

BULLETIN OF THE
CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN

Synthese des Adermins und dessen verwandte
Pyridiumverbindungen.

Von Katashi MAKINO, Shiro MORII, F. S. CHANG und Yoshiya TAGAMI.

(Eingegangen am 26. November 1943.)

Heute kennt man drei Hautschutzstoffe von Vitamin B-Komplexen, die das Auftreten von pellagraähnlichen Hauterkrankungen verhindern können. Der erste ist der Hühner-pellagraschutzstoff, d. h. Filtratfaktor, welcher von R. J. Williams als "Pantothensäure" ("Pantothenic Acid") identifiziert wurde. Der zweite ist der die pellagra von höheren Wirbel-säuletieren (Mensch, Apfe, Schwein) heilende Faktor, d. h. P-P-Faktor, der als Nicotinsäure identifiziert wurde.

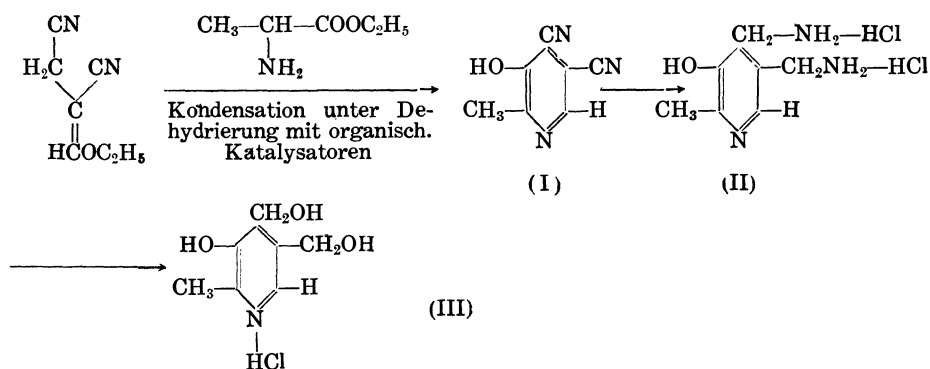
Der dritte ist der Rattenpellagraschutzstoff, welches den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung darstellt.

1935 ist P. Györgi gelungen, bei Ratte durch Verabreichung von Sherman-Bourquin-Diät mit Aneurin und Laktoflavin die pellagraähnliche Hauterkrankung zu erzeugen und die Existenz von einem derartige Erkrankung heilenden Faktor nachzuweisen. Dieser Faktor wurde von Kuhn Adermin genannt. Diese Entdeckung ist weiter nach und nach von Harris, Copping und anderen Forschern bestätigt worden. 1938 wurde von Keresztesy, Kuhn, Ichiba und Györgi das Adermin krystallin erhalten. Chemische Untersuchung wurde von Kuhn, Wendt, Westphal und Forschern aus Merck & Co. unternommen. Nun wurde Adermin durch 3,4-Di (oxymethyl)-5-oxy-6-methylpyridin ausgedrückt.

Anschliessend an der Konstitutionserklärung wurde der synthetische Versuch von verschiedenen Seiten ausgeführt. Wir haben bereits vom Frühjahr 1939, wie aus Aprilheft von J. of Oriental Medicine (1939) ersichtlich, die synthetische Darstellung dieses Vitamins nach der unterstehenden Formelfolge begonnen, aber die erste Stufe (I) vom Ringschluss schieß äusserst schwierig, trotzdem viele Ausgangsmaterialien bei Gegenwart von organischen Katalysatoren dazu verwendet wurden.

Es wurde nur eine geringe Menge Substanz gewonnen, deren Zusammensetzung dem 3,4-Dicyan-5-oxy-6-methylpyridin (I) entsprach, die mit 4 Mol. Wasserstoff zu Diaminokörper (II) reduziert wurde, welcher dann mit Nitrit in salzsaurer Lösung diazotiert wurde. Es entstand eine geringe Menge von Hydrochlorid, deren Zusammensetzung dem (III) entsprach. Sie gab eine starke Ferrichloridreaktion. F. 205°.

2-Methyl-3-oxy-4,5-dicyanpyridin (I). 27 g. Aethoxymethylenbernsteinsäure-dinitril wurde mit 24 g. Alaninaethylester, 25 g. FeCl₃, 10 g. Chinon und 5 ccm. Piperidin in Eisessig unter Durchleiten von Sauerstoff bei 135° 2 Stunden lang erhitzt. Die ganze Gemenge färbte sich schwärzlich braun. Nach dem Erkalten behandelte man das Gemisch mit heissem



Alkohol, filtrierte ab. Das alkoholische Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit Alkohol, dann mit Aether behandelt. Die unlösliche Substanz (Ig.) wurde aus Methylalkohol unter Zusatz vom Tierkohle 9 mal umkristallisiert. F. ca. 60°.

2-Methyl-3-oxy-4,5-diaminomethylpyridin-dihydrochlorid (II). Man löste 0.2 g. 2-Methyl-3-oxy-4,5-dicyanpyridin in Eisessig, leitete trockne HCl ein, und hydrierte unter Zusatz von 0.2 g. 15% Palladiumtierkohle. Nach Beendigung der katalytischen Hydrierung filtrierte man die Palladium-Tierkohle, engte das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wurde aus Alkohol dreimal umkristallisiert. (35 mg.)

Ber. für C₈N₃OH₁₃.2HCl+2H₂O: N, 15.2; Gef. N, 14.7.

2-Methyl-3-oxy-4,5-dioxymethylpyridin-hydrochlorid (III). Man löste 30 mg. Diaminokörper in 5 ccm N-HCl, der dann mit einem geringen überschuss von NaNO₂ zugesetzt und auf 80° erwärmt wurde. Nach dem Nachlassen von Gasentwicklung wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert (5 mg.). F. 205°.

