

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung.

I. Die Molwärme des Lithiumfluorids zwischen 18° und 273,2° abs.

Von KLAUS CLUSIUS

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 79—82 [1946]; eingegangen am 18. Dezember 1945)

Die Molwärme des Lithiumfluorids wurde zwischen 18° und 273,2° abs nach der Methode des Vacuumcalorimeters gemessen. Es zeigt sich im Sinne der von Blackman ausgeführten Rechnungen, daß die Debye'sche Kontinuumstheorie nur qualitativ gültig ist, da eine einzige charakteristische Temperatur Θ_D zur genauen Beschreibung des Verlaufs der Molwärme nicht ausreicht. Die Θ_D -Werte durchlaufen bei 80° abs ein Minimum von 607° und steigen einerseits auf 648° bei 0° Cel, andererseits nach tiefen Temperaturen auf 752° bei 18° abs an. Dabei sinkt die durchschnittliche Atomwärme, die bei LiF mit der halben Molwärme identisch ist, auf 0,0065 cal/g-Atom. Das ist etwa der tausendste Teil des Wertes bei Zimmertemperatur, ohne daß das eigentliche Gebiet des Debyeschen T³-Gesetzes erreicht wäre. Lithiumfluorid ist bei weitem das geeignete Versuchsmaterial, um die Anwendbarkeit der Bornschen Gittertheorie auf die Molwärme der Ionenkristalle zu prüfen.

1. Bereits seit längerer Zeit hatte ich eine systematische Untersuchung über den *Verlauf der Molwärme von Ionenkristallen bei tiefen Temperaturen* abgeschlossen, deren Auswertung wegen ihres Umfangs immer wieder unterblieb. Dies konnte in letzter Zeit nachgeholt werden, so daß nunmehr die Ergebnisse für die Salze RbJ, RbBr, KJ, KBr, KCl, NaCl und LiF vorliegen. Das interessanteste Resultat sei heute herausgegriffen.

Im folgenden ist unter Atomwärme stets die durchschnittliche Atomwärme zu verstehen, die sich bei Kristallen vom Steinsalztyp auf die halbe Molmenge bezieht; bei Lithiumfluorid also auf $\frac{1}{2} (6,94 + 19,00) = 12,97$ g, in denen gerade $6,023 \cdot 10^{23}$ Atome enthalten sind. Es ist stets von *wahren*, nie von mittleren Atomwärmern die Rede.

2. Zur Darstellung des Verlaufs der Atomwärme bei tiefen Temperaturen benutzt man mit Vorliebe die Debye'sche Theorie. Sie hat vor allem den Vorzug der Einfachheit, indem sie die gegenseitige Beeinflussung der harmonischen Oszillatoren des Gitters in der Weise summarisch berücksichtigt, daß sie die atomare Struktur durch ein Kontinuum ersetzt. Das „Spektrum“ der Eigenschwingungen des festen Körpers erhält dann eine einfache Form; die Intensitätsverteilung beginnt mit $v^3 dv$ und steigt monoton bis zu einer Grenzfrequenz v_D an, bei der das Spektrum abrupt abbricht. Der Charakter der Verteilungsfunktion bedingt bei tiefsten Temperaturen einen Anstieg der Atomwärme proportional der dritten Potenz der

Temperatur. Dieses T³-Gesetz soll bei Werten für die Atomwärme kleiner als 0,3 cal/g-Atom einsetzen, eine Forderung der Theorie, die bei verschiedenen Metallen, wie Silber und Kupfer, zutrifft.

3. Blackman hat nun nachgewiesen, daß der wahre Verlauf des Schwingungsspektrums komplizierter sein muß, als ihn die Debye'sche Kontinuumsvorstellung liefert. Unter Zuhilfenahme der Bornschen Gittertheorie erhält er statt eines monotonen Anstiegs der Verteilungsfunktion schon bei einem flächenhaften Gitter zwei Maxima und beim räumlichen Gitter, das dem wirklichen Kristall entspricht, hat man gar drei Maxima zu erwarten¹. Es findet also eine Verdichtung der Schwingungsintensität in gewissen Spektralbereichen statt und damit mag es zusammenhängen, daß seinerzeit Nernst und Lindemann durch eine einzelne „Spektrallinie“ und ihren Oberton rein empirisch die Versuchsergebnisse bei manchen Festkörpern innerhalb beschränkter Temperaturgebiete ganz gut darstellen konnten.

