

Auf die einfachen Beziehungen für Kraft- und Leistungsbedarf, die aus Gl. (1) folgen, soll hier nicht eingegangen werden.

Aachen, Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule

A. TROOST

Eingegangen am 23. Mai 1960

¹⁾ KÁRMÁN, TH. V.: Z. angew. Math. Mech. 5, 115 (1925). — ²⁾ OROWAN, E.: Proc. Inst. Mech. Engrs. 150, 140 (1944). — ³⁾ LUEG, W.: Stahl u. Eisen 53, 346 (1933). — ⁴⁾ KREULTSCH, H.: Diss. Leoben 1958.

Zur Entropiebilanz organischer Strukturen

Für die Betrachtung der irdischen Lebensvorgänge als Ganzes ist die Erde allein kein abschließbares System im Sinne der Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik, vielmehr muß die Sonne als Energie- und Entropiequelle eingeschlossen werden. Hier soll eine Entropiebilanz aufgestellt werden, indem die durch die Sonnenstrahlung pro Zeit- und Flächeneinheit zugeführte Entropieabnahme verglichen wird mit der Entropievermehrung durch thermische („spontane“) Denaturierung organischer Makromolekeln. Für diese Betrachtung sei angenommen, daß für die Summe aller organischen Strukturen im wesentlichen ein stationäres Gleichgewicht gilt¹⁾. Ist i die Intensität der biologisch wirksamen Sonnenstrahlung, so wäre d_i/T die Entropiezunahme bei Umwandlung in Wärmeenergie. Wird dagegen diese Energie über die Photosynthese zum Aufbau organischer Strukturen verwendet, so kann dieser Ordnungsgewinn einer entsprechenden Entropievermehrung dS/dt durch Abbau das Gleichgewicht halten. Das führt zu dem über die Erdoberfläche gemittelten Ansatz

$$I \cdot d \cdot b \cdot n \cdot Q/O \cdot T = (dS/dt) \cdot (m/M).$$

Für die Größen der linken Seite werde gesetzt:

Solarkonstante $I = 0,032 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,

mittlere Durchlässigkeit der Atmosphäre $d = 0,43^2)$,

biologisch wirksamer Strahlungsanteil $b = 0,45$ (geschätzt als Anteil des Wellenlängenintervalls 300 bis 700 nm der schwarzen Gesamtstrahlung bei 6000° K),

mittlerer photochemischer Nutzeffekt der Chlorophyll-Absorption $n = 0,2$ (mittlere Energieausbeute der Photosynthese³⁾),

Querschnitt/Oberfläche der Erde $Q/O = 1/4$,

Erdtemperatur $T = 300^\circ \text{ K}$.

Mit diesen Werten wird die durch Strahlung im Mittel zugeführte Entropieabnahme

$$10^{-6} \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Auf der rechten Seite der Bilanz bedeutet dS/dt der thermisch induzierte Entropiegewinn pro Zeiteinheit und Mol, M das Molekulargewicht der Makromolekel und m ihre Flächendichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, welche die Bilanz erfüllt.

Für Hämoglobin mit $M = 7 \cdot 10^4$, das hier als Beispiel zur Abschätzung der Größenordnung genommen sei, erhielten STEARN und EYRING⁴⁾ eine Denaturierungsentropie von $dS = 10^2 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Extrapoliert man ihre für das Temperaturintervall 333 bis 341° K erhaltenen Zeitkonstanten auf $T = 300^\circ \text{ K}$, so erhält man etwa $dt = 3 \cdot 10^7 \text{ sec}$. Demnach ergibt sich nach obiger Bilanz für $m = 10^{-6} \cdot 7 \cdot 10^4 \cdot 3 \cdot 10^7 / 10^2 \approx 2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Setzt man die Größenordnung der Entropieänderung der Organismen im angenommenen stationären Zustand mit der ihrer Makromolekeln gleich und berücksichtigt man ihren hohen Wassergehalt, so entspricht dieser Flächendichte eine um den Faktor 5 bis 10mal größere Masse an Organismen. An optimalen Erträgen der Land- und Forstwirtschaft von etwa $10^5 \text{ kg/ha} = 1 \text{ g/cm}^2$ kann man ablesen, daß die tatsächlich erreichte Dichte weit unter der „physikalisch möglichen“ bleibt. Das ist nicht verwunderlich, da obige Abschätzung voraussetzt, daß jedes der betrachteten Lichtquanten von Chlorophyll absorbiert wird und die an den Primärprozeß der Photosynthese anschließenden biochemischen Umsetzungen zu keiner wesentlichen Entropievermehrung führen. Die Begrenzung der Lebenserscheinungen auf das tatsächlich beobachtbare Ausmaß erscheint demnach nicht durch die Hauptsätze der Thermodynamik verursacht.

Es sind ja ihrem Wesen nach „Verbote“, die nichts darüber aussagen, ob und wie häufig das geschieht, was sie „erlauben“.

I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Abteilung für Biophysik, Berlin-Dahlem

W. STEIN

Eingegangen am 1. Juni 1960

¹⁾ Vgl. SIMPSON, G. G.: Auf den Spuren des Lebens, Kap. IV. Berlin 1957. — ²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 3: Astronomie und Geophysik. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. — ³⁾ WARBURG, W., G. KRIPPAHL u. W. SCHRÖDER: Naturwissenschaften 43, 237 (1956). — SOMMERMEYER, K.: Quantenphysik der Strahlenwirkung in Biologie und Medizin, S. 173. Leipzig 1952. — ⁴⁾ STEARN, A. E., u. H. EYRING: J. Chem. Physics 5, 413 (1937).