C₈NH₁₂O₃Cl: Ber. N, 6.8; Gef. N, 6.5.

Ferrichloridreaktion positiv. Eine Mischprobe mit dem nativen Aderminhydrochlorid schmolz bei 205°.

C₈NH₁₂O₃Cl: Ber. N, 6.8; Gef. N, 6.4.

Inzwischen wurde in Amerika⁽¹⁾ aus Forschungsinstitut von Merck & Co. eine Synthese des Adermins veröffentlicht. Sodass haben wir auch versucht, Adermin-4-methylaether und Adermin-4-aethylaether zu synthetisieren. Die Resultate wurden vorläufig in August⁽²⁾ und in September⁽³⁾ veröffentlicht. (In Juliheft (1939) von Naturwissenschaft erschien eine Arbeit über Aderminsynthese von Kuhn und anderen veröffentlicht.)

Im folgenden sollen wir kurz über die Synthese von Adermin-4-methyl-

(1) S. A. Harris und K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 1245.

(2) S. Morii und K. Makino, *Tokyo Iji Shinshi*, **3148** (Aug. 1939), 27; *Enzymologia*, **7** (1940), 383.

(3) S. Morii und K. Makino, *J. of Orient. Medicine*, **31** (Oct. 1939), 886. (Vortrag auf dem XXVI Kongress der Mandschuk. Mediz. Ges. Harbin, Sept. 2, 1939).

aether berichten. Zunächst wurde Methoxyessigsäureaethylester in Benzollösung bei Gegenwart von 1 Mol. Na mit einem geringen Überschuß von Azeton zu Methoxyazetylazeton (IV, $K_{p_{50}} 125^\circ$.) kondensiert. Dies lieferte bei der Einwirkung mit Cyanacetamid in Alkohollösung das 2-Oxy-3-cyan-4-methoxymethyl-6-methylpyridin (V), welches aus Alkohol umkristallisiert wurde. F. 226° .

$C_9H_{10}O_2N_2$: Ber. N, 15.74; Gef. N, 15.62.

Diese Substanz wurde in Essigsäureanhydrid mit rauchender Salpetersäure behandelt, und das Reaktionsprodukt wurde über Eis gegossen. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle (Nitrokörper, VI) wurden abfiltriert, aus Alkohol umkristallisiert. F. 210° .

$C_9H_9O_4N_3$: Ber. N, 18.83; Gef. N, 18.24.

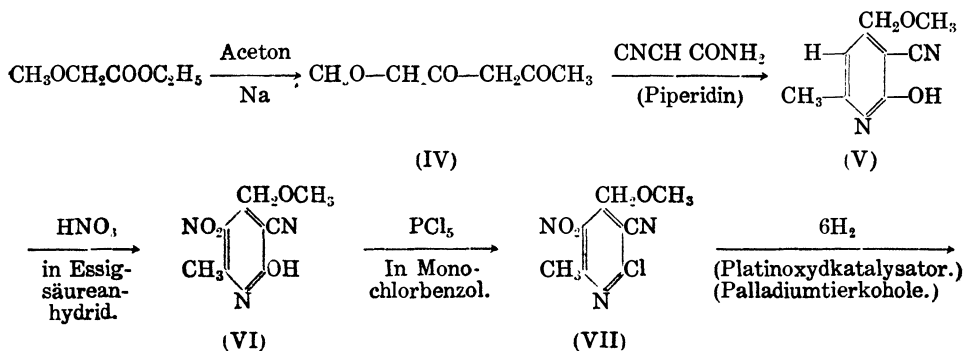
Der Nitrokörper wurde in Monochlorbenzol gelöst, und mit einem Überschuß von 60% Phosphorpentachlorid gekocht. Monochlorbenzol wurde abdestilliert und der Rest mit 95% Alkohol verdünnt, mit Petroläther extrahiert. Der Petroläther-Extrakt wurde im Vakuum eingedampft und noch zurück-bleibende Petroläther und Monochlorbenzol verjagt. Der Rest wurde in 95% Alkohol gelöst, mit Eis gekühlt und nach Zusatz vom einem Tropfen Wasser mit einem Glasstab gerieben. Nach kurzer Zeit kristallisierte eine Substanz (VII) aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. F. 70° – 73° .

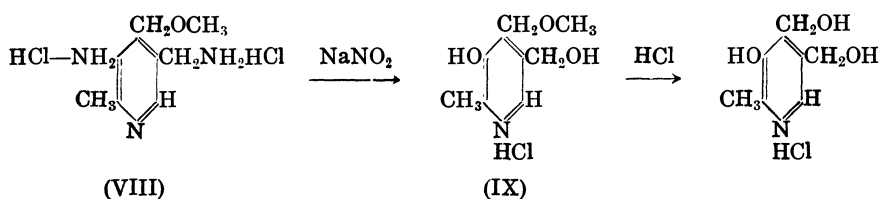
$C_9H_8O_3N_3Cl$: Ber. N, 17.39; Gef. N, 17.08.

Der Chlorkörper wurde in Alkohol gelöst, durch Zusatz vom Adams' Platinoxid und Palladium-Tierkohle katalytisch reduziert, dabei 6 Mol. Wasserstoff adsorbiert wurde. Der beim Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rest wurde in Alkohol gelöst, Chlorwasserstoff eingeleitet, beim Versetzen mit Azeton schied eine Substanz (VIII) aus, die noch zweimal aus Alkohol-Azeton umkristallisiert wurde. F. 147° .

$C_9H_{17}ON_3Cl_2$. Ber. N, 16.53; Gef. N, 16.38.

Der Diaminokörper gab beim Diazotieren mit Nitrit in Mineralsaurer Lösung das Adermin-4-methylaetherhydrochlorid (IX), welches im öligen Zustande ausschied. Diese Substanz gab mit Ferrichlorid eine typische Farbenreaktion. Aus dem (oben erwähnten) rohen Methylaether haben wir durch Erhitzen mit konz.-Salzsäure das Aderminhydrochlorid gewonnen. F. 206° .