Als praktische Konsequenz der Blackmanschen Überlegungen ergibt sich, daß speziell bei Ionenkristallen vom Steinsalztyp eine eigentliche Grenzfrequenz v_D , die einheitlich über den ganzen Temperaturbereich die Atomwärme wiedergibt, gar

¹ M. Blackman, Proc. Roy. Soc. [London] 148, 365, 384 [1935]; 149, 117 [1935]; s. auch eine kurze Darstellung bei A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Akad. Verlagsgesellschaft, 2. Aufl. 1944, Bd. II, 2, S. 662—671.



nicht existiert. Trotzdem ist es zur Beschreibung der Tatsachen bequem, am Begriffe der Grenzfrequenz festzuhalten und die Messungen der Atomwärme C_v so auszuwerten, daß man zu jedem Wertepaar C_v, T den zugehörigen ν_D -Wert aufsucht, was an Hand der tabellierten Debye-Funktion leicht geschehen kann. Ließe sich die Atomwärme des untersuchten Körpers in dem ganzen Temperaturbereich mit einer Debye-Funktion wirklich darstellen, so würde für jedes Wertepaar C_v, T derselbe ν_D -Wert gefunden werden, andernfalls geben die gefundenen Abweichungen eine Vorstellung davon, wie weit das wahre Spektrum des Körpers vom Debyeschen verschieden ist. Gewöhnlich benutzt man übrigens den Parameter $h\nu_D/k = \Theta_D$ statt ν_D , der die Dimension einer Temperatur hat, ein Gebrauch, dem wir uns hier anschließen.

Der rationeller erscheinende Weg, das Spektrum unmittelbar nach der Gittertheorie zu berechnen und aus ihm die Atomwärme abzuleiten, stößt wegen der äußerst umfangreichen und umständlichen Rechnungen auf größte Schwierigkeiten. Er ist allgemein jedenfalls nicht gangbar und wurde erfolgreich erst kürzlich von E. W. Kellermann² für NaCl und von R. Jona³ für KCl beschritten. Aber auch dann ist die Darstellung der Ergebnisse durch die Temperaturabhängigkeit der Θ_D -Werte am übersichtlichsten.

4. Das auffälligste Resultat der Blackmanschen Rechnungen besteht darin, daß die Θ_D -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur im allgemeinen ein Minimum durchlaufen. In der Gegend des Minimums ist ein Pseudo-T³-Gesetz vorgetäuscht, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die Messungen zu noch tieferen Temperaturen vortreibt. Dann nehmen die Θ_D -Werte wieder zu, was sich in der Atomwärme durch einen rascheren Abfall bemerkbar macht, als dem T³-Gesetz entspricht. Bei noch tieferen Temperaturen soll allerdings auch nach Blackman der Θ_D -Wert schließlich konstant werden, womit das echte T³-Gebiet erreicht ist.

Unsere sorgfältigen Messungen haben am NaCl die Existenz des Blackmanschen Minimums bei

² Philos. Trans. Roy. Soc. **238**, 513 [1940] u. Proc. Roy. Soc. [London] **178**, 17 [1941].

³ Phys. Rev. **60**, 822 [1941].

⁴ Die Ergebnisse für NaCl wurden als Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von W. H. Keesom auf der Physikertagung in Bad Pyrmont mitgeteilt. Z. techn. Physik **15**, 519 [1934].

40°abs nachgewiesen⁴. Kellermann fand bei diesem Salz wirklich 3 Maxima der Verteilungsfunktion und konnte als erster den experimentell gefundenen Verlauf der Θ_D -Werte theoretisch berechnen, was als ein großer Erfolg der Gittertheorie anzusehen ist. Dasselbe gilt für KCl, bei dem Jona aus der Theorie das Minimum bei etwa 15°abs findet, in Übereinstimmung mit Versuchen von Southard u. Nelson⁵, W. H. Keesom u. C. W. Clark⁶ sowie älteren von W. Nernst u. F. A. Lindemann⁷. Unsere unveröffentlichten Daten für KCl bestätigen diesen Sachverhalt aufs beste, worüber im Zusammenhang an anderer Stelle berichtet werden soll⁸. Bei beiden Salzen ist der Effekt zwar deutlich, aber doch verhältnismäßig bescheiden; sie wurden von den Theoretikern behandelt, weil hier am ehesten Messungen bekannt waren. Das wahre T³-Gebiet ist experimentell weder bei NaCl noch bei KCl mit Sicherheit erreicht worden; es muß bei Natriumchlorid unter 10° abs, bei Kaliumchlorid vielleicht in der Gegend von 4° abs beginnen.

