

## Umwandlungserscheinungen im festen Aggregatzustand\*)

Von Doz. Dr. KLAUS SCHÄFFER, Institut für physikal. Chemie der Universität Göttingen

### 1. Umwandlungserscheinungen vom Standpunkt des Übergangs Ordnung → Unordnung.

Bei der Erwärmung eines Festkörpers vom absoluten Nullpunkt aus werden der Reihe nach die Aggregatzustände der Materie durchlaufen. Man pflegt dabei generell zwischen festem, flüssigem und gasförmigem Zustand zu unterscheiden. In einer großen Zahl von Fällen muß man jedoch den festen Zustand noch unterteilen, da es verschiedene feste Modifikationen gibt, die sich in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden und ähnlich wie der gesamte feste Aggregatzustand nur in begrenzten Temperaturintervallen existenzfähig sind. Vielfach läßt sich der Übergang zwischen den einzelnen Modifikationen ebenso wie der Übergang zwischen den Aggregatzuständen selbst allein vom Standpunkt einer Reaktion Ordnung → Unordnung verstehen. Das ideale Gas ist nämlich durch eine total ungeordnete Bewegung und Lageanordnung der Einzelmolekeln gekennzeichnet, während im idealen festen Körper die Lagen der Einzelmolekeln nach einem bestimmten System geordnet sind. Der ideale Festkörper ist jedoch streng genommen nur am absoluten Nullpunkt existenzfähig. Bei Steigerung der Temperatur setzt in ihm eine mehr oder weniger starke bzw. plötzliche Zerstörung der Ordnung ein, womit gleichzeitig eine größere Beweglichkeit der Einzelmolekel verknüpft ist. Insbes. beim Schmelzen wird die Unordnung stark vergrößert, insofern, als die vorher noch im wesentlichen gittermäßig angeordneten Molekülschwerpunkte ihre Gitterordnung verlieren; die starke Zunahme der Beweglichkeit kommt dabei sinnfällig im Fließen der Flüssigkeit zum Ausdruck. Aber selbst im Festkörper ist bereits eine Translationsbewegung der Einzelmolekeln möglich, kenntlich an der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit, die eng mit den sog. Fehlstellen im Gitteraufbau verknüpft ist.

Man erkennt bereits an den bisherigen Ausführungen, daß die Bewegungsmöglichkeit der Einzelteilchen mit dem Einsetzen einer Unordnung eng gekoppelt ist. So müssen wir auch erwarten, daß mit dem Einsetzen einer Drehbewegung der Einzelmolekeln eine Vergrößerung des Unordnungsgrades verknüpft ist. Dies ist in der Tat der Fall, denn die ideale Ordnung des Kristalls am absoluten Nullpunkt bezieht sich nicht allein auf die Anordnung der Molekülschwerpunkte, sondern auch auf die Ausrichtung und Orientierung der Molekülachsen. Häufig finden wir nun bei den weiter unten zu besprechenden Beispielen ein kubisch flächenzentriertes Gitter der Schwerpunkte, in dem die Molekülachsen — also z. B. die Richtungen von einem N-Atom zum andern in der N<sub>2</sub>-Molekel — parallel zu den Richtungen der vier Raumdiagonalen der Elementarzelle gerichtet sind, derart, daß die Achsenrichtung je einer der vier Molekeln der Elementarzelle je in eine bestimmte der vier Diagonalrichtungen weist. Beim Herausdrehen der Molekeln aus den Diagonalrichtungen geht die Ordnung der Richtungen verloren. Es fragt sich nun, ob diese Ordnung der Richtungen bereits im festen Zustand zerstört wird oder später. In den meisten Fällen wird nämlich die Drehbewegung erst am Schmelzpunkt gleichzeitig mit der Translationsbewegung möglich, da in der Flüssigkeit wegen des größeren Volumens mehr Platz vorhanden ist als im Kristall, so daß dann erst eine Drehung ausgeführt werden kann. Freilich müssen wir bei nahezu kugelförmigen Molekeln damit rechnen, daß diese bereits im festen Zustand eine Rotationsbewegung vollführen, weil die starke sterische Behinderung dieser Bewegungsform dann wegfällt. Da man nun gerade bei nahezu kugelförmigen Molekeln wie CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> usw. unterhalb des Schmelzpunktes Umwandlungen bemerkt, die entweder mit der Aufnahme einer beträchtlichen latenten Wärme (Umwandlungswärme) bei einer konstanten Temperatur oder mit abnorm hohen Werten der Molwärme in einem relativ kleinen Temperaturintervall verknüpft sind, liegt es nahe, diese Umwandlungserscheinungen mit der Zerstörung der Ord-

nung der Achsenrichtungen bzw. dem Einsetzen einer Drehbewegung im Kristallgitter in Verbindung zu bringen, eine Vermutung, die durch weitere experimentelle Einzelheiten als gesichert anzusehen ist. Aus diesem Grunde pflegt man die Umwandlungen als Rotationsumwandlungen zu bezeichnen<sup>1)</sup>. Es wird nicht verwundern, wenn mit der Umwandlung i. allg. eine starke Ausdehnung und u. U. eine geringe Änderung der Gitterstruktur verbunden ist, und daß sich die Dielektrizitätskonstante im Umwandlungsgebiet ebenfalls abnorm verhält.

Wir können also vom Standpunkt der Reaktion „Ordnung → Unordnung“ sagen, daß die Zerstörung der Ordnung, die bei längeren Molekeln am Schmelzpunkt eintritt, bei kugelförmig gebauten Partikeln in mehreren Stufen erfolgt, daß somit die Entropie-Zunahme, die mit dem Übergang Ordnung → Unordnung verknüpft ist und sonst durch die Schmelzentropie  $L_0/T_0$  ( $L_0$  = Schmelzwärme,  $T_0$  = absolute Schmelztemperatur) gemessen wird, bei kugelförmigen Molekeln in die Schmelzentropie und die Umwandlungsentropie  $L_u/T_u$  ( $L_u$  = Umwandlungswärme,  $T_u$  = absolute Umwandlungstemperatur) der Umwandlungspunkte im festen Zustande — sofern mehrere Umwandlungen im Kristall vorhanden sind — aufgeteilt wird. Hiermit steht die Tatsache im Einklang, daß die Schmelzentropie der Stoffe mit Umwandlung im festen Zustand sehr klein ist, nämlich von der gleichen Größe wie die von einatomigen Molekeln, daß jedoch die Summe der Umwandlungs- und Schmelzentropien mit der Schmelzentropie gleich groß, nicht kugelförmiger Molekeln ohne Umwandlungen vergleichbar ist<sup>2)</sup>. Da häufig mehrere Umwandlungen im festen Zustand beobachtet werden, so müssen wir damit rechnen, daß das Herausdrehen der Molekülachsen aus den Diagonalrichtungen der Elementarzelle, also das Einsetzen der Rotation, in mehreren Stufen erfolgt. Wir werden weiter unten noch sehen, wie man sich diese Unterteilung des Übergangs Ordnung → Unordnung bei Beibehaltung der Ordnung der Molekülschwerpunkte vorzustellen hat; schon hier sei aber darauf hingewiesen, daß die Vorstellung einer Unterteilung in eine Rotation um zunächst eine und dann um mehrere Drehachsen der Molekeln, die zuerst nahe lag, sicher nicht zutreffend ist<sup>3)</sup>. Wir wenden uns zunächst der Frage zu, wann überhaupt scharfe, bei einer Temperatur erfolgende Umwandlungen, und wann unscharfe, in einem kleinen, aber endlichen Temperaturintervall stattfindende Umwandlungen zu erwarten sind.

### 2. Zustandekommen scharfer und unscharfer Umwandlungen.

Hierzu ist zu zeigen, daß einmal die freien Enthalpien  $G$  einer geordneten Phase und einer reichlich ungeordneten<sup>4)</sup> Phase einander gleich sind, denn die Gleichheit der freien Enthalpien ist die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen (scharfe Umwandlung), daß zum andern aber eine solche Gleichheit nicht auftritt und der Übergang zwischen Ordnung und Unordnung nicht bei einer Temperatur, sondern in einem kleinen Temperaturintervall stattfindet.

Betrachten wir nun zu diesem Zweck zunächst eine (p—V)-Isotherme des Festkörpers<sup>5)</sup>. Diese wird durch zwei Größen beeinflusst. Der Druck wird einmal durch die Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte mit dem gegenseitigen Abstand der Atome bestimmt, zum andern hat aber auch eine Zunahme der Unordnung einen Einfluß auf die Größe des Drucks. Der Grad der Unordnung wird nämlich auch bei konstanter Tem-

<sup>1)</sup> Die Ansicht, daß es sich bei diesen Umwandlungen um das Einsetzen einer Rotationsbewegung handelt, wurde zuerst von L. Pauling, Physic. Rev. **36**, 430 [1930], ausgesprochen.

<sup>2)</sup> Man vergleiche hierzu die eingehenden Rechnungen bei A. Enckes, diese Ztschr. **55**, 163 [1942]. Die dort wiedergegebenen (Molwärme-Temperatur)-Kurven von zahlreichen Festkörpern mit Umwandlungen ergänzen die folgenden Ausführungen nach der experimentellen Seite.

<sup>3)</sup> Siehe K. Clusius u. G. Faber, Z. physik. Chem. (Abt. B) **51**, 352 [1942].

<sup>4)</sup> Das Wort „Ordnung“ kann sich hier auf die Orientierung der Richtungen oder die Lage der Schwerpunkte allein beziehen oder auch auf beide zusammen.

<sup>5)</sup> Zu den folgenden Ausführungen vgl. auch J. E. Lennard-Jones u. A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London [Ser. A] **169**, 317 [1939].