Wir haben dann die Synthese des Adermin-4-aethylaethers ausgeführt. Da diese Substanz bereits in Amerika synthetisch gewonnen wurde, sollen wir nur über die Schmelzpunkte und die Analyse der dargestellten Substanzen beschreiben.

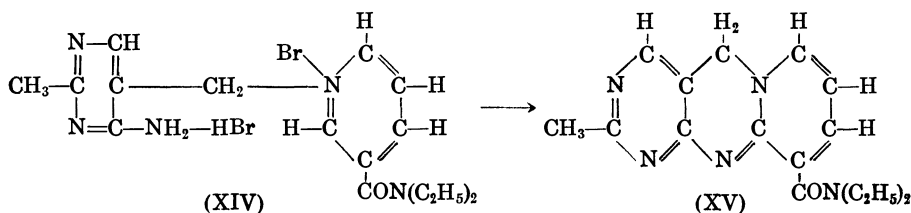
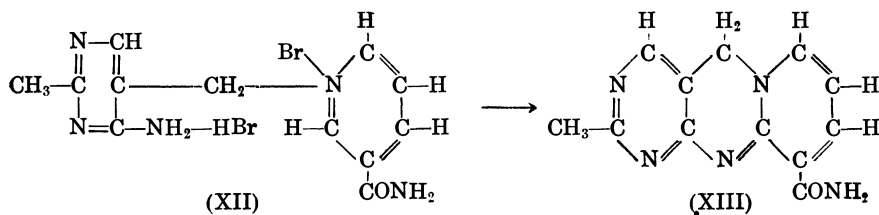
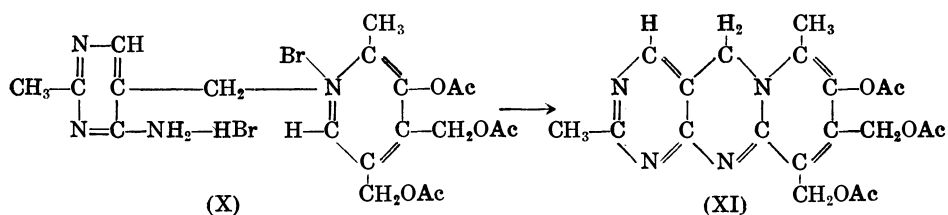
- 1) 2-Oxy-3-cyan-4-aethoxymethyl-5-nitro-6-methylpyridin. F. 210°.
C₁₀H₁₂O₂N₂: Ber. N, 14.54; Gef. N, 14.32.
- 2) 2-Oxy-3-cyan-4-aethoxymethyl-5-nitro-6-methylpyridin. F. 157°.
C₁₀H₁₁O₄N₃: Ber. N, 17.72; Gef. N, 17.53
- 3) 2-Chlor-3-cyan-4-aethoxymethyl-5-nitro-6-methylpyridin. F. 45°.
C₁₀H₁₀O₃N₃Cl: Ber. N, 16.45; Gef. N, 15.85.
- 4) 2-Chlor-3-cyan-4-aethoxymethyl-5-amino-6-methylpyridin. F. 146°.
C₁₀H₁₂ON₃Cl: Ber. N, 18.63; Gef. N, 18.43
- 5) 3-Aminomethyl-4-aethoxymethyl-5-amino-6-methylpyridinhydrochlorid. F. 126°. (Pikrat 188°).
C₁₀H₁₉ON₃Cl₂: Ber. N, 15.66; Gef. N, 15.32
- 6) 3-Oxymethyl-4-aethoxymethyl-5-oxy-6-methylpyridinhydrochlorid. F. 134°.
C₁₀H₁₆O₃NCl: Ber. N, 6.00; Gef. N, 5.79

Für den Diaminokörper gaben Harris und andere neuerdings⁽⁴⁾ den Schmelzpunkt 127°–129° und halten diesen für 3-Aminomethyl-4-aethoxymethyl-5-amino-6-methylpyridinhydrochlorid-monohydrat, während für den wasserfreien Diaminokörper diese Forscher bereits⁽¹⁾ den Schmelzpunkt 195° gefunden haben.

Anfänglich⁽¹⁾ haben Harris und andere dem Adermin-4-aethylaetherhydrochlorid den Schmelzpunkt 123°–125° gegeben, während wir in September⁽³⁾ den Schmelzpunkt 134° dafür angaben. Später⁽⁴⁾ wurde berichtet, dass es auch amerikanischen Forschern gelungen war, durch weitere Reinigung zu der Substanz vom Schmp. 135°–136° zu gelangen.

Im Organismus scheint uns Adermin oder Nicotinsäureamid in Form von Pyridiumverbindung ihre eigentümliche biologische Wirkung zu entfalten. Wenn auch im Co-dehydrasemolekul Nicotinsäureamid in Verbindung mit Zucker enthalten ist, doch scheint derartige Bindungsweise die Vitamincharakter des Nicotinsäureamid nicht vollständig erklären zu können. Wir denken daher derartige Pyridiumverbindungen, die durch Verbinden mit dem so biologisch bedeutsamen 2-Methyl-6-amino-5-brommethylpyrimidin entstanden.

(4) S. A. Harris und K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 3307.



Triacetyladermin: 0.2 g. Aderminhydrochlorid wurde mit 4.3 g. Essigsäureanhydrid und 0.2 g. wasserfreiem Natriumacetat während 30 Minuten erhitzt. Man dampft im Vakuum Essigsäure ab. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, mit Aether extrahiert. Die Aetherextrakt wurde getrocknet, im Vakuum eingedampft. Es resultierte eine ölige Substanz.

