

einer molaren Sublimationswärme von 15 kcal wird die Korrektur nur 0.03 cal. Pipettiert man 1 ccm Wasser in die Bombe, so lösen sich knapp 0.3 mg Jod, was einer Lösungswärme von 0.01 cal entspricht. Beide Korrekturen sind also zu vernachlässigen. Der Angriff von Platin und Goldlot ist geringer als beim Verbrennen von chlor- und bromhaltigen Verbindungen; sein thermischer Effekt fällt ebenfalls in die Versuchsfehler.

Beschreibung der Versuche.

g Jod-propionsäure	Wasserwert	korr. Temp.-Erhöhung	Σ cal	cal Korrektur f. Faden, Zündung, Säurebildung	cal pro g Jod-propionsäure	Bemerkungen
2.5094	2548.1	1.6490°	4316.5	20.8	1711.8	cal f. HNO ₃ , aq 0.2
1.8799	2548.1	1.2760°	3251.4	19.4	1719.2	0.1
1.33845	2528.7	0.9185°	2322.6	19.3	1720.9	2.4
1.14675	2528.7	0.7830°	1980.0	21.1	1708.2	2.36
Mittel:					1715.0	+0.04 cal
					+3.0	f. HJO ₃ , aq

Molare Verbrennungswärmen bei konstantem Druck und 19° 343.1 ± 0.6 kcal; Bildungswärme aus Graphit, Wasserstoff, Sauerstoff und Jod + 109.8 kcal. Die Bildungswärme von flüssiger Propionsäure ist +121.2 kcal, also ist die Wärmetönung der Reaktion Propionsäure + 2 [J] = [β -Jod-propionsäure] + (HJ) - 18.0 kcal. Für die Reaktion Propionsäure + (Cl₂) = β -Chlor-propionsäure + (HCl) ergeben sich hingegen + 32.1 kcal²⁾.

Zusammenfassung: Bei der Verbrennung jodhaltiger Verbindungen in der calorimetrischen Bombe entstehen nur dann Spuren von Jodsäure, wenn gleichzeitig Salpetersäure gebildet wird. Jede Korrektur erübrigt sich. Die bisher nicht häufig ausgeführte Verbrennung von jodhaltigen Verbindungen in einer mit Platin ausgekleideten Bombe bietet keinerlei Schwierigkeiten. Die Verbrennungs- und Bildungswärme von fester β -Jod-propionsäure wird bestimmt, die Daten werden mit denen für β -Chlor-propionsäure verglichen.

98. W. A. Roth und Klaus Isecke: Die Verbrennungs- und Bildungswärme des Tetranitromethans.

[Aus. d. Thermochem. Forschungsstelle, Medizin. Universitätsklinik Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 30. Juni 1944.)

Über die Thermochemie des Tetranitromethans liegt nur eine lakonische Notiz vor¹⁾, daß die reine Substanz unverbrennlich sei und die molare Zersetzungswärme in CO₂, N₂ und O₂ in amylnalkoholischer Lösung + 89.6 kcal betrage. Da die Konzentration der Lösung nicht angegeben

²⁾ Nach E. Schjånberg, Dissertat. Lund 1943.

¹⁾ E. Berger, Compt. rend. Akad. Sciences 151, 813 [1910].

ist, ebensowenig die Mischungswärme, sind die Angaben wertlos. Daß Tetranitromethan schwer zu verbrennen ist, war klar; denn das einzige brennbare Atom ist durch vier unverbrennbare Atomgruppen abgeschirmt.

Als wir das Verbrennungsschälchen mit einem durch Vaseline aufgeklebten Deckel aus Cellophan verschlossen und in das Tetranitromethan einen Docht aus Cellophan legten, blieb fast die gesamte Charge unverbrannt. Man mußte die Substanz also in der Bombe durch Hitze zersetzen, statt sie zu verbrennen. Zu dem Zwecke wurde die Flüssigkeit in kleine Gelatine kapseln eingeschlossen, die mit Hilfe von wenig Vaseline gedichtet wurden; der Zündfaden wurde zwischen Kapsel und Deckel eingeklemmt. Auch bei dieser Anordnung blieb gelegentlich ein kleiner, unzersetzter Rückstand im Schälchen. Vollkommene Zersetzung wurde erreicht, als wir in das Verbrennungsschälchen ein wenig Paraffinöl gaben, in das wir die Gelatine kapsel hineinstellten. Die Kapsel brannte zuerst ab und zersetzte den größten Teil des Tetranitromethans; zuletzt fing das Paraffinöl Feuer und zersetzte den Rest. Das ganze spielte sich momentan und ohne jedes explosive Geräusch ab.

Nachdem diese Frage gelöst war, war zu bedenken, in welcher Konzentration die Salpetersäure anfiel. Sobald mehr als 10 Mol. Wasser pro Mol. Säure vorhanden sind, ist die Verdünnungswärme so gering, daß man sie fast vernachlässigen kann (< 0.1 kcal pro Mol²). Bei der Verbrennung der Gelatine kapsel und des Zündfadens entsteht aber so wenig Wasser, daß sich an der Wand der Bombe fast 100-proz. Salpetersäure niederschlägt. Wird das Wasser in die Bombe einpipettiert („sentina“), so wird ständig Wasserdampf nachgeliefert, der beim Verdünnen der Wandsäure eine erhebliche Wärmemenge entwickelt, so daß kein Gleichgewicht erreicht wird, der Gang der Nachperiode zu groß, die spezifische Gangänderung (die Newtonsche Abkühlungskonstante) zu klein ausfällt. Da außerdem die Gelatine unter Wärmeentwicklung Wasserdampf aufnimmt, empfiehlt es sich, nur ganz wenig Wasser einzufüllen.