\*) Nach einem Vortrag am 24. Juli 1942 im Institut für physikalische Chemie in München.

peratur mit wachsendem Volumen ansteigen, denn der energetische Unterschied zwischen der geordneten und ungeordneten Lage bzw. Richtung der Molekeln wird durch die Dichte der Packung bestimmt, bei sehr lockerer Packung wird der Unterschied wesentlich geringer sein als bei dichter Packung, so daß eine Volumenvergrößerung bei konstanter Temperatur ebenso wie eine Temperaturerhöhung bei sonst gleichem Volumen im Sinne einer Zunahme der Unordnung wirken muß.

Denken wir uns also bei der Volumenvergrößerung zunächst künstlich die totale Ordnung erhalten, so werden wir eine monotone Abnahme des Drucks mit dem Volumen zu verzeichnen haben, wie er etwa durch Abb. 1a veranschaulicht wird, solange die Volumenzunahme noch nicht so groß ist, daß die Molekeln merklich aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre geraten, denn dann muß der negative Druck (s. Abb. 1a) oder Zug wieder in einen positiven Druck übergehen, der schließlich bei extrem großem  $V$  dem idealen Gasgesetz gehorcht. Der Druck Null bewirkt also die normale Gleichgewichtslage, eine Verringerung des Volumens ist dann nur durch wirklichen Druck, eine Vergrößerung aber nur durch Zug (negativer Druck) erreichbar.

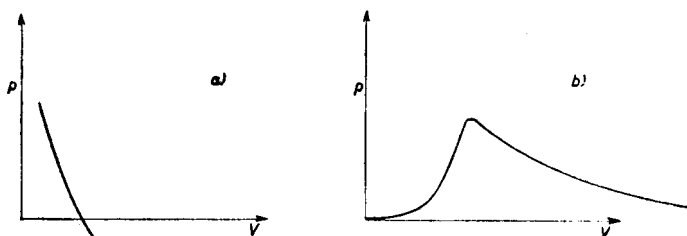


Abb. 1. (p-V)-Isotherme  
a) bei Beibehaltung der Ordnung, b) des Desorientierungsanteils.

Der allein durch die Zerstörung der Ordnung bewirkte Druck ist schematisch auf Abb. 1b wiedergegeben. Er ist also bei kleinem Volumen äußerst gering, erreicht dann verhältnismäßig rasch ein Maximum, um dann langsam wieder auf Null abzufallen. Dies Verhalten erklärt sich daher, daß die Energie, die zur Verringerung des Ordnungsgrades um einen bestimmten Betrag erforderlich ist, i. allg. um so größer ist, je größer die Ordnung selbst ist, d. h., daß es besonders schwer fällt, die erste Lücke in das ganze Ordnungsschema zu reißen. Es wirken nun allgemein zwei Einflüsse einander entgegen: Die Energie  $U$  möchte den geordneten Zustand als energetisch günstigeren, die Entropie  $S$  jedoch den ungeordneten als wahrscheinlicheren Zustand herstellen. Es stellt sich dann ein Zwischenzustand als stabiler Zustand ein, der nach den Gesetzen der Thermodynamik durch das Minimum der freien Energie  $F = U - T \cdot S$  gekennzeichnet ist. Mit steigendem Volumen wird nun einerseits der energetische Unterschied zwischen Ordnung und Unordnung kleiner, so daß die Entropie mehr den Ausschlag gibt, sich also ein ungeordneter Zustand einstellt. Da aber mit dieser Abnahme der Ordnung auch die Energie, die zur Verringerung des Ordnungsgrades um einen weiteren Betrag erforderlich ist, abnimmt, so erhält man ein lawinenartiges Anwachsen der Unordnung und einen entsprechend raschen Anstieg des damit verbundenen zusätzlichen Druckes (hinfert häufig als Desorientierungsdruck bezeichnet<sup>6)</sup>). Schließlich bei sehr großen Volumina ist es aber für den gesamten Druck gleichgültig, ob Ordnung oder Unordnung herrscht — man denke etwa im Extremfalle an ein ideales Gas, dessen Druck nicht durch die spezielle Anordnung und Bewegung seiner Molekeln beeinflusst wird —. Somit ergibt sich also nach dem Durchlaufen des Maximums der Abb. 1b wieder ein allmählicher Abfall des Desorientierungsdruckes auf den Wert Null.

Der gesamte Druck wird nun durch Überlagerung der in Abb. 1a und 1b gezeigten Teildrucke erhalten, wodurch man zu einem Bild gemäß Abb. 2a bzw. 2b gelangt. Je nach der Größe des Desorientierungsdruckes (Abb. 1b) erhält der gesamte Druck in Abhängigkeit vom Volumen ein Maximum mit vorgelagertem Minimum (Abb. 2a), oder aber der Desorientierungsdruck genügt nicht, um einen solchen Wiederanstieg des Druckes zu erzeugen, und man erhält nur eine Ausbuchtung der (p-V)-Isotherme (Abb. 2b).

Mit dem zusätzlichen Druck verhält es sich also ähnlich wie mit dem Druck, der in einem Koffer bei unzuweckmäßiger Verpackung auftritt. Bei wenig vorhandenem Platz ist man genötigt, die Einzelteile gut geordnet unterzubringen, der zusätzliche Druck wird damit verschwindend gering; bei etwas mehr Platz kommt es nicht so sehr auf die günstigste Raumaussnutzung an, und man nimmt einen größeren zusätzlichen Druck in Kauf; wenn schließlich der Koffer sehr groß ist, ist eine zweckmäßige Verstaumung der Einzelteile für den Druck belanglos.

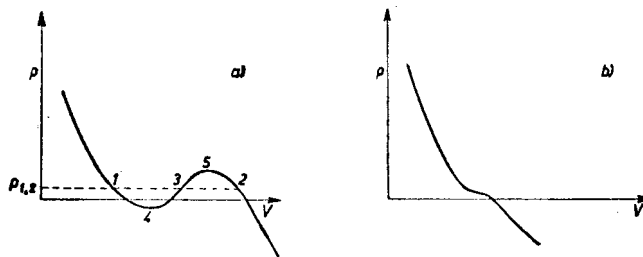


Abb. 2. (p-V)-Isotherme bei Berücksichtigung des Desorientierungsdruckes.  
a) großer Desorientierungsdruck, b) kleiner Desorientierungsdruck.

Um jetzt die scharfen oder unscharfen Umwandlungen zu verstehen, betrachten wir die freie Energie  $F = U - T \cdot S$  in Abhängigkeit vom Volumen ( $U$  = Energie,  $S$  = Entropie,  $T$  = abs. Temperatur) als Funktion des Volumens  $V$ . Da es auf den Absolutwert der freien Energie ebensowenig ankommt wie auf den der Energie selbst, so erhalten wir  $F$  bei konstanter Temperatur aus der Beziehung  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ ; wir brauchen also die in Abb. 2 dargestellten Isothermen nur nach  $V$  zu integrieren. Durch Integration von Abb. 2a gelangt man zu einer Kurve der in Abb. 3 gezeigten Gestalt mit zwei Minima und einem dazwischen gelegenen Maximum, die Stellen der Abb. 2a mit  $p = 0$  entsprechen. An die  $F(V)$ -Kurve läßt sich nun eine Tangente legen, die zwei Punkte 1 und 2 verschiedenen Volumens, jedoch wegen  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  gleichen Druckes miteinander verbindet. Bezeichnen wir die beiden den Punkten entsprechenden  $F$ -Werte mit  $F_1$  und  $F_2$  sowie die Volumina mit  $V_1$  und  $V_2$ , so entnehmen wir aus der Abbildung sofort:

$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{V_2} = -p \quad (1)$$

oder, wenn wir die Definition  $G = F + p \cdot V$  der freien Enthalpie beachten:

$$G_2 = F_2 + pV_2 = F_1 + pV_1 = G_1 \quad (2)$$

d. h. wegen der Gleichheit der beiden freien Enthalpien ist eine reichlich geordnete Phase von Volumen  $V_1$ , bei der nämlich Desorientierung und Desorientierungsdruck noch klein sind, mit einer stark ungeordneten Phase vom Volumen  $V_2$  im Gleichgewicht. Ist der Druck  $p$  gleich dem Dampfdruck, so handelt es sich um das normale Phasengleichgewicht, andernfalls um das Gleichgewicht unter erhöhtem Druck. Die normale Umwandlungstemperatur ist dann gewöhnlich die, bei der die Minima der  $F(V)$ -Kurve praktisch gleich hoch liegen, da der Dampfdruck i. allg. so klein ist, daß mit großer Näherung  $p = 0$  gesetzt werden darf und sich mithin die Gleichgewichtsbedingung auf  $F_1 = F_2$  reduziert.

Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß das Gleichgewicht der beiden Phasen auch direkt aus Abb. 2a abgelesen werden kann, indem man dort die Konstruktion durchführt, die von den *van der Waals*-schen Isothermen her bekannt ist, daß man durch eine Linie  $p_{1,2} = \text{const.}$  die Isotherme derart aufteilt, daß die Flächen 1, 4, 3, 1 und 2, 5, 3, 2 einander gleich werden. Man überzeugt sich leicht davon, daß die Konstruktion der gemeinsamen Tangente in Abb. 3 und des gleichen Flächeninhalts in Abb. 2a mathematisch äquivalent sind, da Abb. 3 durch Integration aus Abb. 2a hervorgeht.

Wir sehen also, daß die Bedingung für das Gleichgewicht zweier verschieden geordneter Phasen bei einer Temperatur, d. h. für das Auftreten eines scharfen Umwandlungspunktes, ein genügend hoher Desorientierungsdruck ist, denn nur dieser verbürgt das Auftreten von zwei Minima in der  $F(V)$ -Kurve.

<sup>6)</sup> Der Übergang Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung ist, wie man hier sieht, eine sogenannte kooperative Erscheinung, d. h. sie hängt nicht nur von dem Verhalten eines Teilchens ab, sondern von dem Verhalten einer größeren Zahl benachbarter Teilchen, wie überhaupt eine Ordnung nur im Verhältnis zu andern Nachbaranteilen zu definieren ist.