N-[2-Methyl-6-aminopyrimidin-methyl (5)]-2-methyl-3-acetoxy-4,5-diacetoxymethylpyridiumbromid-dihydrobromid (X). 0.1 g. Triacetyladermin, 0.15 g. 2-Methyl-6-amino-5-brommethylpyrimidin-dihydrobromid und 0.2 ccm. Butylalkohol wurde bei 125° 30 Minuten lang erhitzt. Das ausgeschiedene Kristall wurde abfiltriert, mit Aether, dann mit kaltem Alkohol gewaschen. Der Rückstand wurde aus heissen Alkohol umkristallisiert. F. 268°.

$C_{20}H_{29}O_6N_4Br_3$: Ber. C, 35.3; H, 4.5; Gef. C, 35.5; H, 4.2

N-[2-Methyl-6-amino-pyrimidin-methyl(5)]-3-carbdiaethylamid-pyridiumbromid-hydrobromid (XII). 0.5 g. Nicotinsäurediaethylamid, 0.7 g. 2-methyl-6-amino-5-brommethylpyrimidin dihydrobromid und 0.5 ccm Isobutanol wurde bei 130° während 20 Minuten im Paraffinbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 ccm kaltem Alkohol versetzt, gut durchgemischt und dann abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkristallisiert. F. 243°.

$C_{16}H_{23}ON_5Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$: Ber. C, 40.93; H, 5.13; Gef. C, 40.96; H, 4.94

N-[2-Methyl-6-amino-pyrimidin-methyl (5)]-3-carbamidpyridiumbromid-hydrobromid (XIV). 0.3 g. Nicotinsäureamid, 0.4 g. 2-methyl-6-

amino-5-brommethyl-pyrimidindihydrobromid und 0.3 ccm Isobutanol wurden bei 115° während 1 Stunde erhitzt. Das Gemisch wurde mit 2 ccm kaltem Alkohol gewaschen. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, aus heissem Alkohol umkristallisiert. F. 225°.

$C_{12}H_{15}ON_5Br_2$: Ber. N, 17.28; Gef. N, 16.99

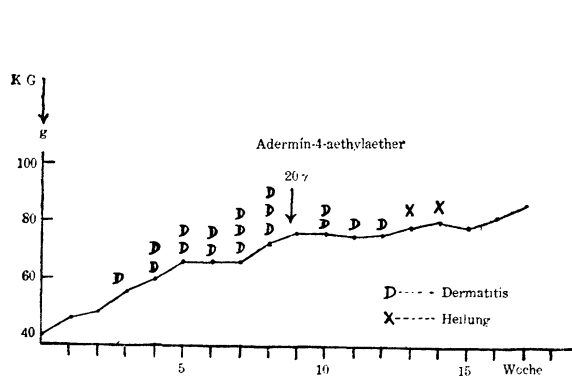
(X), (XII), (XIV) lieferten durch Oxydation mit Alkalischen Ferricyanidlösung die stark blau fluoreszieren Pyrichromverbindungen (XI), (XIII), (XV).

Tierexperimente. Zur biologischen Auswertung des synthetisch gewonnenen Adermins verwendeten wir die folgende Diät.

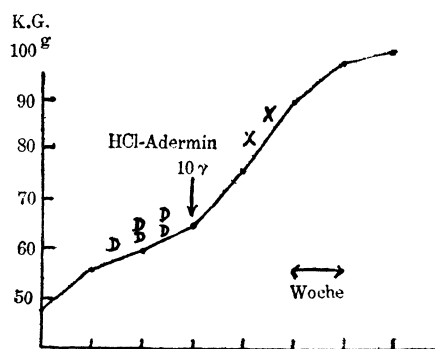
Reisstärke	3400
Casein	900
Butterfett	450
Salzgemisch	200
Lebertran	60

Ferner je Tag und Ratte wurden 20 γ Vitamin B₁-hydrochlorid und 10 γ Lactoflavin zugesetzt. Bei dieser Grunddiät traten nach durchschnittlich 4 Wochen Gewichtsstillstand und die Hautsymptomen auf. Durch Zugabe von 20 γ Adermin-4-äthyl-

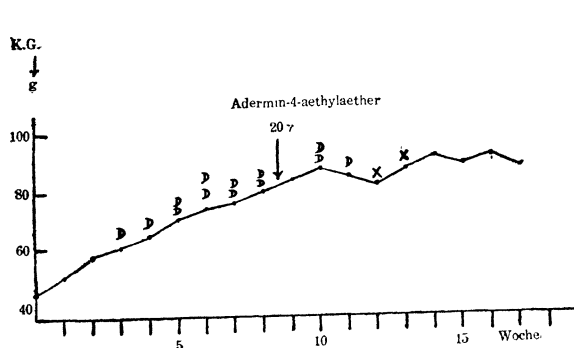
aether-hydrochlorid (je Tier und Tag) ergab sich nach 1,2 Wochen eine auffallende Besserung und waren nach 5 Wochen die Tiere völlig erholt. Vom synthetisch gewonnenen Aderminhydrochlorid war 10 γ je Tier und Tag genug für Erzielung der vollständigen Heilung⁽⁵⁾. (Auch hat das Praeparat von Firma Takeda fast gleiche Wirksamkeit.)



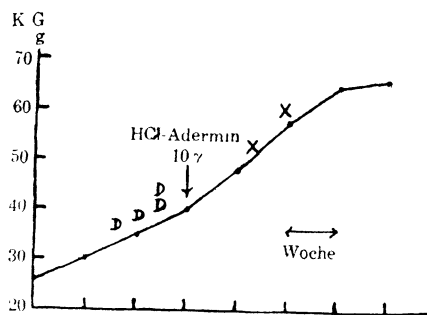
Ratte Nr. 1.



Ratte Nr. 1.

