

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Azapolymethinfarbstoffe durch nucleophile Substitution am Stickstoff*

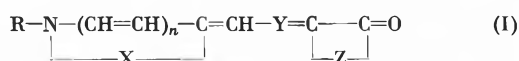
Summary

Various esters and ethers of oximino derivatives of non-ionic active methylene compounds condense readily with cycloimmonium quaternary salts in presence of a base to give azamerocyanine dyes containing the group =CH-N=, with the nitrogen atom attached to the active methylene component.

The dyes prepared are deeper in colour compared to the corresponding dimethinmerocyanines but do not show the expected bathochromic shift of 100 nm.

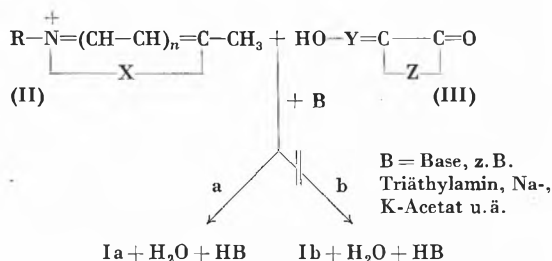
Efforts to condense the oximes themselves have shown that the oximes often fail to react. An explanation for this behaviour is offered.

I. Monoazadimethinmerocyanine. Im Vergleich zu den Dimethinmerocyaninen der Formel Ia wurden entsprechende Azaverbindungen der Formel Ib bisher nur



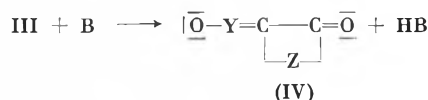
[Ia: R = Alkyl; n = Null oder 1; Y = CH; X, Z = Zur Komplettierung eines 5 oder 6gliedrigen Ringsystems nötige Atome. Ib: R, n, X, Z = wie in Ia, Y = N]

wenig untersucht¹. Ein Grund für die mangelhafte Kenntnis solcher Farbstoffe ist zweifellos in der Tatsache zu erblicken, daß die basenkatalysierte Reaktion zwischen einem Quartärsalz vom Typ II und einer Verbindung der Formel III im allgemeinen nur dann möglich ist, wenn in III Y = CH ist und im Falle von Y = N versagt.

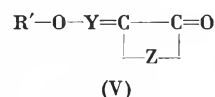


Um eine Möglichkeit zur Synthese der Farbstoffe Ib zu finden, wird die Farbstoffbildung nach dem voranstehenden

Schema als Acylierung eines Enamins (aus II und B) durch die vinyloge Säure III aufgefaßt. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Äthanol, Base, Siedetemperatur) bildet sich aber aus der vinylogen Säure III durch Ablösung eines H-Atoms als Proton das Anion IV:



Das Anion ist aber von allen Derivaten einer Säure gerade dasjenige, welches das geringste Acylierungspotential aufweist. Aus diesem Grunde sollten sich zur Darstellung der Farbstoffe Ib (und auch Ia) solche Derivate (V) von III besonders eignen, bei denen die Ausbildung des Anions IV unter den Bedingungen der Farbstoffsynthese nicht erfolgen kann.



V: Z = wie in I; R' = Alkyl, Aryl, aliphatisches Acyl, aromatisches Acyl, substituiertes Sulfonyl.

Die angegebene Reihenfolge der Substituenten R' in Formel V entspricht einer steigenden Reaktivität der O-Y-Bindung. Damit ist aber nicht gesagt, daß z. B. ein hochreaktionsfähiges Benzolsulfonylderivat (V; R' = SO₂-C₆H₅) in allen Fällen die besten Farbstoffausbeuten ergeben wird, da hier leicht andere Komplikationen (z. B. Beckmannsche Umlagerung) eintreten können.