Ist dagegen der Desorientierungsdruck so klein, daß immer der in Abb. 2b gezeichnete Isothermenverlauf vorliegt, oder der Druck  $p_{1,2}$  in Abb. 2a bei keiner Temperatur positive Werte erreicht, so verläuft der Übergang Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung in einem endlichen, aber meist kleinen Temperaturintervall. Liegt dieser letzte Fall vor, so gibt der Desorientierungsdruck immerhin noch ein Maß für das Umwandlungsintervall, denn aus den soeben angestellten Überlegungen folgt sofort, daß das Umwandlungsintervall um so größer sein wird, je geringer der Desorientierungsdruck ist.

Man kann darum nicht allgemein sagen, daß ein gewisser Typ von Umwandlungen, bei denen eine Ordnung in Unordnung übergeht, in einem kleinen, aber endlichen Temperaturgebiet, ein anderer aber scharf bei einer Temperatur erfolgen wird; es kommt im Einzelfalle immer auf die Größe des Desorientierungsdruckes an. Zwar wird dieser, insbes. beim Schmelzprozeß, bei dem die Gitterordnung der Molekülschwerpunkte zerstört wird, i. allg. sehr hoch sein, da mit dem Einrücken einiger Moleküle auf Zwischengitterplätze, wobei freilich Leerstellen an anderen Stellen entstehen, insgesamt doch eine derartige Erhöhung des Desorientierungsdruckes verknüpft sein wird, daß mit einem scharfen Umwandlungspunkt zu rechnen ist. Jedoch darf hier das Helium als Ausnahme gewertet werden. Beim He sind die zwischenmolekularen Kräfte sehr gering und die wechselseitigen Atomabstände relativ groß, so daß, zumal das Gitter bei diesem Edelgas im Gegensatz zu den anderen Edelgasen keine kubische Kugelpackung, sondern ein lockeres Diamantgitter<sup>7)</sup> sein dürfte, der Desorientierungsdruck bei der Zerstörung der Gitterordnung hier extrem klein sein wird. Somit ist es nicht weiter verwunderlich, wenn beim Helium die Umwandlung Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung, die dem Schmelzen entspricht, in einem endlichen Temperaturintervall erfolgt ( $\lambda$ -Punkt des Heliums bei 2,2° K).

Bei einer quantitativen Berechnung des Verhaltens des Heliums am  $\lambda$ -Punkt muß man sicherlich die Quanteneffekte beachten, sie werden aber nicht die entscheidende Bedeutung besitzen, die ihnen häufig beigemessen wird, indem die Erscheinung des  $\lambda$ -Punktes als Kondensation eines *Bose-Einstein*-Gases (eines Gases, bei dem an Stelle der einfachen Statistik die *Bose-Einstein*-Statistik Anwendung finden muß) gedeutet wird. Die Autoren, die mit dieser Vorstellung operieren, vernachlässigen hierbei gerade die strukturellen Eigenschaften der kondensierten Phasen, die nach obigen Ausführungen gerade das Wesentliche auch für den  $\lambda$ -Punkt des Heliums sind; sie gelangen deshalb auch zu dem Schluß, daß der  $\lambda$ -Punkt eigentlich vom Standpunkt der *Bose-Einstein*-Statistik nicht zu verstehen ist<sup>8)</sup>, daß vielmehr die zwischenmolekularen Kräfte berücksichtigt werden müssen, die bei unserer Überlegung von vornherein im Vordergrund der Betrachtung stehen.

Der Desorientierungsdruck, der mit dem Einsetzen einer Rotation kugelförmig gebauter Moleküle im Innern von Kristallen verbunden ist, wird häufig beträchtlich kleiner sein als der beim Schmelzen auftretende Desorientierungsdruck, weshalb man bei Rotationsumwandlungen häufig Umwandlungen in kleinen, aber endlichen Temperaturintervallen beobachtet. Insbes. Wasserstoff-Verbindungen, wie z. B.  $\text{CH}_4$ , weisen Umwandlungen in endlichen Intervallen auf, während die entsprechenden Halogen-Verbindungen, wie  $\text{CCl}_4$ , bereits einen scharfen Umwandlungspunkt besitzen (Tab. 1). Da wegen der großen Nullpunktsschwingungen der H-Atome die  $\text{CH}_4$ -Molekel eher als kugelförmig angesprochen werden kann, worauf auch andere Experimente hinweisen<sup>9)</sup>, so wird mit der Rotation des Methans ein geringerer zusätzlicher Druck verbunden sein, so daß das Verhalten des Methans im Gegensatz zu dem des Tetrahalorkohlenstoffs verständlich wird.

Es besteht also eine Kontinuität der Umwandlungsercheinungen mit scharfen Umwandlungen und solchen in endlichen Temperaturintervallen; mit zunehmendem Desorientierungsdruck gehen die unscharfen in scharfe Umwandlungen über. Wie Abb. 2 erkennen läßt, verhält es sich damit ähnlich wie mit der Verdampfung unterhalb und oberhalb des kritischen Punktes. Unterhalb der kritischen Temperatur geht der kompakte Flüssigkeitszustand bei isothermer Volumenvergrößerung in den verdünnten Gaszustand über, bzw. bei Konstanthaltung des Druckes findet bei einer festen Temperatur die Verdampfung unter Aufnahme einer latenten Wärme (Verdampfungswärme) statt. Oberhalb der kritischen Tempe-

ratur beobachtet man, daß bei konstanten Drucken — die jetzt auch oberhalb des kritischen Druckes gelegen sind — die Molwärme  $C_p$  des Gases bei der stetigen Erwärmung in einem kleinen Temperaturintervall außerordentlich hohe Werte annimmt<sup>10)</sup>. Die Temperatur des Maximums von  $C_p$  liegt dabei auf der Verlängerung der Verdampfungskurve. Wenn man will, so kann man diese Erscheinung als „Verdampfung“ oberhalb der kritischen Temperatur ansprechen. Dabei ist das Maximum von  $C_p$  naturgemäß um so höher, je näher die Verdampfungstemperatur bei der kritischen Temperatur liegt.

### 3. Diskussion der Rotationsumwandlungen in speziellen Fällen.

Damit wird uns eine Reihe von Einzelheiten der Tab. 1, in der die Umwandlungsdaten einer Anzahl genau unter-

Tabelle 1. Umwandlungs- und Schmelzpunkte einiger Stoffe.

(Abkürzungen:  $T_u$  = Umwandlungstemperatur,  $T_e$  = Schmelztemperatur,  $L_u$  = Umwandlungswärme,  $L_e$  = Schmelzwärme, U. I. = Umwandlungsintervall, H. = thermische Hysterese, + = Effekt sicher nachgewiesen, z = Effekt zweifelhaft, — = Effekt nicht vorhanden, n = nicht untersucht.)

Stoffe	Desorientierungs-umwandlung				Rotationsumwandlung				Schmelzprozeß	
	$T_u$ (°K)	$L_u$ cal/mol	U. I.	H.	$T_u$ (°K)	$L_u$ cal/mol	U. I.	H.	$T_e$ (°K)	$L_e$ cal/mol
$\text{N}_2$	—	—	—	—	35,4	51,4	scharf	n	63,1	172,3
CO	—	—	—	—	61,5	151	scharf	n	68,1	200
$\text{O}_2$	23,7	21,4	scharf	—	43,7	170	~2°	+	54,3	106
HCl	—	—	—	—	98,4	284	scharf	n	158,9	476
HBr	89	63	~3°	+	117	86	~1,5°	+	186,2	575
I <sub>2</sub>	113	79	~2,5°	+	125	192	~5°	n	222,3	686
H <sub>2</sub> S	70	19	~5°	n	125	192	~5°	n	222,3	686
H <sub>2</sub> O	103,6	362	~0,8°	+	126,2	109	scharf	—	187,6	568
D <sub>2</sub> S	107,8	402	~0,5°	+	132,8	124	scharf	—	187,1	565
H <sub>2</sub> Se	82,3	376,3	~7°	+	172,5	267	scharf	—	207,4	601
D <sub>2</sub> Se	90,5	465	~8°	+	176	283	scharf	—	206,2	596
BF <sub>3</sub>	142,2	18	~2°	z	—	—	—	—	144,5	1014
CH <sub>4</sub>	—	—	—	—	20,5	15,7	~3°	+	90,6	224,0
CH <sub>3</sub> D	15,5	13,7	~2°	n	22,6	38,2	~3°	n	90,6	217,5
CD <sub>4</sub>	21,4	19,8	~1,5°	+	26,3	58,7	~4°	+	89,2	215,7
GeH <sub>4</sub>	63	~30	~7°	n	76	86	~4°	+	107,3	199,7
CF <sub>4</sub>	73	83	~6°	+	76	86	~4°	+	107,3	199,7
CCl <sub>4</sub>	—	—	—	—	76,3	353,5	scharf	—	84,5	167,6
CBr <sub>4</sub>	—	—	—	—	225,5	1080	scharf	n	250,3	577,2
CI <sub>4</sub>	—	—	—	—	320	1150	scharf	n	365,5	n
SI <sub>4</sub>	—	—	—	—	430	n	scharf	n	444	n
—	—	—	—	—	94,3	384	etwas un-scharf	+	225,5	1200