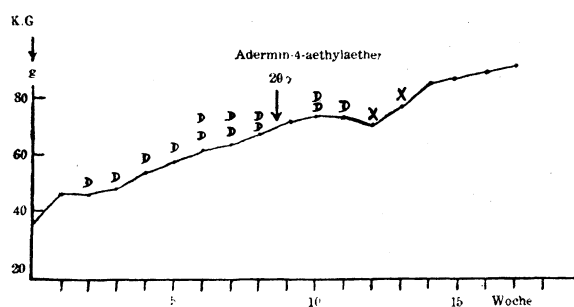


Ratte Nr. 2.

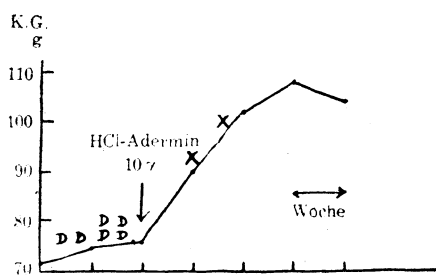


Ratte Nr. 2.

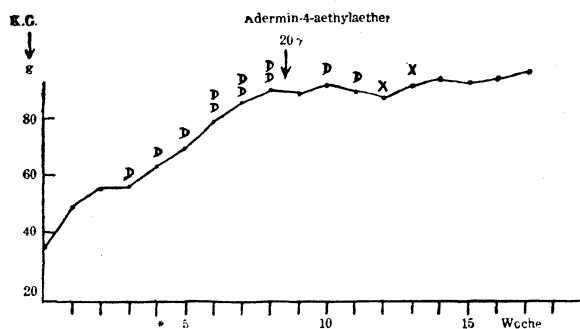
(5) Makino, *Nippon Seikag. Kh.*, Bd. 15, Nr. 4 (1940).



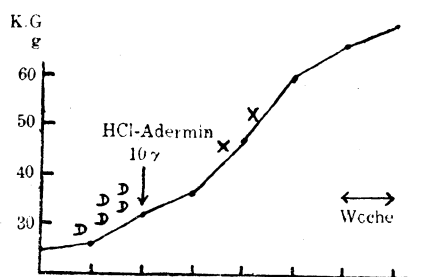
Ratte Nr. 3.



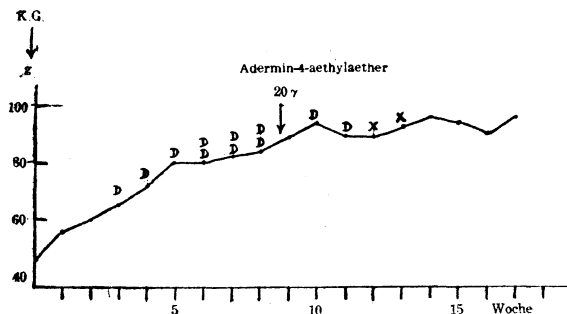
Ratte Nr. 3.



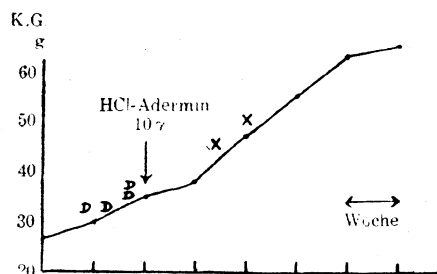
Ratte Nr. 4.



Ratte Nr. 4.



Ratte Nr. 5.



Ratte Nr. 5.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung vom Stipendium der Südmandschurei-Eisenbahngesellschaft und vom Nippon Gakujutsu Shinkokai durchgeführt. (Leiter: K. Makino).

Aus der biochemischen Abteilung des Dairen-Hospitals, Dairen Vorstand Dr. K. Makino.

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. III. Die Adsorption von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexan durch die Nickel-Molybdän-Katalysatoren.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 25. Dezember 1943.)

Einleitung. Die katalytische Wirkung ist bei den festen Katalysatoren zunächst als die Adsorptionserscheinung des Reaktionspartners an die Katalysator-oberfläche anzusehen. Deshalb ist die Adsorptionserscheinung als die erste Stufe der katalytischen Reaktion von grosser Bedeutung. Von Taylor⁽¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass zwei Arten von Adsorptionen, d.h. die Van der Waals- und die aktivierte Adsorption vorhanden sind, wenn ein gasförmiger Körper von einem festen adsorbiert wird. Die erstere beruht in der Hauptsache auf der Van der Waals'schen Kraft, die letztere auf chemischer Valenzkraft. Da das zu adsorbierende Molekül bei aktivierter Adsorption in seiner inneren Energie grosse Veränderung erfährt, ist leicht anzunehmen, dass die katalytische Wirkung eines festen Körpers auf die Gasreaktion in enger Beziehung zu aktivierter Adsorption des sich an der Reaktion beteiligenden Gases für einen festen Körper steht.

Beispielsweise versuchte Griffith⁽²⁾, bei der Hydrierung des Äthylens an verschiedenen Metallen und Metalloxydkatalysatoren die Adsorptionsisobare zu finden und dann aus den Verhältnissen aktivierter Adsorption die Aktivität des Katalysators vorauszusagen. Von Garner und Kingman⁽³⁾ wurde beobachtet, dass die Zinkoxyd-Chromoxydkatalysatoren für die Synthese von Methylalkohol in höherem Masse als beim Zinkoxyd allein das Kohlenmonoxyd bzw. den Wasserstoff adsorbieren. Taylor und Dew⁽⁴⁾ bestätigten, dass der grösste, die Adsorptionswärme für den Wasserstoff aufweisende Katalysator unter verschiedenen Katalysatoren für die Synthese von Ammoniak die stärkste Aktivität besitzt. Weiterhin fanden Griffith und Hill⁽⁵⁾, dass das Hinzufügen vom Promotor Kieselerde zum Molybdänoxydkatalysator für Hydrierung zum starken Wachsen der Adsorptionsmenge von Wasserstoff führt. Aber solch eine Parallelbeziehung tritt in gewissem Fallen nicht ganz in Erscheinung. Taylor⁽⁶⁾ erklärte, dass dies auf den binären Eigenschaften der Katalysatoren beruht, d.h. dass die Van der Waals-Adsorption des Gases bei tieferen Temperaturen keine Anordnung und Aktivität des Adsorptionsmoleküls verändert, und nur die aktivierte Adsorption, welche bei höheren Temperaturen eintritt, die Aktivität und katalytische Wirkung des Adsorptionsgases verursacht, und behauptete, dass eine ganz enge Beziehung zwischen der Adsorptions-

(1) H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**(1931), 578.