Über die Trennung der Wasserstoffisotope durch Destillation azeotroper Säure-Wasser-Gemische*)

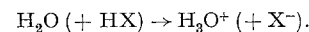
Für die Verteilung der Wasserstoffisotope zwischen azeotropen Gemischen starker Säuren HX mit Wasser und dem mit diesen Gemischen im Gleichgewicht stehenden Dampf sind chemische Austauschgleichgewichte mitbestimmend. Für den Gesamttrennfaktor $\alpha = (D/H)_{\text{Dampf}} / (D/H)_{\text{Flüss.}}$ gilt im Bereiche kleiner D -Konzentrationen:

$$\alpha = \frac{K_{HW} \alpha_W + K_{SH} \alpha_S k_A}{K_{HW} - K_{HW} k_A q + k_A q + K_{SH} k_A (1 - q)} \quad (1)$$

$$K_{HW} = \frac{c_{\text{HDO}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}^+}}{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{DO}^+}} \quad \text{und} \quad K_{SH} = \frac{c_{\text{DX}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}^+}}{c_{\text{HX}} \cdot c_{\text{H}_2\text{DO}^+}}$$

sind die Gleichgewichtskonstanten der Isotopenaustauschreaktion $(\text{H}_2\text{O})_{II} + (\text{H}_2\text{DO}^+)_{II} \rightleftharpoons (\text{HDO})_{II} + (\text{H}_3\text{O}^+)_{II}$ bzw. der Reaktion $(\text{HX})_{II} + (\text{H}_2\text{DO}^+)_{II} \rightleftharpoons (\text{DX})_{II} + (\text{H}_3\text{O}^+)_{II}$; α_W ist das Dampfdruckverhältnis $p_{\text{HDO}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$, α_S das Dampfdruckverhältnis $p_{\text{HX}}/p_{\text{DX}}$, q der Dissoziationsgrad der Säure und k_A das Molverhältnis Säure:Wasser im azeotropen Gemisch. Die numerische Auswertung von Gl. (1) zeigt, daß α die Größenordnung $\alpha_{HW} = \frac{2}{3} K_{HW} = 1,3 \div 1,5$ ¹⁾ erreicht, wenn die (einbasige) Säure stark dissoziiert ist und das Molverhältnis Säure:Wasser im azeotropen Gemisch nahe bei eins liegt²⁾.

Wird ein solches Gemisch der Gegenstromdestillation unterworfen, so wird am Kopf der Kolonne Deuterium angereichert. Nach allem kann dieser Trennvorgang in groben Zügen als Hydroxonium-Wasser-Austausch aufgefaßt werden. Das Hydroxoniumion wird von der Flüssigkeit transportiert; der Dampf führt das Wasser. Am Kopf der Kolonne läuft (bei der Kondensation) die dem Hydroxonium-Wasser-Austausch zugeordnete Phasenumkehr-Reaktion ab:



Für das azeotrope Gemisch $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($k_A = 0,63$) wurde durch Rayleigh-Destillation und durch Kolonnenversuche (Abhängigkeit des Anreicherungs-faktors vom Rücklaufverhältnis) übereinstimmend $\alpha = 1,059$ (bei 121° C) ermittelt³⁾.

Nach Gl. (1) ist zu erwarten, daß α bei Destillation unter vermindertem Druck noch höhere Werte erreicht. Systematische Untersuchungen über die D -Anreicherung durch Destillation azeotroper Säure-Wasser-Gemische sind im Gange. Wir werden über diese Arbeiten an anderer Stelle („Isotopentechnik“) ausführlicher berichten.

Institut für physikalische Stofftrennung (Direktor: Dr. J. MÜHLENPFORDT), Leipzig

K. WETZEL, H. SCHÜTZE, G. KRETZSCHMANN und K. MÜHLE

Eingegangen am 27. Mai 1960

^{*)} 9. Mitteilung aus dem Institut für physikalische Stofftrennung, Leipzig. — 8. Mitteilung: J. prakt. Chem. (im Druck).

¹⁾ SCHWARZENBACH, G.: Z. Elektrochem. 44, 53 (1938). — ²⁾ Für k_A , q , α_W und $\alpha_S = 1$ geht Gl. (1) über in $\alpha = \frac{2}{3} \alpha_{HW} + \frac{1}{3} \alpha_{SH}$ ($\alpha_{SH} = 3 K_{SH}$). Der Einfluß von α_{HW} dominiert, da eine H_2O -Molekel doppelt so viel Wasserstoff transportiert wie eine HX-Molekel. — ³⁾ Mit $k_A = 0,613$, $\alpha_W = 1,02$, $\alpha_{SH} = 1$, $K_{SH} = 3$ (nach der klassischen Statistik), $\alpha_S = 1$ und $q = 0,65$ erhält man aus Gl. (1) $\alpha = 1,055$, wenn man für α_{HW} den in Betracht der höheren Temperatur plausiblen Wert 1,25 wählt.

Correlation of Standard Electrode Potentials with Atomic and Ionic Radii of Metals

The reactivity of metals has received a satisfactory explanation through the application of thermodynamics to the Voltaic Series. It has been explained that the more electro-