suchter Stoffe enthalten sind, verständlich. Daß dabei in einigen Fällen mehrere Umwandlungen im festen Zustand auftreten, mag vorläufig noch als Tatsache hingenommen werden, wir werden darauf weiter unten noch zurückkommen. Die Schärfe der Umwandlungen der Tetrahalogenkohlenstoffe war schon oben besprochen worden, die Moleküle  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  sind wiederum nicht kugelförmig genug, so daß ihre bei 62 und 35° K stattfindenden Rotationsumwandlungen scharf sind. Die Halogenwasserstoffe besitzen um so breitere Umwandlungsintervalle der bei 98° K (HCl), 117° K (HBr) und 125° K (H<sub>2</sub>) stattfindenden Rotationsumwandlungen, je schwerer das betreffende Halogen ist, ja die Umwandlung des Chlorwasserstoffs ist sogar scharf. Da nun der Schwerpunkt der Moleküle um so näher am Kern des Halogen-Atoms liegt, je schwerer dieses ist, so wird also bei der Drehung der Molekel um den Schwerpunkt von dem Halogen-Atom, durch dessen Bewegung der Desorientierungsdruck wesentlich bestimmt ist, ein im Verhältnis zur Raumbeanspruchung der ruhenden Molekel um so größerer Raum bestrichen, je leichter das Halogen-Atom ist. Mithin wird also auch der bei der Rotation auftretende zusätzliche Druck bei HCl größer sein als bei HBr und bei diesem wieder größer als bei H<sub>2</sub>, womit die Tatsache, daß HCl eine scharfe und H<sub>2</sub> die breiteste Rotationsumwandlung besitzt, im besten Einklang steht. Da HF stark zur Assoziation neigt, wird man bei HF ebensowenig wie bei H<sub>2</sub>O Rotationsumwandlungen erwarten, weil wegen der Assoziation mit den Nachbarmolekülen die nötige Bewegungsfreiheit zur Ausführung von Drehungen fehlt. Die dem H<sub>2</sub>O analog gebauten Moleküle H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>Se sowie die entsprechenden Deuterium-Verbindungen besitzen wegen ihrer nicht kugelförmigen Gestalt und des damit verbundenen höheren Desorientierungsdruckes wieder scharfe Umwandlungen bei 126 und 173° K sowie bei 133 und 176° K.

Dabei zeigt übrigens Selenwasserstoff einen stärkeren Anstieg der Molwärme vor dem scharfen Umwandlungspunkt als Schwefelwasserstoff, der nicht auf eine Verunreinigung zurückgeführt zu werden braucht<sup>11)</sup>. Man kann eine solche

<sup>7)</sup> W. H. Keesom u. K. W. Tuconis, *Physica* **4**, 28, 256 [1937]; **5**, 270 [1938], und F. London, *Proc. Roy. Soc. London* [Ser. A] **153**, 576 [1936].

<sup>8)</sup> L. I. Schiff, *Physic. Rev.* **59**, 758 [1941]; daselbst Hinweise auf ältere Arbeiten.

<sup>9)</sup> Die Viskosität des Methans läßt sich z. B. in der gleichen Weise berechnen wie die einatomiger (kugelförmiger) Stoffe, was beim  $\text{CCl}_4$  nicht mehr möglich ist (s. z. B. K. Schäfer, *Kolloid-Z.* **100**, 313 [1942]).

<sup>10)</sup> S. z. B. A. Eucken: *Energie und Wärmeinhalt*, Leipzig 1929 (Handbuch d. Experimentalphysik, Bd. VIII, 1), S. 472 f.

<sup>11)</sup> A. Krus u. K. Clausius, *Z. physik. Chem.* [Abt. B] **38**, 156 [1937].

Vorurmwandlung auf Grund unserer Ausführungen verstehen, denn vor Erreichung des Punktes 1 der Abb. 2a kann sich bereits die durch das Maximum begründete Krümmung der Isothermen bemerkbar machen, d. h. es tritt bereits eine gewisse Desorientierung vor dem eigentlichen Umwandlungspunkt ein, die mit einem Anstieg der Molwärme verknüpft ist. Dieser Anstieg kann auch so dargelegt werden, daß die Umwandlung fast die Tendenz zeigt, unscharf zu verlaufen, sich aber letzten Endes doch entschließt, scharf bei einer Temperatur vorzugehen. Da nun der schwerere Selenwasserstoff aus dem gleichen Grunde wie oben HBr und HJ den kleineren Desorientierungsdruck besitzen wird, ist es verständlich, daß er mehr die Tendenz zeigt, eine unscharfe Rotationsumwandlung aufzuweisen als der leichtere Schwefelwasserstoff. Das weist schon darauf hin, daß die dem  $\text{SeH}_2$  entsprechenden Wasserstoff-Verbindungen des Te und Po, sofern die Darstellung größerer Mengen  $\text{PoH}_2$  überhaupt gelingt, wahrscheinlich unscharfe Rotationsumwandlungen besitzen, daß aber zumindest bei diesen noch stärkere Vorurmwandlungen auftreten sollten, wenn nur das Kristallgitter ein ähnliches ist wie das des  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$ . Die diesbezüglichen calorischen Untersuchungen stehen jedoch noch aus.

Schwefelhexafluorid ist eine weitgehend kugelförmige Molekel, die darum einen geringen Desorientierungsdruck besitzt, so daß die Umwandlung nicht mehr völlig scharf ist.

Sauerstoff zeigt nach Tab. 1 ein merklich anderes Verhalten als Stickstoff, seine Rotationsumwandlung bei  $44^\circ \text{K}$  ist sogar unscharf; wir werden auf das abnorme Verhalten des Sauerstoffs noch weiter unten zurückkommen und wollen hier seine Umwandlung lediglich als Tatsache vermerken.

#### 4. Deutung des Auftretens mehrerer Umwandlungen.

Wir müssen uns nunmehr der Frage zuwenden, warum gelegentlich mehrere Umwandlungen unterhalb des Schmelzpunktes auftreten. Eine einfache Erklärung liegt in der Annahme einer stufenweisen Desorientierung. Wir hatten bei den eigentlichen Rotationsumwandlungen von dem Herausdrehen der Molekülachsen aus den Richtungen der vier Raumdiagonalen der Elementarzelle gesprochen; diese Desorientierung kann man nun derart zerlegen, daß man die Molekülachsen zwar noch parallel zu den Raumdiagonalen läßt, jedoch nicht mehr nach dem richtigen Ordnungsschema. Wir hatten ja auf S. 99 betont, daß die vier Teilchen einer Elementarzelle ihre Molekülachsen in je einer bestimmten der vier Diagonalrichtungen einzurichten haben, damit ideale Ordnung herrscht. Außerdem kann man längs der Molekülachse häufig noch zwei Richtungen unterscheiden, wie z. B. auf der Achse der CO-Molekel die Richtung vom C- zum O-Atom. Eine ideale Ordnung herrscht dann ebenfalls nur, wenn auch diese Richtungen auf den Molekülachsen nach einem bestimmten Schema geordnet sind — gewöhnlich so, daß die Summe der die Richtungen der Molekeln kennzeichnenden Vektoren in jeder Elementarzelle verschwindet, die Elementarzelle mithin kein resultierendes Dipolmoment besitzt. Man kann sich nun vorstellen, daß zunächst die Ordnung der Molekülachsenrichtungen längs der Diagonalrichtungen zerstört wird, daß dann das Ordnungsschema, nach dem sich die Achsen auf die Diagonalen verteilen, vernichtet wird und dann erst die Molekeln aus den Diagonalrichtungen herausgelöst werden, d. h. eine Rotation einsetzt.

In der Regel wird man freilich damit rechnen müssen, daß die Energie zur Zerstörung des Ordnungsschemas der Einstellung der Achsen nach den Diagonalen der Elementarzelle ebenso groß ist wie die zur völligen Loslösung von den Diagonalrichtungen der Elementarzelle, so daß diese Umwandlung mit der eigentlichen Rotation zusammenfallen wird, weil das Maximum der Energieschwelle, die der Rotation entgegensteht, vermutlich gerade dann erreicht wird, wenn die Achsen in die Diagonalrichtung weisen, ohne nach einem bestimmten Ordnungsschema dabei ausgerichtet zu sein. Bei Molekeln mit Partnern sehr verschiedener Masse muß man jedoch damit rechnen, daß diese Lage stabil ist und etwa die gleiche Energie besitzt wie diejenige, die man erhält, wenn nur die Ordnung der Achsenrichtung längs der Diagonalen aufgehoben wird. Es wird dann zu erwarten sein, daß diese Umwandlungen zusammenfallen. Eine gewisse Unsymmetrie der Molekel ist mithin für das Vorhandensein mehrerer Umwandlungspunkte erforderlich.

Es erhebt sich aber gleichzeitig die Frage, ob eine Verdrehung einzelner Molekeln ohne das Einsetzen einer Rotation

möglich ist, da doch z. B. zur Verdrehung der CO-Molekel aus der Lage CO in die Lage OC die Überwindung der gesamten dazwischen gelegenen Potentialschwelle erforderlich ist, womit eigentlich gleichzeitig das Einsetzen der Rotation erwartet werden sollte. Dieser Einwand ist berechtigt, solange man nur die Vorstellungen der klassischen Mechanik heranzieht, im Rahmen quantenmechanischer Vorstellungen ist nun ein Überspringen von einer stabilen Lage in die andere ohne Überwindung des dazwischen gelegenen Energieberges vermittlels des Tunneleffektes möglich. Da ein solcher jedoch nur bei sehr leichten Teilchen praktisch in Betracht kommt, so sollte das tatsächliche Auftreten mehrerer Umwandlungen auf Wasserstoff-Verbindungen beschränkt sein<sup>12)</sup>. Die bei tieferen Temperaturen gelegenen (unteren) Umwandlungen sollen dabei entsprechend den obigen Ausführungen hinfert als Desorientierungs-umwandlungen bezeichnet werden, während für die oberen Umwandlungspunkte der Name Rotations-umwandlungen beibehalten werden soll.