(2) R. H. Griffith, "Contact Catalysis", 186; *Nature*, **129**(1932), 834.

(3) F. H. Garner und F. E. T. Kingman, *Trans. Faraday Soc.*, **27**(1931), 322.

(4) H. S. Taylor und W. A. Dew, *J. Phys. Chem.*, **31**(1927), 277.

(5) R. H. Griffith und S. H. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, **A148**(1935), 194.

(6) H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 2325.

menge nahe bei den Temperaturen, bei denen die katalytische Reaktion eintritt, bestimmt wird. Aber es ist in der Tat nicht so einfach, weil viele Fälle, bei denen keine Beziehung zwischen der Adsorption und der Katalysatoraktivität gefunden werden kann, vorliegen. Von Hoskins und Bray⁽⁷⁾ wurden zum Vergleich die katalytische Oxydationsfähigkeit des Kohlenmonoxyds mit Kupferoxyd, Manganoxyd und Mischkatalysator aus beiden Oxyden und die Adsorptionsmenge von Kohlenmonoxyd, Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid im einzelnen bestimmt, wobei jedoch keine Parallelbeziehung zwischen Adsorptions- und Katalysatorfähigkeiten gefunden wurde. Ausserdem sind ähnliche Mitteilungen von Munro und McCubbin⁽⁸⁾ u.a. zu nennen.

Betrachtet man nun die hydrierende Reaktion, ist zunächst anzunehmen, dass der Katalysator, der bei der Reaktionstemperatur den Wasserstoff schnell aktivierend adsorbiert, in seiner Aktivität gross ist. Wie daraus erhellt, dass die aktivierte Adsorption der Reaktionsprodukte bei der Zersetzung des Alkohols, d.h. des Wassers oder des Wasserstoffes die Reaktion orientiert, handelt es sich auch um die aktivierte Adsorption der Reaktionsprodukte⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. Ausser auf den Wasserstoff ist z.B. bei der Hydrierung von Benzol auf die aktivierte Adsorption des Benzols sowie auf die des Reaktionsproduktes Cyclohexan und seine Desorptionsgeschwindigkeit u.s.w. Rücksicht zu nehmen. Also ist es notwendig, den Adsorptionsversuch an allen Reaktionspartnern und Reaktionsprodukten vorzunehmen. Cassel⁽¹¹⁾ teilte mit, dass eine beschleunigende Wirkung in Erscheinung tritt, wenn der Hauptbestandteil des Katalysators einen Reaktionspartner und ein anderer Bestandteil einen anderen Reaktionspartner adsorbiert.

Wie aus vorigem Bericht⁽¹²⁾ zu ersehen ist, stellt der Verfasser fest, dass Molybdän für Nickelkatalysator ein wirksamer Promotor ist. In vorliegendem Bericht soll über die Messergebnisse an der Adsorptionsmenge von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexan mit obengenannten Mischkatalysatoren im Temperaturgebiet von 0–300°C unter 1 at. berichtet werden.

Versuchsausführung und -ergebnisse.

(1) **Versuchseinrichtung.** Alle Einrichtungen, welche bisher für die Adsorptionsmessung des Gases unter konstantem Druck benutzt wurden, zeigen keinen grossen Unterschied. Die Teile der Einrichtung, bei denen ein konstanter Druck zu halten ist, sind zweifellos am wichtigsten. Im Schrifttum sind solche Apparate für diese Teile angegeben, wie z.B. der von Beebe u.a.⁽¹³⁾ benutzte Apparat, bei dem ein Relais zur Ergänzung des Wasserstoffes an eine elektrolytische Zelle anschliesst, wie der von Taylor⁽¹⁴⁾ angewandte von ähnlicher Bauart und der Coffin'sche Apparat⁽¹⁵⁾, der

(7) W. H. Hoskins und W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**(1926), 1454.

(8) L. A. Munro und J. W. McCubbin, *Trans. Roy. Soc. Can.*, **III 28**(1934), 29.

(9) H. S. Taylor und D. V. Sickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932), 602.

(10) H. S. Taylor und A. J. Gould, *ibid.*, **56**(1934), 1685.

(11) H. Cassel, *Naturwissenschaften*, **14**(1926), 103.

(12) S. Tanida, dieses Bulletin, **18**(1943), 30.

(13) R. A. Beebe und E. L. Wildner, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**(1934), 642.

(14) H. S. Taylor und C. O. Strother, *ibid.*, **56**(1934), 586.