Erste Versuche ergaben nun eine vorläufige Bestätigung der eingangs aufgeführten Überlegungen: 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin-4,5-dion-oxim-(4) (VI) ließ sich mit Acetanhydrid, Benzoylchlorid und Benzolsulfonylchlorid in Gegenwart einer Base in guter Ausbeute zu den am Oximsauerstoff acylierten Derivaten umsetzen. Alle drei Derivate reagieren in Äthanol oder Dimethylformamid mit Quartärsalzen des 2-Methylbenzthiazols und des Chinaldins in Gegenwart von Basen schon bei Zimmertemperatur zu den Azamerocyaninen der Formel Ib. Ähnlich reaktiv wie diese Acylderivate von VI ist auch der 2,4-Dinitrophenyläther, während der Methyläther gegenüber VI nur eine geringfügig gesteigerte Reaktivität aufweist.

* Eingegangen am 30. März 1966. Vorläufige Mitteilung. Eine ausführlichere Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

¹ L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE und Eastman Kodak Co., U. S. Patent 2646409 (1953).

Weitere Oximino-Verbindungen, deren O-Acylderivate analog reagieren, sind:

- 1,3-Diphenyl-pyrazolin-4,5-dion-oxim-(4)
- 3-Phenyl-isoxazolin-4,5-dion-oxim-(4)
- N-Methylisatin- β -oxim
- 1,3-Dimethyl-2-thio-imidazolidintrion-oxim

Andere Quartärsalze, die bereits benutzt wurden, sind die folgenden:

- 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-perchlorat
- 2,3-Dimethyl-4,5-benzobenzthiazolium-perchlorat
- 1,2-Dimethylpyridinium-perchlorat
- 1,4-Dimethylchinolinium-perchlorat

Die bisher dargestellten Monoazadimethinmerocyanine der Formel Ib absorbieren sämtlich langwelliger als die entsprechenden Farbstoffe der Formel Ia. In keinem der bisher untersuchten Fälle wurde jedoch eine bathochrome Verschiebung von 100 nm beobachtet, wie sie nach den Berechnungen von H. KUHN² beim Vorliegen eines idealen Farbsystems auftreten müßte.

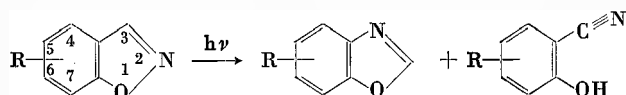
Prof. Dr. habil. B. HIRSCH, Dipl.-Chem. E.-A. JAUER
und Dipl.-Ing. B.N. BAIJAL

Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden (DDR)

² H. KUHN, *Chimia* 4 (1950) 203.

Photoisomerisierung von Benzisoxazolen zu Benzoxazolen*¹

Im Zusammenhang mit dem Studium der Photoisomerisierung von Benzpyrazolen und Pyrazolen zu Benzimidazolen bzw. Imidazolen^{2,3} haben wir auch Isoxazole untersucht. Vier der in der Tabelle aufgeführten Benzisoxazole werden in Diglyme-Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht (Hochdruckstrahler) zu Benzoxazolen und Salicylsäurenitrilen isomerisiert:



Benzisoxazol	% Benzoxazol	% Salicylsäurenitril
R = H	18	17
R = 5-Methyl	17	29
R = 6-Methyl	48	7
R = 7-Methyl	18	13
R = 7-Methoxyl	≈ 0	≈ 0

Die Identifizierung der Photoprodukte erfolgte anhand der Analysen und spektroskopischer Daten sowie zum Teil durch direkten Vergleich mit authentischen Präparaten. Schon die wenigen Versuche zeigen, daß

Ausbeuten und Verhältnis der Photoprodukte von Substituenten beeinflusst werden.

Auch einfache Isoxazole können zu Oxazolen isomerisiert werden. So gibt etwa die 3,5-Dimethylverbindung in Methanol in 8prozentiger Ausbeute 2,5-Dimethyl-oxazol.

Keine entsprechenden Photoprodukte entstanden aus Benzisothiazol. Chinoxaline, Cinnoline und Benztriazol verhalten sich photochemisch ganz anders⁴.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die gewährte Unterstützung.

H. GÖTH und H. SCHMID

Institut für Organische Chemie der Universität Zürich

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 13. April 1966.

¹ 5. Mitteilung über Photoreaktionen von N-Heterozyklen, 4. Mitteilung².