Bei den anderen Verbindungen besteht einerseits kein Grund für einen zweiten (tiefer gelegenen) Umwandlungspunkt. So sind beim  $\text{N}_2$  und  $\text{SF}_6$  die Lagen, die durch Verdrehung der Molekel um  $180^\circ$  entstehen, nicht mehr unterscheidbar, es fehlt eben die erforderliche Unsymmetrie der Molekel, so daß, ganz abgesehen von der Tatsache, daß bei diesen Molekeln ein Tunneleffekt kaum in Betracht kommt, ein unterer Umwandlungspunkt und mit diesem eine weitere Orientierung zur Herstellung der totalen Ordnung nicht erforderlich sind. Die andern Molekeln wie CO orientieren sich nicht mehr, so daß das Dipolmoment in jeder Elementarzelle verschwindet. Dann muß zufolge der am absoluten Nullpunkt verbleibenden Desorientierung das CO eine Nullpunktsentropie besitzen, die wegen der 2 möglichen Einstellungen der CO-Molekel längs der vorgegebenen Diagonalrichtungen im Falle der vollständigen Desorientierung den Wert  $R \ln 2 = 1,38 \text{ e. s. E.}$  besitzen müßte. Der tatsächlich gemessene Wert der Nullpunktsentropie von 1,0 bis 1,1 e. s. E. zeigt, daß eine geringe Einorientierung der Molekeln schon bei Unterschreitung des Punktes der Rotationsumwandlung bei  $62^\circ \text{K}$  einsetzt, die dann bei weiterer Abkühlung aber nicht mehr vergrößert wird<sup>13)</sup>.

#### 5. Diskussion weiterer spezieller Fälle.

Ähnlich verhält es sich wahrscheinlich auch mit den Kohlenstofftetrahalogeniden, diese sind zwar sehr symmetrisch gebaut, jedoch ergibt sich bei Verdrehung des Molekültetraeders um  $180^\circ$  eine neue, von der ersten unterschiedene Lage. Wegen der hohen Symmetrie der Molekel wird aber der energetische Unterschied bei bloßer Desorientierung, d. h. Verdrehung um  $180^\circ$ , und bei wirklicher Rotation klein sein, so daß die Einorientierung hier bereits zum großen Teil bei der Unterschreitung der Rotationsumwandlung erfolgt. Jedoch wird man dann wegen des Fehlens einer unteren Umwandlung, bei der die vollständige Orientierung erst erfolgen würde, die aber infolge Versagens des Tunneleffektes ausbleibt, eine restliche Nullpunktsentropie erwarten, die freilich merklich kleiner sein wird als beim CO. Die Werte der Nullpunktsentropie, die von verschiedenen Autoren bei  $\text{CF}_4$ <sup>14)</sup> und  $\text{CCl}_4$ <sup>15)</sup> bestimmt worden sind, liegen bei 0,4 e. s. E. ( $\text{CF}_4$ ) und 0,3 e. s. E. ( $\text{CCl}_4$ ). Die Werte werden zwar von diesen Autoren als innerhalb der Fehlergrenzen verschwindend angesprochen, jedoch ist dazu zu bemerken, daß in der Untersuchung über das  $\text{CF}_4$  gleichzeitig noch die Nullpunktsentropien von  $\text{SF}_6$  und  $\text{BF}_3$  ermittelt wurden, die die Bedingung  $S_0^{\text{konst}} = 0$  wesentlich besser erfüllen<sup>16)</sup>, was im Hinblick auf die Ausführungen über das  $\text{SF}_6$  und  $\text{BF}_3$  (s. u.) durchaus einleuchtend erscheint. Darum ist es immerhin statthaft, diese kleinen Nullpunktsentropien als reell anzusehen.

<sup>12)</sup> Der Tunneleffekt tritt sonst bei chemischen Reaktionen nicht in Erscheinung; jedoch suchte man denselben gewöhnlich bei Reaktionen an festen Grenzflächen, bei denen ein Überspringen einer Elektronenkonfiguration in eine andere erfolgen mußte, die eine festere Bindung eines Atoms an die Grenzfläche zur Folge hatte (Übergang von physikalischer zur aktivierten Adsorption). Der eigentliche Tunneleffekt bezieht sich jedoch auf Bewegungsprobleme, bei denen die Gestalt der Potentialmulde von vornherein festliegt und nicht während der Bewegung geändert wird; es ist darum weniger verwunderlich, daß in diesen Beispielen ein Tunneleffekt nicht gefunden wurde, wohl aber beim radioaktiven Zerfall, bei dem nämlich die Gestalt der Potentialmulde zwischen  $\alpha$ -Teilchen und Kernrest ungeändert bleibt.

Hier haben wir es nun bei der Verdrehung der Molekeln ebenfalls mit feststehenden Potentialschwellen zu tun, so daß die sonst bei chemischen Reaktionen dem Tunneleffekt entgegenstehenden Hemmnisse wegfallen.

<sup>13)</sup> Dies zeigt deutlich der Umstand, daß trotz Temperis unterhalb der Rotationsumwandlung keine Verringerung der Nullpunktsentropie erreicht werden konnte (R. Kaisech, Z. physik. Chem. [Abt. B] **40**, 273 [1938]).

<sup>14)</sup> A. Eucken u. E. Schröder, ebenda [Abt. B] **41**, 307 [1938].

<sup>15)</sup> R. C. Lord u. E. R. Blanchard, J. chem. Physics **4**, 707 [1936].

<sup>16)</sup> Dieser Umstand wird von Eucken und Schröder zwar bei Gelegenheit hervorgehoben, Hinweis auf die Realität dieses Effektes fehlt jedoch.

Beim Borfluorid findet die Rotationsumwandlung gleichzeitig mit dem Schmelzen statt, wie die große Schmelzentropie erkennen läßt; da die  $\text{BF}_3$ -Molekel eben, also nicht kugelförmig ist, darf dieser Umstand nicht verwundern. Die unscharfe Umwandlung, die bei  $142^\circ$  stattfindet und in den Schmelzpunkt übergeht, ist deshalb als Desorientierungsumwandlung anzusprechen; da sie direkt in die Rotationsumwandlung und den Schmelzpunkt übergeht, ist für ihr Zustandekommen ein Tunneleffekt nicht erforderlich. Die Nullpunktsentropie des  $\text{BF}_3$  muß dann (in Übereinstimmung mit dem Experiment) verschwinden.

Chlorwasserstoff besitzt keine besondere Desorientierungsumwandlung, seine Nullpunktsentropie ist nach den bisher vorliegenden Untersuchungen gleich Null zu setzen, was darauf hinweist, daß die Einorientierung bereits bei der Rotationsumwandlung einsetzt. Dies liegt wahrscheinlich an der relativ unsymmetrischen Gestalt der Molekel, die ja — wie oben erwähnt — zu einem größeren zusätzlichen Druck Anlaß gibt und damit eine scharfe Rotationsumwandlung im Gegensatz zu den unscharfen Umwandlungen bei  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  zur Folge hat. Überhaupt scheint bei stärker unsymmetrischen Molekeln die Tendenz zu bestehen, bei einem Umwandlungspunkt die gesamte Ordnung und Ausrichtung der Molekeln vorzunehmen<sup>17)</sup>.

Bromwasserstoff besitzt im ganzen drei Umwandlungspunkte, die sich vielleicht so verstehen lassen, daß die auf S. 102 aufgezählten stufenweisen Zerstörungen der Ordnung sämtlich einzeln erfolgen, ohne daß also die Zerstörung des Schemas, nach dem die Achsen der einzelnen Raumdiagonalen parallel gerichtet sind, mit der Rotationsumwandlung oder mit der Umwandlung zusammenfällt, die der Verdrehung der Richtungen längs der Molekülachsen zuzuordnen ist. Warum dann freilich bei  $\text{HJ}$  wieder nur zwei Umwandlungen vorhanden sind, läßt sich nicht übersehen.

Die unteren Umwandlungen der Schwefel- und Selenwasserstoffe bieten nun keine weiteren Besonderheiten. Bei allen Stoffen zeigt sich wieder, daß die Desorientierungsumwandlungen der Wasserstoff-Verbindungen, die sämtlich unscharf sind, in einem um so kleineren Temperaturintervall erfolgen, je höher der zusätzliche Druck ist. Daß dieser Druck bei  $\text{HJ}$  kleiner ist als bei  $\text{HBr}$ , wurde schon anlässlich der Rotationsumwandlungen gezeigt. Ebenso ist er bei  $\text{H}_2\text{Se}$  kleiner als bei  $\text{H}_2\text{S}$ , da der Molekülschwerpunkt bei  $\text{H}_2\text{Se}$  näher am Kern des schweren Atoms liegt als bei  $\text{H}_2\text{S}$ .

Merkwürdig ist das Verhalten der Methane. Bei diesen sollte man nach unseren bisherigen Überlegungen zwei Umwandlungspunkte erwarten, es treten jedoch nur bei schwerem Methan zwei Umwandlungen in Erscheinung, während beim leichten Methan nur ein Umwandlungspunkt vorhanden ist, der dem oberen Umwandlungspunkt des schweren Methans entspricht, wie diesbezügliche Versuche mit Mischungen von schwerem und leichtem Methan<sup>18)</sup> beweisen, die einen stetigen Übergang des oberen Umwandlungspunktes des  $\text{CD}_4$  in den einzigen Umwandlungspunkt des  $\text{CH}_4$  aufzeigten<sup>19)</sup>; während sich der untere Umwandlungspunkt des  $\text{CD}_4$  in der Mischung allmählich verlor. Daß die eigentliche Rotationsumwandlung bei  $\text{CH}_4$  sicherlich auftritt, dürfte im Hinblick darauf, daß die chemisch ähnlich gebauten Molekeln  $\text{CF}_4$  usw. Rotationsumwandlungen besitzen, einleuchtend sein. Die untere Desorientierungsumwandlung vollzieht sich bei  $\text{CH}_4$  nicht; die Experimente in den Mischungen zeigen nämlich, daß diese bei  $\text{CH}_4$  sicherlich nicht etwa mit der Rotationsumwandlung zusammenfällt. Das Fehlen einer Nullpunktsentropie des leichten Methans zeigt aber seinerseits, daß das  $\text{CH}_4$  bei  $T = 0$  nicht desorientiert ist. Dieser Tatbestand läßt sich eigentlich nur so verstehen, daß beim  $\text{CH}_4$  eine Unterscheidung zwischen orientiertem und desorientiertem Zustand nicht mehr möglich ist, wohl aber beim  $\text{CD}_4$ .