Da die hochkonzentrierte Säure einen erheblichen Dampfdruck besitzt, sind beim Öffnen der Bombe die austretenden Gase mit Natronlauge zu waschen und die absorbierte Säuremenge zu bestimmen. Hat man eine größere Menge Wasser einpipettiert, so ist die „sentina“ für sich herauszuheben und zu titrieren, dann erst Wand und Deckel abzuspritzen und die Säuremenge zu bestimmen, da Wand- und Bodensäure ganz verschiedene Konzentration besitzen. Nahm man an, daß letztere 100-proz. Säure wäre, so zeigte das Ergebnis einen ganz deutlichen Gang mit der Menge der entstandenen Säure. Eine Überschlagsrechnung ergab, daß voraussichtlich etwas mehr Wasser vorhanden war, als zur Bildung von reiner HNO_3 erforderlich. Also wurde nicht die Bildungswärme der reinen Säure, sondern ein um 2 kcal größerer Wert eingesetzt³), um auf die „Verbrennungswärme“ $\text{C}(\text{NO}_2)_4 = \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + 3 \text{O}_2$ umzurechnen. Je weniger Salpetersäure entsteht, desto sicherer ist der Wert, weil die mit einer gewissen Unsicherheit behaftete Korrektur kleiner wird. Die Menge

²) G. Becker u. W. A. Roth, *Ztschr. physik. Chem. [A]* 174, 111 [1935].

³) 8.32 kcal bei konst. Volumen; für die als Dampf vorhandene Säure wurden 5.1 cal abgezogen (aus Sättigungsdruck, Verdampfungswärme und Bombenvolumen berechnet).

der entstandenen Säure stieg stark mit dem Sauerstoffdruck an. Das beste Ergebnis erzielten wir mit nur 11 Atmosphären Sauerstoff. Der Wasserwert der Apparatur war bei etwa 19° und 30 at O₂: 2560.6 ± 1.0 cal pro Grad; bei geringerem Druck wurde der Wert entsprechend vermindert.

g Substanz	at O ₂	Wasser ccm	Millimole Säure		cal/g C(NO ₂) ₄
1.0088	21	10	Wand + Dampfraum 8.64	sentina 5.82	539.2
0.8843	18	0.5	" " —	" 7.34	547.4
0.7224	11	0.5	" " —	" 1.17	541.4

Ein unsicherer Versuch gab 533.7 cal/g. Der oben an dritter Stelle aufgeführte Wert ist der sicherste, da die Korrektur für Salpetersäure am kleinsten ist. Als Mittel ergibt sich: + 542.7 ± 2.5 cal/g bei konstantem Vol. und etwa 18°, pro Mol bei konstantem Druck also + 102.9 kcal. Da die Bildungswärme von CO₂ 94.0 kcal beträgt, ist die molare Bildungswärme — 8.9 (± 0.5) kcal; für CH₄ ist der Wert + 17.65, für flüssiges Mononitromethan + 27.1 kcal, für die höher nitrierten Derivate liegen leider keine Zahlen vor. Berger hatte für C(NO₂)₄ eine positive Bildungswärme angegeben.

Zusammenfassung: Es wird eine Methodik entwickelt, um unverbrennliche Substanzen in der calorimetrischen Bombe durch Hitze zu zersetzen. Die Verbrennungswärme von Tetranitromethan wird auf diese Weise zu 102.9 kcal pro Mol bei konstantem Druck bestimmt. Die molare Bildungswärme beträgt — 8.9 kcal.

99. Theodor Wieland: Abtrennung der basischen Aminosäuren durch Adsorption an Wofatit C.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung Heidelberg, Institut f. Chemie.]
(Eingegangen am 17. Juli 1944.)

Die analytischen Methoden zur Abtrennung der basischen Aminosäuren aus einem Proteinhydrolysat gehören zu den am besten durchgearbeiteten. Man macht Gebrauch entweder von der geringen Löslichkeit der Phosphorwolframate in Wasser, die allerdings auch dem Cystinsalz zukommt, oder von der Wanderung als Kationen im elektrischen Feld bei p_H 5.5, d. h. im isoelektrischen Gebiet der neutralen Aminosäuren. Beide Verfahren sind in zahlreichen Fällen zur Bausteinanalyse herangezogen worden. Dabei nimmt man bei der Phosphorwolframsäure-Fällung in Kauf, daß die Niederschläge mitunter andere als die gewünschten Aminosäuren einschließen und daß die Löslichkeit der Komplexsalze doch nicht zu vernachlässigen ist, was Korrekturen nötig macht. Die elektrophoretische Abscheidung erfordert einen beträchtlichen apparativen Aufwand.

Wir haben deshalb, wie schon kurz erwähnt¹⁾, die synthetischen Austauscher der „Wofatit“-Klasse auf ihre Eignung zur spezifischen Adsorption der Hexonbasen untersucht. Während die stark sauren, SO₃H-Gruppen-haltigen Wofatite K und KS alle Aminosäuren als Kationen

¹⁾ Chemie 56, 213 [1943].