² H. TIEFENTHALER, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID, *Tetrahedron Letters* 40 (1964) 2999.

³ H. GÖTH, H. TIEFENTHALER und W. DÖRSCHELN, *Chimia* 19 (1965) 596.

⁴ T. T. CHEN, W. DÖRSCHELN, H. GÖTH und H. SCHMID, unveröffentlicht.

Structure of Cow's κ -Caseino-Glycopeptide: the N-Terminal Octadecapeptide*

The primary enzymic phase of the action of rennin (EC 3.4.4.3) on casein¹ in which the protective colloid is destroyed, has been shown to be confined to the κ -casein-fraction². During this phase, rennin liberates from cow's κ -casein a glycopeptide which we called κ -caseino-glycopeptide (κ -CGP): it does not dialyze and is soluble in 12% trichloroacetic acid. The κ -CGP contains 25 to 30% carbohydrate, about 70% peptide material and about 0,4% phosphorous, with a molecular weight of 6.000–8.000^{3,4}. The peptide moiety consists of 12 different amino acids and is devoid of cystine, aroma-

tic amino acids, histidine and arginine^{3,5,6,7} (Table I). The C-terminal sequences of κ -CGP as well as of κ -

* Received April 19, 1966.

¹ C. ALAIS, G. MOCQUOT, H. NITSCHMANN and P. ZÄHLER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1955.

² D. F. WAUGH and P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4576.

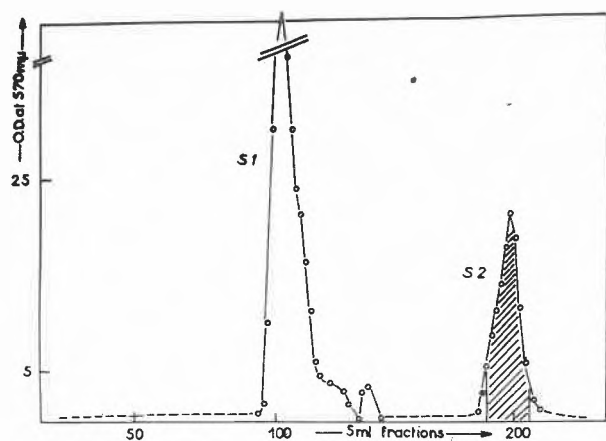
³ P. JOLLÈS, C. ALAIS and J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* 51 (1961) 309.

⁴ C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* 51 (1961) 315.

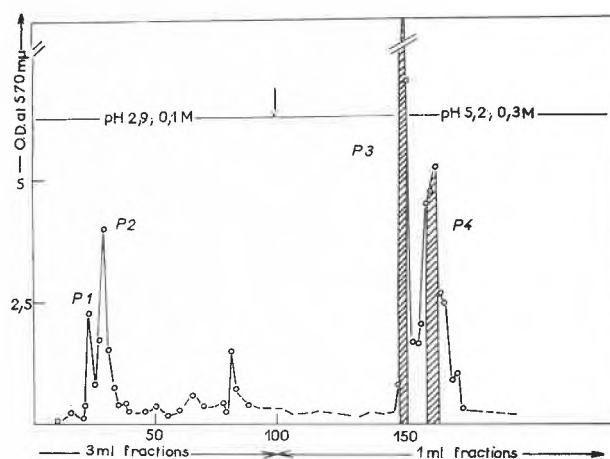
⁵ P. JOLLÈS and C. ALAIS, *Compt. Rend.* 251 (1960) 2605.

⁶ H. NITSCHMANN and R. BEEBY, *Chimia* 14 (1960) 318.