Daß nun beim  $\text{CD}_4$  die Unterscheidungsmöglichkeit im Gegensatz zum  $\text{CH}_4$  besteht, kann so gedeutet werden, daß im Rahmen unserer Vorstellungen das Überspringen aus der einen stabilen Lage in die entgegengesetzt orientierte vermittle des Tunneleffektes so rasch erfolgt, daß bei dem in Betracht

kommenden geringen Energieunterschied  $\Delta E$  der beiden „stabilen“ Lagen das Produkt  $\Delta t \cdot \Delta E$ , wo  $\Delta t$  die Zeit ist, die die Molekel im Mittel in einer Lage verbleibt, derart gering wird, daß es die Plancksche Wirkungskonstante  $h$  merklich unterschreitet. Damit wird es dann unmöglich, zwei stabile Orientierungen der Molekel zu unterscheiden; da beim  $\text{CD}_4$  der Tunneleffekt merklich langsamer erfolgt, so ist es wohl verständlich, daß  $\Delta t \cdot \Delta E$  in diesem Falle merklich größer als  $h$  ausfällt. Man kann diesen Sachverhalt auch so ausdrücken, daß die Nullpunktstorsionsschwingung beim  $\text{CH}_4$  so groß wird, daß zwischen Orientierung und Desorientierung nicht mehr zu unterscheiden ist. Das oben erwähnte Verhalten der Mischungen erklärt sich damit von selbst, da bei einem gewissen Überschuß von  $\text{CH}_4$  auch für die  $\text{CD}_4$ -Molekeln jede Möglichkeit für die Erkennung und Einorientierung in eine durch die Nachbarmolekeln bestimmte Richtung fehlt, so daß sich die Umwandlung dann verliert.

Es ist vielleicht im Anschluß hieran verwunderlich, daß  $\text{CH}_3\text{D}$  eine verhältnismäßig scharfe Desorientierungsumwandlung aufweist; das liegt aber daran, daß beim  $\text{CH}_3\text{D}$  der Schwerpunkt nicht mit dem Kohlenstoff-Kern zusammenfällt, so daß der Verdrehung der Molekel eine relativ starke sterische Hinderung entgegensteht, die einerseits eine längere Zeit  $\Delta t$ , zum anderen einen höheren Desorientierungsdruck und damit eine schärfere Umwandlung zur Folge hat<sup>20)</sup>.

Derartig große Torsionsbewegungen wie beim  $\text{CH}_4$ , daß nämlich zwischen entgegengesetzten Orientierungen nicht mehr unterschieden werden kann, treten noch beim  $\text{p-H}_2$  auf. Der Parawasserstoff dreht sich im Kristall fast gleichmäßig über alle Raumrichtungen hinweg, was dem  $\text{o-H}_2$  am absoluten Nullpunkt, an dem sich sämtliche Orthomolekeln in einem durch die magnetische Quantenzahl  $m = 0$  gekennzeichneten Zustand befinden, nicht gestattet ist, da dessen Eigenfunktionen am Äquator deutlich Einschnürungen aufweisen, die andeuten, daß der Rotator sich in diesem Raumgebiet nur selten aufhält. So ist es einleuchtend, daß der rotierende  $\text{o-H}_2$  „geordneter“ ist und bei  $T = 0$  eine geringere Raumbeanspruchung besitzt als der nicht rotierende  $\text{p-H}_2$  und mithin  $\text{o-H}_2$  bei  $T = 0$  das kleinere Volumen besitzt.

Es bleibt uns noch übrig, die Umwandlungsercheinungen beim Sauerstoff zu untersuchen. Die Tatsache, daß dieser eine einer Desorientierung entsprechende Umwandlung bei  $24^\circ \text{ K}$  besitzt, erscheint zuerst befremdend, da Sauerstoff doch völlig symmetrisch in bezug auf die beiden O-Atome ist und infolgedessen eine Verdrehung der Molekel um  $180^\circ$  nicht feststellbar sein sollte. Der Widerspruch löst sich sofort, wenn man bedenkt, daß der Grundzustand des Sauerstoffs ein  $^3\Pi$ -Zustand ist und die  $\text{O}_2$ -Molekel infolgedessen paramagnetisch ist. Die Elektronenspins können sich in der Nähe des absoluten Nullpunktes ausrichten, womit der Sauerstoff unterhalb des Umwandlungspunktes bei  $24^\circ \text{ K}$  ferromagnetisch wird, eine Eigenschaft, die er nach der Zerstörung dieser Ausrichtung verliert. Der Desorientierungsdruck muß bei  $\text{O}_2$  recht groß sein, so daß eine scharfe Umwandlung erzeugt wird; ohne nähere Berechnung läßt sich diese Tatsache jedoch kaum verstehen. Ein Tunneleffekt ist für den Ablauf der Umwandlung nicht erforderlich, da es sich um eine Einquantelung von Elektronenspins handelt und nicht um eine wirkliche Bewegung der Molekel. Am oberen Umwandlungspunkt setzt dann die Rotation der Molekel ein. Da bereits mit der Desorientierung der Elektronenspins eine starke Zunahme des zusätzlichen Druckes verbunden war, fällt die jetzt beim Einsetzen der Rotation noch hinzukommende Erhöhung wahrscheinlich nicht mehr so sehr ins Gewicht, daß die Rotationsumwandlung bei einer Temperatur einsetzte.

## 6. Andere Umwandlungen: Ionenkristalle, Legierungen und Gläser.

Neben den bislang besprochenen Umwandlungsercheinungen in Molekulkristallen zeigen auch Ionenkristalle wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{AgNO}_3$  Desorientierungs- und Rotationsumwandlungen bzw. Rotationsumwandlungen allein. Bei diesen Ionenkristallen sind es die Gruppen  $\text{NH}_4$  bzw.  $\text{NO}_3$ , die ganz ähnlich wie oben die  $\text{CD}_4$ -Molekeln zu rotieren und sich zu desorientieren vermögen. Es erübrigt sich daher, hier auf Einzelheiten dieser

<sup>17)</sup>  $\text{COS}$  besitzt z. B. keinen Umwandlungspunkt. Die Einrichtung der Molekeln erfolgt hier bereits am Schmelzpunkt, infolgedessen verschwindet die Nullpunktsentropie. I. D. Kemp u. W. P. Giauque, J. Amer. chem. Soc. **59**, 79 [1937].

<sup>18)</sup> E. Bartholomé, G. Drikos u. A. Eucken, Z. physik. Chem. [Abt. B] **39**, 371 [1938].

<sup>19)</sup> Diese Untersuchung bildet gleichzeitig einen Beweis der Tatsache, daß es sich bei den Umwandlungen um ein kooperatives Phänomen handelt, d. h. um eine Erschließung, die von dem Verhalten mehrerer Molekeln abhängt, denn sonst würde man in der Mischung Umwandlungen erhalten, die getrennt dem  $\text{CH}_4$  und dem  $\text{CD}_4$  zuzuordnen wären, man findet aber nur Umwandlungen, die der Mischung als solcher entsprechen.

<sup>20)</sup> Die Molekel  $\text{CH}_3\text{D}$  besitzt wegen der vier möglichen Verteilungen des D-Atoms auf die Tetraederecken die Nullpunktsentropie  $R \ln 4$ , wenn man die Nullpunktsentropie aus dem Verlauf der Molwärme oberhalb von  $10^\circ \text{ K}$  extrapoliert. Unsere oben entwickelten Vorstellungen lassen jedoch erwarten, daß  $\text{CH}_3\text{D}$  bei wesentlich tieferen Temperaturen die Tetraederecken, an denen die D-Atome sitzen, nach einem bestimmten Prinzip ordnet, da ja die dazu erforderliche Drehbewegung durch den Tunneleffekt ermöglicht wird. Mit dieser Einordnung muß dann eine weitere Umwandlung wesentlich unterhalb von  $10^\circ \text{ K}$  verbunden sein.



Umwandlungen näher einzugehen, da sich grundsätzlich keine neuen Gesichtspunkte ergeben; ebenso verhält es sich mit einer Reihe organischer Stoffe, wie Tetramethylmethan, Cyclohexan oder Methylalkohol, die entweder selbst rotieren können oder rotationsfähige Molekülgruppen besitzen.

Die bekannten Überstrukturumwandlungen ( $\beta$ -Messing), bei denen die geordnete Lage der Atome einer Zwei-Komponenten-Legierung (z. B. abwechselnd ein Cu- und ein Zn-Atom) verlorengeht, lassen sich zwanglos unseren Betrachtungen unterordnen. Diese gehören vornehmlich zu den unscharfen Umwandlungen, da die Anordnung der Atome im Gitterverband auf den Desorientierungsdruck keinen großen Einfluß hat, zumal die Atomradien von sich mischenden Metallen in der Regel annähernd die gleiche Größe besitzen. Aus diesem Grunde erscheint es nicht verwunderlich, daß gerade die Überstrukturumwandlungen sich über ein relativ großes Temperaturintervall hinziehen.

Neben den hier in Kristallen auftretenden unscharfen Umwandlungen sind die Umwandlungen als typisch unscharf bekannt, die den Glaszustand in den flüssigen Zustand überführen. Die Umwandlung vollzieht sich beim Glase so, daß das Glas etwa die gleiche Wärmekapazität besitzt wie der zugehörige Kristall (entglaste Stoffe); im sog. Erweichungsintervall steigt die Molwärme  $C_p$  rasch um einen merklichen Betrag an, ohne aber derart hohe Werte zu erreichen, wie bei den unscharfen Desorientierungs- oder Rotationsumwandlungen, bei denen  $C_p$  bis über 100 cal/mol  $^{\circ}$  C ansteigen. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die Molwärme bis zur Schmelztemperatur des Glases etwa um diesen Betrag größer als beim Kristall, um dann natürlich oberhalb des Schmelzpunktes des Kristalls mit der Molwärme der aus diesem entstehenden Schmelze übereinzustimmen.