5. Die experimentelle Untersuchung der Frage wird erleichtert, wenn man ein Salz mit hohem Θ_D -Wert benutzt, da dann die Molwärme zeitig abfällt und das wahre T³-Gebiet schon oberhalb von Heliumtemperaturen liegen sollte. Von allen Alkalihalogeniden muß das Lithiumfluorid die günstigsten Eigenschaften haben. Denn die Eigenfrequenz im Gitter ist proportional der Wurzel aus der Direktionskraft dividiert durch die Masse. Die Direktionskraft ist nun bei allen Alkalihalogeniden von derselben Größenordnung, wie schon qualitativ daraus hervorgeht, daß alle etwa bei Rotglut schmelzen. Andererseits ist Lithiumfluorid aus den leichten Ionen aufgebaut, so daß sein Θ_D -Wert von sämtlichen Alkalihalogeniden am größten sein sollte. Das Experiment bestätigt diese Erwartung. Was freilich nicht ohne weiteres vorauszusehen war, ist die Feststellung, daß beim Lithiumfluorid das Pseudo-T³-Gesetz weitaus am schönsten unter allen untersuchten Salzen in Erscheinung tritt.

Es stand uns ein klarer, rißfreier Lithiumfluorid-Krystall von 16,038 g Gewicht zur Verfügung, der aus der Schmelze gezogen war und den wir der Güte von Hrn. Prof. R. W. Pohl, Göttingen, verdanken. Er wurde mit einer Wicklung von Kon-

⁵ J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4865 [1933].

⁶ Physica **2**, 698 [1935]; Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, Nr. 238 c.

⁷ Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. **1911**, 494; **1912**, 1160.

⁸ Z. physik. Chem., im Druck.

stantan zur elektrischen Heizung und einer solchen aus Bleidraht zur Temperaturmessung versehen und nach der Methode des Vacuumcalorimeters gemessen. Die Wärmekapazität der Meßorgane wurde rechnerisch berücksichtigt. Ferner wurden die für konstanten Druck gültigen Messungen auf die Atomwärme konstanten Volumens umgerechnet. Diese Korrektur spielt jedoch unterhalb 80° abs keine Rolle mehr. Die Ergebnisse sind für die einzelnen Meßpunkte auf Abb. 1 in ein Θ_D , T-Diagramm eingetragen und in Tab. 1 für glatte Temperaturwerte zusammengestellt. Man erkennt, wie beim Lithiumfluorid die Θ_D -Werte im Sinne Blackmans ein ausgeprägtes Minimum

T° abs Temperatur	C_v Atomwärme in cal/g Atom	Θ_D Debyes charakte- ristische Temperatur
18	0,0065	752
20	0,0092	741
30	0,0372	696
40	0,105	659
50	0,229	633
60	0,418	617
70	0,662	609
80	0,935	607
90	1,22	610
100	1,52	612
150	2,91	615
200	3,815	627
250	4,39	641
273	4,57	648

Tab. 1. Durchschnittliche Atomwärme (= halbe Molwärme) C_v des Lithiumfluorids.

durchlaufen, das bei 75° abs liegt. Von da erfolgt nach hohen Temperaturen zu ein allmählicher, nach tiefen hin ein viel steilerer Anstieg. Das Verhalten oberhalb des Minimums entspricht dem anderer Salze des regulären Systems, bei denen im allgemeinen ein um so größerer Gang der Θ_D -Werte mit der Temperatur beobachtet wird, je stärker das Massenverhältnis der Ionen von 1 abweicht⁹. Infolgedessen zeigt Lithiumfluorid ($F:Li = 2,74$) einen größeren Gang als etwa Natriumchlorid