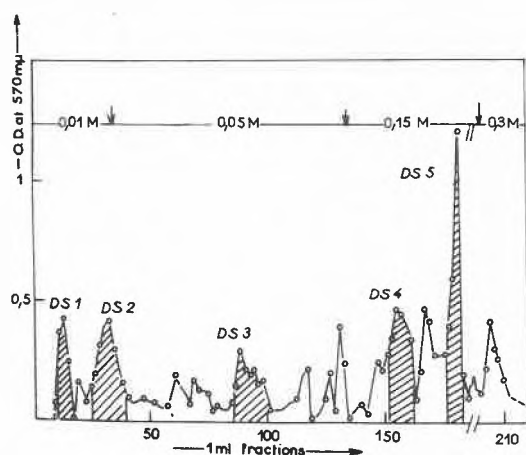
⁷ E. B. KALAN and J. H. WOYCHIK, *J. Dairy Sci.* 48 (1965) 1423.



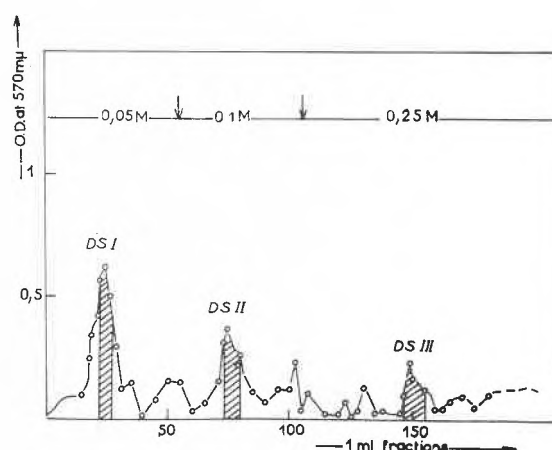
1a) Filtration on Sephadex G.25 (280 × 2.6 cm) of the chymotryptic digest of cow's κ -CGP



1b) Purification on P-cellulose (57 × 1 cm) of peak S2



1c) Chromatography on DEAE-Sephadex A-25 of the tryptic digest of peptide P3



1d) Chromatography on DEAE-Sephadex A-25 of the tryptic digest of peptide P4

Figure 1. Chromatographic separations of chymotryptic and tryptic peptides from cow's κ -CGP

casein were reported to be the same, containing valine, threonine, alanine and serine⁸; the N-terminal sequence of κ -CGP was recently reported to be H.Met-Ala-...⁹. The elucidation of the structure of the N-terminal octadecapeptide of cow's κ -CGP will be described in the present note.

140 mg of κ -CGP were submitted to a chymotryptic (EC 3.4.4.5) digestion (pH 7.5; 37°; 6 h; enzyme/substrate: 1/50). The enzymic hydrolysate was filtrated on a 280 × 2.6 cm column of Sephadex G-25 (fine) with water as eluent. Two peaks, S1 and S2, were characterized with ninhydrin after alkaline hydrolysis (Fig. 1a). As only peak S2 contained methionine, this latter was submitted to further purifications in view to determine the N-terminal sequence of κ -CGP.

After chromatography of peak S2 on P-cellulose (57 × 1 cm; ammonium acetate-formic or acetic acid buffers), four main fractions, P1 to P4, were obtained (Fig. 1b); only P3 and P4 contained methionine (for amino acid compositions see Table I).

P3. The N- and C-terminal sequences of P3 are respectively Met-Ala-Ileu (Edman degradation) and (Asp[NH₂], Thr, Ileu) (carboxypeptidase). This fraction was submitted to a tryptic (EC 3.4.4.4) hydrolysis (pH 7.5; 37°; 6 h; enzyme/substrate: 1/20) and the tryptic digest was chromatographed with ammonium bicarbonate solutions on a DEAE-Sephadex column (50 × 0.6 cm); five fractions, DS1 to DS5, were characterized (Fig. 1c).

Fraction DS1. Composition: Pro₂, Ala₁, Met₁, Ileu₁, Lys₂.

Fraction DS2. Composition: Pro₂, Ala₁, Met₁, Ileu₁, Lys₁. N-terminal sequence (Edman degradation): H.Met-Ala-Ileu. Structure: H.Met-Ala-Ileu-Pro-Pro-

⁸ P. JOLLÈS, C. ALAIS and J. JOLLÈS, *Arch. Biochem. Biophys.* 98 (1962) 56.

⁹ A. DELFOUR, J. JOLLÈS, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 19 (1965) 452.