(15) C. C. Coffin, *ibid.*, **55**(1933), 3646.

von Morita⁽¹⁶⁾ Verwendung fand. Um die Auf- und Abverschiebung des Quecksilberreservoirs, welche die Arbeitsweise kompliziert macht und die Hauptsache der Fehler bildet, zu vermeiden, wurde die Vorrichtung, welche im Bild wiedergegeben ist, erfunden, hergestellt und angewandt. Einen Überblick über den Hauptteil dieser Vorrichtung ergibt das Bild, A bedeutet einen Behälter für Katalysator aus Pyrex-Glas, der mittels Elektroofen oder Thermostat in einer bestimmten Temperatur gehalten wird, um dann die Adsorptionsmenge zu bestimmen. Das Quecksilbermanometer M bildet mit dem Elektromagnet E einen Stromkreis, welcher mit sinkendem Druck in A ausgeschaltet wird, so dass der Hahn C aufgedreht und dann das Quecksilber in L ergänzt wird. B stellt eine Bürette für Gas dar, die 100 ccm Probegas auffangen kann. Zur Vermeidung der sprunghaften Temperaturänderung wurde sie mit dem Wassermantel versehen. Alle für Vakuum geeigneten Hähne fanden Anwendung, und zwar ist ein wichtiger Punkt ein Quecksilberverschluss zur Verhütung der Ausströmung. Zur Überwachung vom Vakuumgrad der Vorrichtung dienten die Geisler-Röhre G und das MacLeod-Manometer D. T ist eine Kondensationsröhre, welche mit flüssiger Luft oder Kohlensäure-Eis abgekühlt wird. F bezeichnet Quecksilberpumpe, P Phosphorpentoxydröhre.

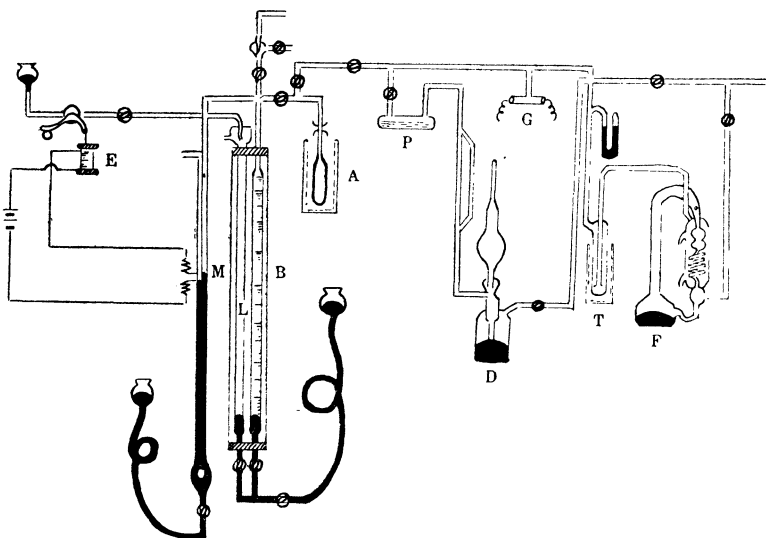


Abb. 1. Versuchssapparat unter konstantem Druck.

(2) **Arbeitsweise.** Die vorliegende Arbeit erhellt die Bestimmung der Adsorptionsmenge unter 1 at. Der Behälter für den Reaktionskatalysator A wurde mit Vakuumpumpe und Quecksilberpumpe entgast, bis der Vakuumgrad im Behälter A im elektrischen Entladungszustand der Geisler-Röhre etwa 10^{-3} mm Hg erreichte, dann wurde die Desorptionsarbeit 2 Stunden lang bei 300°C durchgeführt. Alsdann wurde die Adsorptionsmenge direkt und zeitlich bestimmt, indem A auf der Messtemperatur gehalten, die Gase für Adsorption eingeführt und das Quecksilber mit Hilfe von Elektromagnet E ergänzt wurde, um einen bestimmten Druck zu halten.

Um die Adsorption von Benzol oder Cyclohexan klar zu machen, wurde die Adsorptionsbestimmung ausgeführt, indem der bei 20°C mit Benzol oder Cyclohexan gesättigte Stickstoff auf den Katalysator aufgeführt wurde. Unter der Annahme, dass die Adsorptionsmenge des mit Benzol oder Cyclohexan gesättigten Stickstoffes die Summe der Adsorptionsmenge des Stickstoffes mit Benzol oder Cyclohexan darstellt, wurde der Rest nach dem Abzug der beim Stickstoff allein bestimmten Adsorptions-

(16) T. Morita, *J. Chem. Soc. Japan*, **56**(1935), 325.

menge als Adsorptionsmenge von Benzol oder Cyclohexan angesehen. Streng genommen ist dies ja unrichtig. Die Adsorptionsmenge vom Gemisch des Stickstoffes mit Benzol oder Cyclohexan stellt, genau gesagt, keine Summe der Adsorptionsmenge bei der einzelnen Adsorption dar. Da sich der partielle Druck von Benzol oder Cyclohexan im Stickstoff im Verlauf vom Adsorptionsversuch mit seiner Adsorption vermindert, kann er nicht immer konstant sein. Im allgemeinen ist die Adsorptionsmenge des Mischgases kleiner als die Summe der Adsorptionsmenge des einzelnen Gases, weil alle Gase in Form vom Mischgas ihre Adsorption gegenseitig verhindern⁽¹⁷⁾. Wenn ein Gas aber fast nicht adsorbiert wird, ist die Adsorptionsmenge vom Gemisch dieses Gases mit einem anderen Dampf ungefähr gleich der Adsorptionsmenge dieses Dampfes allein, d.h. das Vorhandensein des an Adsorptionsmenge armen Gases pflegt keine grosse Rolle zu spielen. Bei der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch abgesehen davon durchgeführt, um das Dasein von aktivierter Adsorption festzustellen.

(3) **Versuchsprobe.** *Wasserstoff:* Der Elektrolytwasserstoff wurde durch die Alkalilösung der Pyrogallols, die Platin-Asbestöfen, das Kalziumchlorid und das Phosphorpentoxyd raffiniert. *Stickstoff:* Handelsstickstoff in der Bombe wurde durch die Alkalilösung des Pyrogallols, erhitztes Reduktionskupfer, das Kalziumchlorid und das Phosphorpentoxyd raffiniert. *Benzol und Cyclohexan:* Benzol wurde auf dem gleichen Wege wie bei vorigem Bericht raffiniert. Reines Handelscyclohexan wurde in Eis abgekühlt und dann nach fraktionierter Kristallisation raffiniert. Das spezifische Gewicht von raffiniertem Cyclohexan betrug $d_4^{20}=0.7791$, der Brechungsindex $n_D^{20}=1.4268$.