Dies Verhalten wird ebenfalls vom Standpunkt des Übergangs Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung verständlich, denn die Molekeln des Glases sind bekanntlich nicht in einem Gitter regelmäßig angeordnet, sondern sie bilden ein unregelmäßiges Netzwerk<sup>21)</sup>, das in erster Näherung als ungleichmäßig verzerrtes Gitter angesprochen werden darf, weil die Koordinationszahl die gleiche wie im Kristall bleibt. Während beim Kristall jede Einzelmolekel von vornherein die gleiche Wahrscheinlichkeit hat, auf einen Zwischengitterplatz zu wandern und eine Leerstelle zurückzulassen, so gibt es im Netzwerk des Glases eine Anzahl von Molekeln, die an besonders stark verzerrten Punkten sitzen und daher besonders leicht auf „Zwischengitterplätze“ wandern werden, andere Molekeln werden hierzu in steigendem Maße weniger geeignet sein. Bei diesem Abwandern auf Zwischengitterplätze wird i. allg. die Koordinationszahl geändert, wodurch die allmähliche Zerstörung des Netzwerks verursacht wird. So kann man die Molekeln in Gruppen einteilen, indem man immer diejenigen zusammenfaßt, die etwa gleich gut aus dem ursprünglichen Netzwerk herauszulösen sind. Mit dem Abwandern jeder dieser Gruppen auf Zwischengitterplätze ist ein Desorientierungsdruck verbunden; da jedoch jede Gruppe nur verhältnismäßig wenige Molekeln umfaßt, so wird sich der Desorientierungsdruck in mäßigen Grenzen halten, wird sich dafür jedoch über ein großes Gebiet erstrecken. Die Kurve der Abb. 1 b ist also durch ein flaches Maximum ausgezeichnet mit einer entsprechend weiten Erstreckung des ganzen Gebietes längs beider Seiten des Maximums, in dem der Desorientierungsdruck merkliche Werte erreicht. Dann muß im Einklang mit unseren früheren Überlegungen das „Schmelzen“ des Glases extrem unscharf erfolgen. Den ersten Anstieg der Molwärme bemerkt man, wenn die erste Molekülgruppe aus dem Netzwerk herausgebracht wird; die Molwärme sinkt aber danach nicht wieder auf normale Werte ab, weil nach Herauslösung der ersten Gruppe die zweite an die Reihe kommt usw. Mithin bleibt die Wärmekapazität des Glases dauernd gegenüber der des Kristalls erhöht, bis zu der Temperatur, bei welcher eben der Kristall schmilzt und in die Schmelze übergeht.

Eine Berechnung der bei den Umwandlungspunkten auftretenden Wärmeeffekte läßt sich relativ leicht durchführen, wenn man aus dem Verlauf der Molwärme oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes den Anteil der Rotationswärme

der Molekülrotation entnimmt und aus diesem mittels der Beziehungen für gehemmte Rotatoren auf den Grad der Hemmung schließt, die der Rotation im einzelnen Falle im Kristall vor und nach der Umwandlung entgegensteht. Berechnet man für die Hemmungsgrade die Entropien unmittelbar oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur, so liefert ihre Differenz die Umwandlungsentropie  $I_u/T_u$ . Da die Durchführung und Ergebnisse einer solchen Berechnung an anderer Stelle in dieser Zeitschrift mitgeteilt worden sind<sup>22)</sup>, sei hier auf eingehendere Wiedergabe verzichtet. Einleuchtend ist das dort erhaltene Ergebnis, daß die Hemmungen der Molekülrotatoren oberhalb der Rotationsumwandlungen besonders gering sind; es mag vielleicht ein wenig überraschen, daß diese Hemmungen im Festkörper sogar kleiner zu sein pflegen als die Hemmungen von gestreckteren Molekeln oberhalb des Schmelzpunktes, die im festen Zustand keine Rotationsumwandlungen besitzen.

## 7. Kinetik der Umwandlungen und thermische Hysterese.

Zum Schlusse unserer Ausführungen sei noch kurz auf eine Erscheinung hingewiesen, die man häufig bei den Rotationsumwandlungen beobachtet und die als thermische Hysterese bezeichnet zu werden pflegt. Diese besteht darin, daß die Umwandlungen, die sich in einem endlichen Temperaturintervall vollziehen, bei der Erwärmung bei einer etwas höheren Temperatur in Erscheinung treten als beim Abkühlen. Dabei erweist sich diese Hysterese — von seltenen Fällen abgesehen — als äußerst stabil; es gelingt nicht, durch Tempern, Zugabe von Lösungsmitteln<sup>23)</sup>, Behandlung mit Ultraschall oder Impfen mit bereits umgewandelten Kristallen<sup>24)</sup> die Hysterese zum Verschwinden zu bringen oder auch nur zu verringern; freilich muß dabei bemerkt werden, daß die Hysteresisbreite i. allg. nur einige zehntel Grade beträgt.

Ein Verständnis dieser Erscheinung liefert die Tatsache, daß sich die Ordnung keineswegs gleichmäßig im ganzen Kristall vollziehen wird, sondern in mehr oder weniger großen Bezirken. Die Lage des Umwandlungspunktes hängt nun von der Energie ab, die im Mittel je Molekel zur Zerstörung der Ordnung im Bezirk erforderlich ist; je größer diese Energie ist, um so höher liegt der Umwandlungspunkt. Bei großen Bezirken ist die Umwandlungsenergie nun größer, da bei diesen die Oberfläche prozentual weniger ins Gewicht fällt und eine relativ große Oberfläche sicherlich im Sinne einer Auflockerung der Ordnung wirkt, weil an der Oberfläche des Bezirks weitere anders orientierte Bezirke an den gerade betrachteten stoßen. Bei tiefen Temperaturen werden nun relativ große geordnete Bezirke vorliegen, die bei der Erwärmung als Ganzes zerstört werden müssen, was eine höhere Umwandlungstemperatur erfordert. Bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes liegen noch keine Bezirke vor, diese müssen sich erst bei der Abkühlung bilden, und es ist klar, daß sich die Ordnung dann erst in kleinen Bezirken einstellt, was eine kleine Umwandlungstemperatur erfordert. Die kleinen Bezirke schieben sich dann beim weiteren Abkühlen zu größeren zusammen.

Der Grund, weshalb die Zerstörung der Ordnung bei der Erwärmung in gesamten großen Bezirken, nicht aber in Einzelteilen vorgenommen wird, während bei der Abkühlung eine Ordnung zunächst in kleinen Bezirken vorgenommen wird, ist rein statistischer Natur. Es ist der gleiche Grund, der es uns ökonomischer erscheinen läßt, die Aufgabe, ein vermisches Kartenspiel in eine geordnete Reihenfolge zu bringen, so zu lösen, daß man das gesamte Spiel unterteilt und zunächst in kleinen Teilen die Ordnung herstellt und dann die geordneten Teile richtig zusammenlegt; während die Aufgabe, ein geordnetes Spiel durcheinanderzubringen, einfach durch Mischen des ganzen Spiels am schnellsten gelöst wird<sup>25)</sup>.

Im Umwandlungsgebiet sind die freien Enthalpien der Kristalle mit kleinen (Abkühlung) und großen (Erwärmung) Bezirken einander gleich, da bei kleinen Bezirken die Enthalpien  $I$  größer sein werden, weil die relativ großen Oberflächen die Bildungsfestigkeit herabsetzen, aber auch die Entropien wegen der größeren Unordnung größer sind, so daß die freien Enthalpien  $I - TS$  durch die Bezirksgröße im Umwandlungsgebiet nicht betroffen werden. Es besteht mithin in dem eigent-

<sup>21)</sup> W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3841 [1932]; Glasstechn. Ber. **11**, 120 [1933]. Wegen experimenteller Einzelheiten und Eigenschaften der Gläser vgl. auch die Monographie G. Tammann's: Der Glaszustand, Leipzig 1933.

<sup>22)</sup> A. Eucken, diese Ztschr. **55**, 163 [1942].

<sup>23)</sup> A. Eucken u. E. Schröder, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F.) **3**, 65 [1938], und Z. physik. Chem. [Abt. B] **41**, 307 [1938].

<sup>24)</sup> A. Eucken u. W. Güttner, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F.) **2**, 167 [1936].

<sup>25)</sup> Vgl. hierzu auch die Berechnungen bei K. Schäfer, Z. physik. Chem. [Abt. B] **44**, 127 [1939].

ichen Umwandlungsgebiet auch keine Tendenz zur gegenseitigen Umwandlung des Kristalls mit kleinen geordneten Bezirken in den mit großen geordneten Bezirken und umgekehrt. Wohl sollte man an den Rändern des Umwandlungsgebietes ein langsames Verschwinden der Hysterese erwarten, da die Gleichheit von I — TS eben nur in einem kleinen Temperaturintervall garantiert sein kann. Die Tatsache, daß sich beim Abkühlen am unteren Rande die Molwärmen nicht ganz reproduzierbar messen lassen, ist eine Bestätigung dieser Ansicht. Auch sollte man nach diesen letzten Ausführungen erwarten, daß bei besonders langsamem Abkühlen gleichmäßigere Bezirke entstehen und daß deshalb die bei anschließender Erwärmung einsetzende Umwandlung schärfer wird, da ja Bezirke verschiedener Größe etwas verschiedene Umwandlungspunkte besitzen; hierfür spricht der Umstand, daß die Maxima der Molwärmen, die bei der anschließenden Erwärmung im Falle des CH<sub>4</sub> nach vorheriger Messung der Hysterese gefunden wurden<sup>26)</sup>, größer waren als die von andern Autoren gefundenen Maximalwerte<sup>27)</sup>, welche der Hysterese keine Beachtung geschenkt hatten, denn die Messung der Hysterese bringt automatisch eine langsamere Abkühlungsgeschwindigkeit im Umwandlungsgebiet mit sich.

<sup>26)</sup> A. Eucken u. E. Bartholomé, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F.) 2, 51 [1936], Maximalwert  $C_p = 120$  cal.