⁹ Näheres bei A. Eucken, Energie- und Wärmehinhalt, Handbuch der Experimentalphysik Bd. 8, 1. Teil. Akad. Verlagsgesellschaft 1929, S. 239—247. Unsere Ergebnisse für Lithiumfluorid wurden gelegentlich bei Messungen der Wärmeleitfähigkeit dieses Salzes schon früher erwähnt: H. Adenstedt, Ann. Physik **26**, 85 [1936]. Über das Reststrahlenspektrum ist Näheres zu finden bei K. Korth, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen N.F. 1, 187 [1935], u. H. W. Hohls, Ann. Physik **29**, 433 [1937].

(Cl:Na = 1,54) oder gar Kaliumchlorid (K:Cl = 1,12). Doch ist auf dieses Verhalten weniger Wert zu legen als auf die Tatsache, daß ein so unerwartet steiler Anstieg nach tiefen Temperaturen zu erfolgt, denn unterhalb 50° abs sollte das T^3 -Gesetz gelten, auch wenn der Krystall komplizierter aufgebaut wäre als es LiF ist.

Leider konnten die Messungen nicht mit Sicherheit unter 18° abs ausgedehnt werden, da die Wärmekapazität des Versuchskörpers dann zu klein wurde, beträgt sie doch bei dieser Temperatur nur noch den 10³-ten Teil von dem Wert bei Zimmertemperatur! Es liegen jedoch Anzeichen vor, daß die Θ_D -Werte nicht weiter mit sinkender Tem-

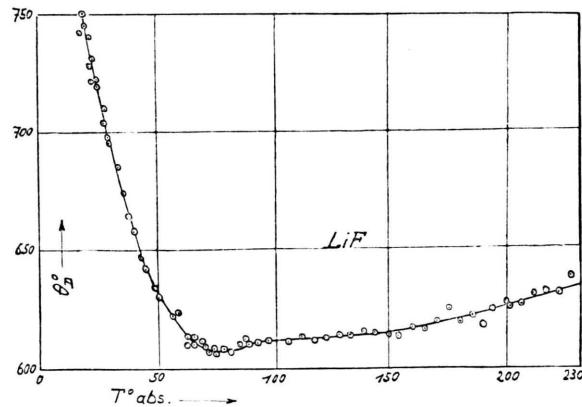


Abb. 1. Aus der durchschnittlichen Atomwärme abgeleiteter Verlauf der charakteristischen Temperatur Θ_D beim Lithiumfluorid. Bei exakter Gültigkeit der Debyeschen Theorie sollten die Meßpunkte auf einer Parallelen zur Abszisse liegen und das T^3 -Gesetz sollte etwa bei 50° abs erreicht sein.

peratur ansteigen, sondern umbiegen, um entweder konstant zu werden oder ein Maximum zu durchlaufen, was die Theorie freilich nicht vorsieht. Diese Frage würde sich entscheiden lassen, wenn wir über einen etwa 10-mal größeren Versuchskörper verfügten, der bis 10° abs bequem zu messen wäre.

Jedenfalls ist beim Lithiumfluorid das wahre T^3 -Gebiet bei 18° abs noch *nicht* erreicht, obwohl die durchschnittliche Atomwärme 50-mal kleiner ist, als die Theorie für den Eintritt der Gültigkeit des T^3 -Gesetzes verlangt. Wenn man die genaue Struktur des Spektrums auch nicht in allen Fällen berechnen wird, so scheint eine solche theoretische Untersuchung trotz ihrer Mühseligkeit gerade beim Lithiumfluorid wegen der großen Abweichung eine reizvolle Aufgabe zu sein. Außer der quantitativen Ableitung der Θ_D -Kurve wäre die Voraussage von

Interesse, bei welchen Temperaturen und Θ_D -Werten das wahre T^3 -Gebiet denn eigentlich beginnen soll.

6. Die praktische Bedeutung der Debyeschen Funktion für thermodynamische Rechnungen und Extrapolationen bei tiefen Temperaturen wird durch die beschriebenen Diskrepanzen übrigens nicht geschmälert, da man bei modernen Arbeiten die Atomwärme ohnehin bis zu möglichst tiefen

Temperaturen mißt und die so erhaltene Kurve unmittelbar benutzt. Der dann noch übrig bleibende Rest des Energieinhalts ist so klein, daß selbst ein erheblich falscher Θ_D -Wert das Gesamtergebnis nicht merklich beeinflußt.