Table I. Amino acid compositions (residues) of cow's κ -CCP and of peaks P3 and P4 (see Fig. 1b)

Amino acid	κ -CCP (this study) Hydrolysis		nearest integer	P3			P4 (nearest integer)
	18 h	36 h		nearest integer	Residual peptide after Edman degradation		
				1st step	2nd step	3rd step	
Asp	3.6	3.6	4	3	3	3	2
Thr	8.3	4.5	9-11	2	2	2	1
Ser	4.1	1.2	5-6				
Glu	9.0	9.0	9	2	2	2	2
Pro	6.1	6.1	6-7	3	3	3	2
Gly	1.0	0.9	1				
Ala	4.3	3.8	4-5	1	1		1
Val	4.1	3.9	4-5				
Met	0.8	0.0	1	1			1
Ileu	4.9	4.8	5	3	3	2	1
Leu	1.0	1.0	1				
Lys	2.8	2.9	3	3	+	+	3
Total			52-58	18			13

Table II. Chemical structure of the N-terminal octadecapeptide of cow's κ -CCP
Composition: Asp₃, Thr₂, Glu₂, Pro₃, Ala₁, Met₁, Ileu₃, Lys₃ (fraction P3, see Fig. 1b)

Method	Sequences
Edman	Met-Ala-Ileu
Aminopeptidase	Met-Ala
Carboxypeptidase	(Asp [NH ₂], Thr, Ileu)
Tryptic units	Met-Ala-Ileu-Pro-Pro-Lys (Met,Ala,Ileu,Pro,Pro,Lys)-Lys Lys-Asp(NH ₂)-(Asp *, Glu *)-Lys Asp -(Asp *, Glu *)-Lys Thr-Glu-(Pro, Ileu, Asp [NH ₂], Thr, Ileu)
Structure	Met-Ala-Ileu-Pro-Pro-Lys- Lys-Asp(NH ₂)-(Asp *, Glu *)-Lys-Thr-Glu-(Pro, Ileu)-(Asp [NH ₂], Thr, Ileu)

* It was not determined which of these residues is aminated.

Lys. The structure of DS1 (above) was established by the same way (Table II).

Fraction DS3. Composition: Asp₂, Glu₁, Lys₂. N-terminal amino acid (Edman degradation): Lys. N-terminal sequence (amino-peptidase): Lys-Asp(NH₂). Partial structure: Lys-Asp(NH₂)-(Asp *, Glu *)-Lys.

Fraction DS4. Composition: Asp₂, Glu₁, Lys₁. The N-terminal amino acid (Edman degradation) is Asp. Partial structure: Asp-(Asp *, Glu *)-Lys.

Fraction DS5. Composition: Asp₁, Thr₂, Glu₁, Pro₁, Ileu₂. N-terminal sequence (Edman): Thr-Glu. Partial structure: Thr-Glu-(Pro, Ileu, Asp [NH₂], Thr, Ileu).

P4. The N- and C-terminal amino acids are respectively Met and Glu. This fraction was also submitted to a tryptic hydrolysis (pH 7.5; 37°; 6 h; enzyme/substrate: 1/20) and the tryptic digest was chromatographed with ammonium bicarbonate solutions on a DEAE-Sephadex column (20 × 1 cm); three main fractions, DS1 to DSIII, were characterized (Fig. 1d).

Fraction DS1. Identical to fraction DS2.

Fraction DSII. Identical to fraction DS3.

Fraction DSIII. Dipeptide: Thr-Glu.

From all these results summarized in Table II, the structure of the N-terminal octadecapeptide of cow's κ -CCP was obtained (Table II). This N-terminal sequence contains all the lysine residues of the κ -CCP, its unic methionine residue, three of the four Asp residues and one half of the Pro residues; it does not contain sugars (slight basic part of κ -CCP). The carbohydrate moiety is situated in the C-terminal part of κ -CCP and this latter is contained in peak S1 (Fig. 1a) (acidic part of κ -CCP).

