mehrere einschlägige Arbeiten ausgeführt worden. Bei den sehr zahlreichen Methoden der Chrombestimmung fällt auf, daß eine Abtrennung des Chroms durch Destillation als Chromylchlorid (Kp. 117°) fehlt, während gerade die Trennung des Chroms von anderen Bestandteilen auf nassem Wege recht umständlich ist. Die Ursache für das Fehlen einer solchen Destillationsmethode liegt in der leichten Reduzierbarkeit des Chromylchlorids und der Chromsäure durch Chlorwasserstoff, der zur Bildung des Chromylchlorids zugegen sein muß. Wie bereits früher kurz mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, hat sich jedoch die Destillierbarkeit des Chroms als Chromylchlorid zur Ausarbeitung eines sehr genauen und schnellen Analysenverfahrens nutzbar machen lassen, indem in siedender, 72%iger Überchlorsäure (Kp. 203°)<sup>1a)</sup> gearbeitet wird, die dreiwertiges Chrom zu Chromsäure oxydiert<sup>1b)</sup>. Auch von anderer Seite<sup>1c)</sup> ist das Abdestillieren des Chroms als Chromylchlorid aus siedender Überchlorsäure in Vorschlag gebracht worden mit der Zielsetzung, große Mengen Chrom vor der Analyse chromreicher Substanzen zu entfernen. Das hier angegebene Verfahren ist in erster Linie gedacht zur Anwendung auf die Chrombestimmung in kompliziert zusammengesetzten Stählen. Aber auch die Bestimmung des Chroms in anderen Legierungen, Ferrochromen und in Chromit kann nach den hier angegebenen Vorschriften ausgeführt werden, wobei wegen der Isolierung des Chroms die Anwendung der sehr genauen jodometrischen Titration möglich ist.

Die neue Methode sieht ihre Berechtigung in der Leichtigkeit ihrer Ausführung bei großer Genauigkeit, während die gebräuchlichen Titrationsverfahren, die auf eine Abtrennung des Chroms verzichten, bei komplizierter Zusammensetzung der Analysesubstanz nur bei großer Übung mit gleicher Genauigkeit ausgeführt werden können. Auch bei stark wechselnder Zusammensetzung des Analysenmaterials kann die hier angegebene Methode von Vorteil sein, weil sie ihrer Natur nach gegen solche Änderungen unempfindlich ist.

Vor Angabe der genauen Analysenvorschrift seien einige Erläuterungen und Begründungen für die Wahl der einzelnen Arbeitsbedingungen gegeben: Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chromsäure in siedender Überchlorsäure läßt sich das Chrom aus beliebigen Gemischen restlos verdampfen, sofern nicht Elemente, die unter diesen Bedingungen Niederschläge geben, in größeren Mengen zugegen sind<sup>1d)</sup>. Deshalb ist hier die Anwendung von Schwefelsäure, die sonst bei Aufschlüssen mit Überchlorsäure vielfach angewandt wird, auszuschließen, da sie mit Chrom und Eisen bei Siedetemperatur schwerlösliche Sulfate ergibt. Dagegen wird Phosphorsäure zugegeben, die Wolframsäure und Molybdänsäure auch in größeren Mengen in Lösung hält. Dieser Zusatz hat sich auch bei Abwesenheit von Wolfram und Molybdän als günstig erwiesen<sup>2)</sup>. Der Chlorwasserstoff wurde ursprünglich gasförmig und getrocknet zugeleitet. Da Chromylchlorid jedoch geringe Feuchtigkeitseigenschaft gut verträgt, kann konz. Salzsäure zugetropft werden; die Destillationsgeschwindigkeit wird dadurch noch erhöht<sup>3)</sup>. Unter den sich somit ergebenden Arbeitsbedingungen destilliert außer Chrom von den übrigen Elementen, die in Begleitung von chromhaltigen Substanzen zu erwarten sind, nur etwas Mangan, wohl als  $Mn_2O_7$  in sehr geringer Menge über, was jedoch keine

<sup>1d)</sup> Z. B. in Aluminiumlegierungen, weil Aluminiumperchlorat in siedender 72%iger Überchlorsäure schwer löslich ist.

<sup>2)</sup> Eine Störung der Oxydation durch Phosphorsäure, wie sie von H. H. Willard u. R. C. Gibson (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 3, 88 [1931]) angegeben wird, tritt bei den hier angewandten Phosphorsäuremengen nicht auf.

<sup>3)</sup> Diese destillationsbeschleunigende Wirkung der Salzsäure kann nicht erklärt werden als ein Mitgerissenwerden des Chromylchlorids mit dem sich entwickelnden Wasserdampf oder durch eine größere Chlorwasserstoffkonzentration im Kolben, denn diese Wirkungen müßten sich bei Anwendung von trockenem Chlorwasserstoffgas auch mit einem stärkeren Luft- bzw. Chlorwasserstoffstrom erzielen lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wahrscheinlich spielt die örtliche Abkühlung durch die eintropfende Säure und die damit verbundene längere Verweilzeit der Chlorwasserstoffsäure in dem heißen Gemisch und die bessere Durchmischung der Säuren eine Rolle, denn beim Arbeiten mit gasförmigem Chlorwasserstoff konnte oft beobachtet werden, daß bei gelegentlichem Abkühlen des Destillierkolbens auffallend viel mehr Chromylchlorid überdestillierte als vorher bei der Siedetemperatur der Überchlorsäure.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 50, 910 [1937].

<sup>1a)</sup> Oxydation des Chroms mit Überchlorsäure erstmalig angewandt von H. H. Willard u. W. E. Cake, Ind. Engng. Chem. 11, 480 [1919]. Über die Ungefährlichkeit der Überchlorsäure bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln siehe Dietz, diese Ztschr. 52, 616 [1939].

<sup>1b)</sup> Die Oxydation beginnt langsam schon bei 190°.

<sup>1c)</sup> F. W. Smith, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 10, 360 [1938]. Früher schon qualitativ in ähnlicher Weise wie von Smith angewandt von A. A. Benedetti-Pichler u. W. F. Spikes, Mikrochemie, Mössch-Festschrift 1938, Seite 27. Über das Verhalten anderer Elemente beim Destillieren mit  $HClO_4$ , siehe: James J. Hoffmann u. G. E. F. Lundell, J. Res. nat. Bur. Standards 22, 435 [1939].