<sup>27)</sup> K. Ustius u. A. Perlück, Z. physik. Chem. [Abt. A] 24, 319 [1934], Maximalwert  $C_p = 80$  cal.

## Die Krötengifte

### Neuere Ergebnisse der chemischen und pharmakologischen Forschung

Von Dr. rer. nat. HANS BEHRINGER, Chemisches Universitätslaboratorium, München (Schluß von S. 90.)

#### Pharmakologie der Krötengifte.

Es ist hier nicht nötig die zahlreichen älteren Arbeiten, die sich mit der Wirkung des rohen Krötenhautsekrets auf verschiedene Tiere befaßten, zu besprechen, weil man auf Grund der genauen pharmakologischen Prüfung der in chemisch reinem Zustand dargestellten Giftstoffe die Wirkungen des Rohgifts erklären kann. Man muß in diesem Zusammenhang aber betonen, daß bei den adrenalin-haltigen Hautsekreten die Wirkung dieses Stoffes eine ganz bedeutende Rolle spielen kann, die nach Gessner<sup>70)</sup> bei intravenöser Applikation das Vergiftungsbild oft ganz beherrscht. Bei den adrenalin-freien Krötengiften kommt dagegen allein die Wirkung der digitalis-artigen Giftstoffe in Betracht, da das zwar pharmakologisch wirksame Bufotenin in zu geringer Menge vorhanden ist, so daß man keine Beeinflussung der Digitaloid-Wirkung zu befürchten braucht. (1 g Rohgift von Bufo vulgaris enthält nach Handovsky<sup>17)</sup> 1750 herzwirksame Froschdosen und nur  $\frac{1}{60}$  Froschdosis an Bufotenin.)

Wie schon angedeutet, sind auch, im Gegensatz zu den Nichtbufoniden, die serologischen Eigenschaften des Krötenrohgiftes wenig ausgeprägt. So ist die antigene Wirkung des Gesamtgiftes von Bufo marinus nach Vellard u. de Assis<sup>71)</sup> unbedeutend. Insbes. fehlt bei den meisten Krötenarten eine hämolytische Wirkung des Giftes ganz oder ist wie bei Bufo viridis sehr schwach. Bufo mauretanicus produziert in seinem Sekret eine agglutinierende Substanz. Nach der Ansicht von Gessner<sup>15)</sup> ist diese und die oft sehr starke örtliche Reizwirkung mancher Hautsekrete auf chemisch unbekannte Stoffe mit z. T. charakteristisch senföhl-artigem oder kohllartigem Geruch zurückzuführen.

Im folgenden sollen nun die physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften der wichtigsten in reiner Form isolierten Prinzipien des Krötengiftes etwas näher besprochen werden.

Die pharmakologische Untersuchung des Bufotenins verdankt man Handovsky<sup>17)</sup> und K. K. Chen u. A. L. Chen<sup>72)</sup>. Seine Wirksamkeit ist, besonders im Vergleich mit den herzaktiven Stoffen, verhältnismäßig gering. (Let. Froschdosis für Bufotenin 1,4 mg/g, für Bufotalin 0,012 mg/g.)

Nach übereinstimmenden Befunden von Handovsky und Chen u. Chen sieht man am isolierten Froschherzen, wie bei künstlicher Durchströmung in situ, erst bei relativ hohen Konzentrationen (1:5000) und auch am Warmblüter erst bei großen Dosen (0,5 mg intraven. bei Katzen) Funktionsänderungen des Herzens. Man beobachtet beide Male eine starke Tonussteigerung am Herzmuskel, die sich in einer beträchtlichen Verstärkung der systolischen und diastolischen Phase

äußert. Es liegt in der Natur der Sache, daß die thermische Hysterese höchstens die Breite des Umwandlungsgebietes besitzt, da ja auch bei der Erwärmung zufällig vorhandene kleinere Bezirke zerstört werden müssen, die die Umwandlung einleiten. Damit ergibt sich von selbst, daß bei scharfen Umwandlungen, bei denen das sonst auftretende Umwandlungsintervall auf einen Punkt zusammengezogen ist, keine thermische Hysterese in Erscheinung tritt<sup>28)</sup>.

Wir sehen, daß sich die Umwandlungsercheinungen im festen Aggregatzustand vom Standpunkt des Übergangsordnung → Unordnung recht gut verstehen lassen. Es besteht mithin die berechtigte Hoffnung, daß dieser Gesichtspunkt auch zur Klärung weiterer Einzelheiten beitragen wird, die heute noch einer endgültigen Lösung harren. Eingeg. 2. November 1942. [A. 5.]

<sup>28)</sup> Zusatz bei der Korrektur: Kürzlich erschien eine Arbeit von H. Hartmann, Z. physik. Chem. [Abt. B] 52, 338 [1942] zur thermischen Hysterese, in der ausgeführt wird, daß die Hysterese nur durch ein quantenmechanisches Auswahlverbot für das System der gekoppelten Rotatoren verstanden werden kann, wobei es ihm jedoch nicht gelang, die Auswahlregel quantenmechanisch zu belegen, so daß die ganze Betrachtung keinen Fortschritt vorstellt. Die hier gegebene statistische Auffassung hat den Vorteil, daß man zu expliziten Formeln für die Bezirksgröße bei der Erwärmung bzw. Abkühlung gelangt (s. K. Schäfer, Fußnote 25), wie auch ohnehin an dem Beispiel des gemischten Kartenspiels die verschiedene Größe der Bezirke qualitativ einleuchtet. Wenn man so will, kann man natürlich die Tatsache, daß die Herstellung und Zerstörung der Ordnung in verschiedenen großen Bezirken geschieht, als eine „Auswahlregel“ bezeichnen, die jedoch nicht mit einer normalen quantenmechanischen Auswahlregel zu vergleichen ist. Der Nutzen dieser Betrachtung ist jedoch gering, zumal aus den Überlegungen Hartmanns, also der generellen Forderung irgendeiner Auswahlregel im Gegensatz zur statistischen Auffassung, nicht einmal gefolgert werden kann, daß die Umwandlungstemperatur beim Erwärmen stets höher ist als beim Abkühlen.

äußert. Beim Kaltblüter tritt gleichzeitig eine durch Atropin nicht beeinflussbare Verlangsamung des Herzschlags ein, beim Warmblüter aber eine Zunahme der Herzfrequenz. Nach längerer Dauer der Durchströmung beobachtet man am Froschpräparat schließlich eine depressive Phase, die mit diastolischem Stillstand endet, welcher aber durch Ringer-Spülung wieder auszuwaschen ist. Atropin ist ohne Einfluß auf diesen diastolischen Stillstand. Chen u. Chen schließen daraus, daß das Bufotenin eine direkte Wirkung auf die Herzmuskelfaser ohne Vermittlung des Herzvagus, der ja durch Atropin ausgeschaltet wird<sup>73)</sup>, ausübt.

Eine sehr starke, wenn auch vorübergehende Wirkung entfaltet Bufotenin noch in hohen Verdünnungen an glattmuskuligen Organen. Der isolierte Kaninchendünndarm wird noch durch Konzentrationen von 1:10<sup>6</sup> in mächtige Kontraktion versetzt, die aber rasch zurückgeht. Hohe Konzentrationen stellen den Darm nach kurzer Erregung völlig still. Die Kontraktion tritt auch nach Atropinisierung auf sowie bei Därmen, die durch Adrenalin stillgestellt wurden. Chen u. Chen schließen daraus, daß Bufotenin kein parasymphathicotropes Prinzip ist und daß es an glattmuskuligen Organen eine dem Adrenalin entgegengesetzte Wirkung aufweist, die vermutlich direkt am Muskel ohne Vermittlung der Nervenenden angreift.

Nach lokaler Applikation 0,1%iger und stärkerer Lösungen in den Konjunktivalsack, nach Handovsky auch nach intravenöser Injektion bei Kaninchen und Katzen und am ganzen Frosch, tritt beträchtliche Pupillenverengung und bei den Warmblütern starker Speichelfluß auf. Isolierte Froschbulbi werden dagegen nicht miotisch, so daß Chen u. Chen einen Reflexmechanismus vermuten und dem Bufotenin auch sympathicomimetische Eigenschaften absprechen.

Die bemerkenswerteste pharmakologische Eigenschaft äußert das Bufotenin wohl in seiner Wirkung auf den Blutdruck. An Kaninchen und Katzen tritt nach intraven. Injektion von 0,05—0,5 mg sehr vorübergehend Pulsverlangsamung und geringfügige Senkung des Blutdrucks auf, der eine starke, wenn auch nicht lange anhaltende Drucksteigerung folgt. Sofort nach der Injektion setzt die Atmung für 30—80 s aus. Nach Vagus-Durchschneidung oder Atropin-Gabe bleibt die Pulsverlangsamung und die anfängliche Drucksenkung aus, während der vorübergehende Atemstillstand unverändert auftritt. Handovsky schließt daraus, daß die Blutdrucksteige-

<sup>70)</sup> Hübner, d. exp. Pharmakologie, Bd. VI, S. 38 [1938].

<sup>71)</sup> Bol. Inst. Vital. Brazil., No. 7, 1 [1929]; Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. [Abt. B d. Ber. ges. Biol.], 55, 701 [1930].

<sup>72)</sup> J. Pharmacol. exp. Therapeut. 43, 13 [1931].

<sup>73)</sup> Alle vegetativen Organe werden bekanntlich von zwei Ästen des autonomen Nervensystems versorgt, dem Sympathicus und dem Parasympathicus, die dauernd einen gewissen Tonus aufweisen. Die durch den ersteren vermittelten Reize werden i. allg. durch Freiwerden von Adrenalin, die durch den Parasympathicus übertragenen durch Freisetzung von Acetylcholin an das Erfolgsorgan weitergegeben. Atropin wirkt nun lähmend auf den Parasympathicus, wodurch die antagonistischen Reize des Sympathicus wirksam werden.