Finally it is noteworthy to mention that identical results were obtained with the sheep caseino-glycopeptide.

This research was supported in part by grant FG-Fr-112 from the U. S. Department of Agriculture.

A. DELFOUR*, C. ALAIS** and P. JOLLÈS*

Laboratory of Biochemistry, Faculty of Sciences,
96, bd. Raspail, Paris* and Orsay**

* It was not determined which of these residues is aminated.

Ist die elektrostatische Energie eine freie Energie? *

In neuerer Zeit wurden elektrostatisch berechnete Werte häufig als freie Energie oder auch als freie Enthalpie bezeichnet¹⁻⁵, während sie früher als Enthalpie, innere Energie oder Reaktionswärme usw. angesprochen wurden⁶⁻⁸. Das Problem ist nicht ganz ohne Bedeutung, denn man kann zahlreiche Größen elektrostatisch berechnen, so Dissoziationsgleichgewichte nach DENISON und RAMSEY¹, Hydratationsenergien nach BORN⁸ und Geschwindigkeitskonstanten ionogener Reaktionen in Lösung nach LAIDLER⁹. Es können aber auch molekulare Assoziate elektrostatisch berechnet werden⁷, und schließlich muß auch die Quantenmechanik als ein Gebiet der Elektrostatik betrachtet werden, wobei allerdings «Statik» in Anführungszeichen gesetzt werden muß. Die Interpretation der berechneten Werte ist daher von einer gewissen Bedeutung.

Die elementare Physik unterscheidet zwischen potentieller und kinetischer Energie. Solange elektrostatische Berechnungen nicht in irgendeiner Weise die Molekularbewegung berücksichtigen, können sie lediglich eine potentielle Energie darstellen. Elektrostatisch berechnete Werte sind daher gleich der Reaktionswärme beim absoluten Nullpunkt, und diese ist gleich der freien Energie beim absoluten Nullpunkt:

$$e^2/r = \Delta H_0 = \Delta G_0 \quad (1)$$

Die kinetische Energie der Moleküle kann z. B. durch die Wärmekapazität erfaßt werden. Die Reaktionsenthalpie wird dann:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (2)$$

und die freie Energie der gleichen Reaktion:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \int_0^T dT \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

Sowohl ΔH als auch ΔG ändern sich mit der Temperatur. Sollen elektrostatische Werte bei höheren Temperaturen verwendet werden, so müssen sie derjenigen Funk-

tion gleichgesetzt werden, welche weniger temperaturabhängig ist. Es fragt sich also, welches der beiden Integrale kleiner ist. Ist das Integral in Gl. (2) kleiner, so wird man eine elektrostatische Energie eher ΔH_T gleichsetzen dürfen, ist aber das Integral in Gl. (3) kleiner, so wird man die elektrostatische Energie eher als eine freie Energie bezeichnen. Diese Entscheidung dürfte schwierig sein. Sie fällt leichter, wenn das Problem von einer andern Seite angepackt wird. In der Literatur findet man häufig thermodynamische Werte tabelliert. Z. B. für die Dissoziation von Lithiumchlorid in der Gasphase:



sind die Wärmetönungen beim absoluten Nullpunkt, Wärmeinhalte von Ausgangs- und Endprodukten sowie die entsprechenden thermodynamischen Funktionen ($G_T - H_0$) tabelliert¹⁰⁻¹². Die Reaktionswärme bei realen Temperaturen wird dann:

$$\Delta H_T^{\text{diss}} = \Delta H_0^{\text{diss}} + (H_T - H_0)_{\text{LiCl}} - (H_T - H_0)_{\text{Li}} - (H_T - H_0)_{\text{Cl}} \quad (5)$$

Die freie Energie ist analog zu berechnen:

$$\Delta G_T^{\text{diss}} = \Delta H_0^{\text{diss}} + (G_T - H_0)_{\text{LiCl}} - (G_T - H_0)_{\text{Li}} - (G_T - H_0)_{\text{Cl}} \quad (6)$$