Bei der vorliegenden Untersuchung, deren experimenteller Teil schon 1934 in Göttingen erledigt wurde, unterstützte mich Hr. Dr. Jochen Goldmann, wofür auch hier gedankt sei.

Überführung von Oestron in Oestriol^{*}

Von ADOLF BUTENANDT und ERNA-LUISE SCHÄFFLER

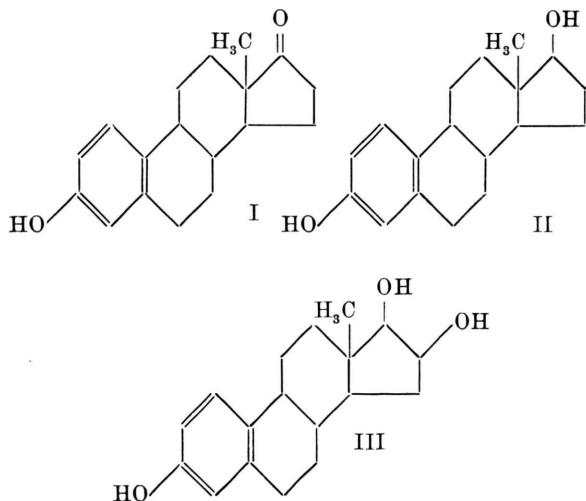
Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem, jetzt Tübingen

(Z. Naturforschg. 1, 82—87 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wird eine Methode beschrieben, nach der das weibliche Keimdrüsenhormon Oestron über 5 Arbeitsstufen in einer Gesamtausbeute von 15% in das Placentahormon Oestriol überführt werden kann. Da Oestron synthetisch zugänglich ist, wird durch diese Verknüpfung auch die künstliche Darstellung des Hormons Oestriol ermöglicht.

Die Darstellungsart läßt den Schluß zu, daß im natürlichen Oestriol die 17-ständige Hydroxylgruppe in *trans*-, die 16-ständige in *cis*-Stellung zur angulären Methylgruppe am C₁₃ stehen.

Die Funktion des Follikelhormons wird im Organismus der Frau durch die 3 Steroidhormone *Oestron* (I), *Oestradiol* (II) und *Oestriol* (III) erfüllt, die qualitativ die gleiche physiologische Wirkung besitzen. Nach unserem heutigen Wissen vermögen wir nicht zu sagen, welche Bedeutung dem Nebeneinander der drei Stoffe im physiologischen Geschehen zuzuschreiben ist. Obwohl das Oestradiol in dem zum Nachweis des Follikelhormons zumeist verwendeten Test — dem Brunsttest am kastrierten Nagetier nach Allen und Doisy — in quantitativer Hinsicht die höchste Wirksamkeit zeigt, erscheint es doch nicht berechtigt, in ihm allein auf Grund dieses Befundes das „eigentliche“ Follikelhormon zu erblicken und die physiologische Bedeutung der beiden anderen oestrogen wirksamen Steroide nicht zu diskutieren, zumal quantitative Unterschiede in der physiologischen Wirksamkeit sich weitgehend nach der Art der Verabfolgung und der gewählten Testmethode richten können¹. Alle drei Stoffe sind — im Gegensatz zu anderen natürlich vor-



kommenen oestrogen wirksamen Steroiden, die im vorliegenden Zusammenhang nicht betrachtet werden sollen — nicht nur aus Harn, sondern aus hormonalen Produktionsstätten (Keimdrüsen, Nebenniere und Placenta) isoliert worden, und Stoffwechselversuche weisen darauf hin, an dieser Stelle erfolgt im Einvernehmen mit den Herausgebern der Ztschr. f. physiol. Chemie.

¹ J. Schmidt-Thomé, Ergebni. Physiol. 39, 192 [1937].

* Die vorliegende Arbeit ist am 24. Nov. 1944 von der Schriftleitung der Zeitschr. f. physiol. Chemie zur Drucklegung im Bd. 282 angenommen worden, aber daselbst nicht mehr erschienen. Die Veröffentlichung