Unser Problem reduziert sich nun auf die Frage, ob die Differenz der Wärmeinhalte:

$$\Delta H_T^{\text{diss}} - \Delta H_0^{\text{diss}} = (H_T - H_0)_{\text{LiCl}} - (H_T - H_0)_{\text{Li}} - (H_T - H_0)_{\text{Cl}} \quad (7)$$

oder die Differenz der thermodynamischen Funktionen:

$$\Delta G_T^{\text{diss}} - \Delta G_0^{\text{diss}} = (G_T - H_0)_{\text{LiCl}} - (G_T - H_0)_{\text{Li}} - (G_T - H_0)_{\text{Cl}} \quad (8)$$

kleiner sei. Die Werte $(H_T - H_0)$ sind in der Regel wesentlich kleiner als die entsprechenden Werte $(G_T - H_0)$. Die Differenz der Wärmeinhalte ist daher mit ziemlicher Sicherheit kleiner als die Differenz der entsprechenden Funktionen der freien Energie. Die Schlußfolgerung ist nicht zwingend, trifft aber in den meisten Fällen zu. Wir müssen daher die elektrostatische Energie eher einer Enthalpie gleichsetzen als einer freien Energie.

* Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Februar 1966 in Basel.

¹ J. T. DENISON, J. B. RAMSEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2615.

² N. BJERRUM, E. LARSON, *Z. physik. Chem.* 127 (1927) 369.

³ O. K. RICE, *Electronic Structure and Chemical Binding*, p. 411 ff., McGraw-Hill 1940.

⁴ L. B. MAGNUSSON, *J. Chem. Physics* 39 (1963) 1953.

⁵ H. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, p. 9, Oxford atarendon Press 1949.

⁶ P. DEBYE, E. HÜCKEL, *Physik. Z.* 24 (1923) 185.

⁷ J. D. BERNAL, R. H. FOWLER, *J. Chem. Physics* 1 (1933) 515.

⁸ M. BORN, *Z. Physik.* 1 (1920) 45.

⁹ K. J. LAIDLER, *Chemical Kinetics*, p. 127 ff., McGraw-Hill 1950.

¹⁰ D. PAPOUSEK, M. VALENTOVA, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 26 (1961) 3158.

¹¹ J. W. GREEN, E. POLAND, J. L. MARGRAVE, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 35.

¹² G. N. LEWIS, M. RANDALL, McGraw-Hill, New York 1961.

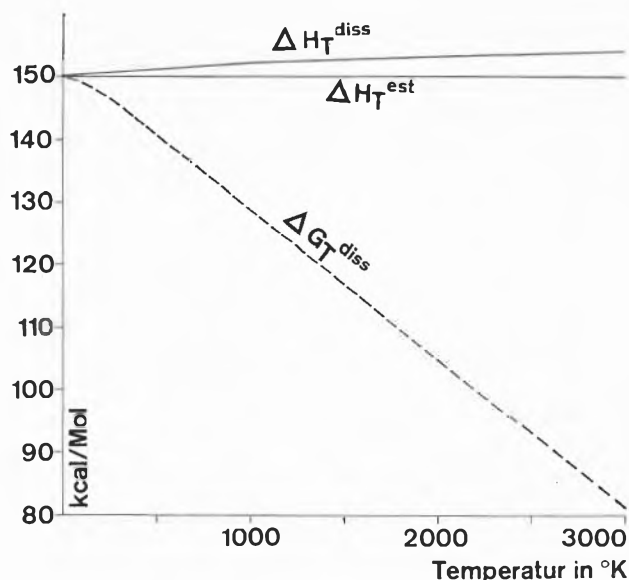


Abb. 1. Thermodynamische Funktionen der Dissoziation¹⁰⁻¹² von Lithiumchlorid in der Gasphase

- elektrostatistische Werte ΔH_T^{est}
- Dissoziationsenthalpien ΔH_T^{diss}
- - - - - freie Energien der Dissoziation ΔG_T^{diss}

Der elektrostatisch berechnete Wert stimmt eher mit der Enthalpie überein als mit der freien Energie

Zur Illustration sind im folgenden zwei Beispiele durchgerechnet. In der Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von LiCl in der Gasphase graphisch dargestellt. Die horizontale gerade Kurve der elektrostatischen Werte liegt viel näher bei derjenigen der Dissoziationsenthalpie als bei derjenigen der freien Energie. In diesem Fall darf also die elektrostatische Energie innerhalb der Fehlergrenze gleich der Enthalpie, nicht aber gleich der freien Energie gesetzt werden.

Abb. 2 zeigt die thermodynamischen Funktionen für die Verdampfung von Wasser und Eis. Prinzipiell kann sowohl für Wasser als auch für Eis eine Verdampfungsenthalpie elektrostatisch berechnet werden. Sie müssen temperaturunabhängig sein und sind als horizontale Gerade in der Abbildung eingezeichnet. Sie stimmen eher mit der Verdampfungsenthalpie überein als mit der freien Energie. Es ist bemerkenswert, daß die Abweichung bei der flüssigen Phase größer ist als beim Festkörper.

Es wurde demonstriert, daß bei einer Reaktion in der Gasphase der elektrostatisch berechnete Wert eher einer Enthalpie gleichgesetzt werden muß als einer freien Energie. Das gleiche gilt für den Übergang von der

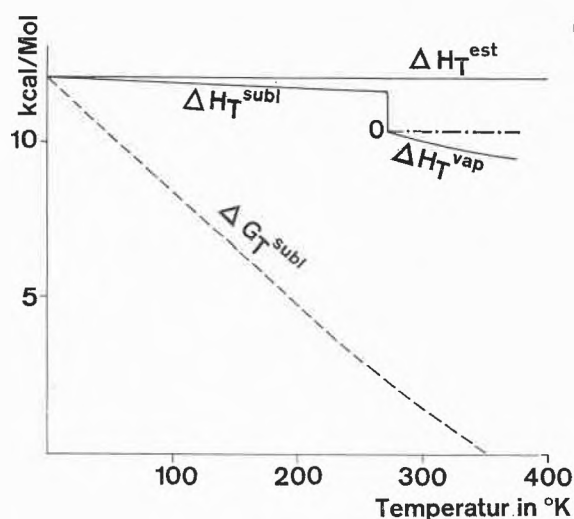


Abb. 2. Thermodynamische Funktionen der Verdampfung von H₂O

- elektrostatistische Werte für Eis * ΔH_T^{est}
- - - - - elektrostatistische Werte für Wasser *
- Verdampfungsenthalpien von H₂O nach¹³ und¹⁴ ΔH_T^{subl} , ΔH_T^{vap}
- - - - - freie Energien der Verdampfung von H₂O nach¹³ und¹⁴ ΔG_T^{subl}

Man erkennt sofort, daß die elektrostatischen Werte eher mit der Enthalpie übereinstimmen als mit der freien Energie

* Der elektrostatische Wert wurde so gewählt, daß Gl. (1) befriedigt wird.

festen und der flüssigen Phase in die Gasphase, wie für Verdampfung von Wasser und Eis gezeigt wurde. Diese Schlußfolgerungen dürfen verallgemeinert und auf den Übergang irgendeines gelösten Moleküles oder Ionenpaares und auch eines Iones von der flüssigen Phase in die Gasphase übertragen werden. Wenn sie für Reaktionen in der Gasphase und für den Übergang von der flüssigen in die Gasphase gilt, so kann sie mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses auch auf vergleichbare Reaktionen in der flüssigen Phase ausgedehnt werden. Ist diese Schlußfolgerung auch nicht im Sinne einer mathematischen Gleichung zwingend, so trifft es doch in der überwiegenden Zahl der Fälle zu, daß die elektrostatische Energie gleich der Enthalpie, nicht aber gleich der freien Energie ist. Die Abweichung ist meistens kleiner als der Fehler, welcher der elektrostatischen Rechnung innewohnt.

ROBERT HÜMBELIN

Sandoz AG, Basel

¹³ Handbook of Chemical and Physical Chemistry, Rubber Company 1958.

¹⁴ H. ULRICH, Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 1948, S. 120.