Das so raffinierte Benzol und Cyclohexan wurde in die Wasserflasche eingeführt, in den Thermostat von 20°C gebracht und gewandt, indem der eingeleitete Stickstoff mit ihm gesättigt wurde.

Der Katalysator wurde auf gleiche Weise wie im vorigen Bericht hergestellt. Die Reduktion des Katalysators wurde mit Wasserstoff bei 450°C einige dreissig Stunden lang durchgeführt. Die Beendigung der Reduktion konnte man dadurch feststellen, dass man das Wasser im Abgas in die Phosphorpentoxydröhre absorbieren lässt und es wiegt.

(4) Versuchsergebnisse.

(a) Wasserstoff.

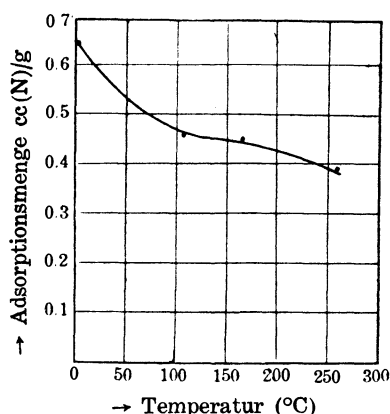


Abb. 2. Ni-H₂ Adsorptionsisobare.

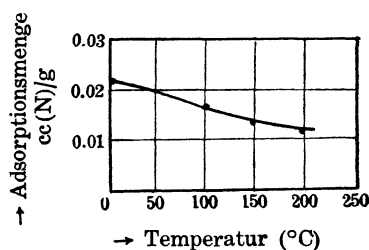


Abb. 3. (Mo-Oxyd)-H₂ Adsorptionsisobare.

(17) L. B. Richardson und J. C. Woodhouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**(1923), 2647.

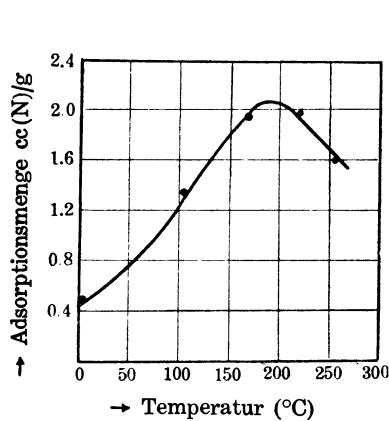


Abb. 4. (Ni-Mo(10))-H₂
Adsorptionsisobare.

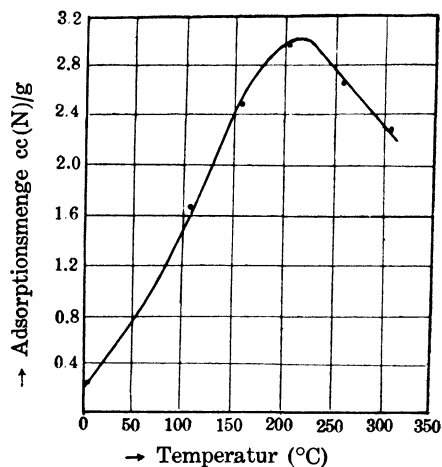


Abb. 5. (Ni-Mo(15))-H₂
Adsorptionsisobare.

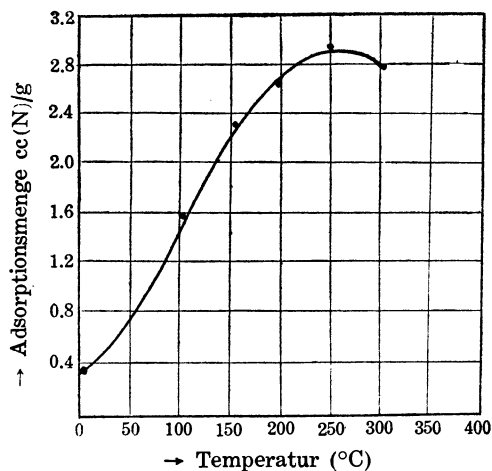


Abb. 6. (Ni-Mo(20))-H₂ Adsorptionsisobare.

(b) Stickstoff und Benzol.

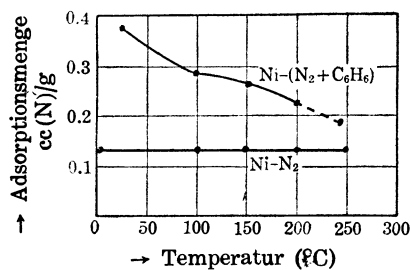


Abb. 7. Ni-(N₂+C₆H₆) }
Ni-N₂ }
Adsorptionsisobaren.

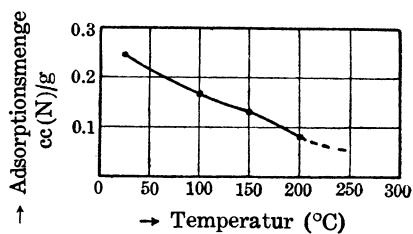


Abb. 8. Ni-C₆H₆ Adsorptionsisobare.

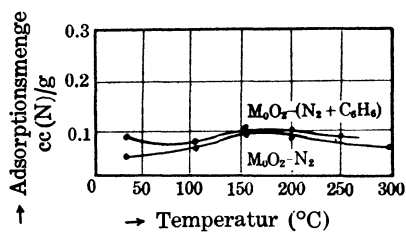


Abb. 9. $(\text{Mo-Oxyd})-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6)$
 $(\text{Mo-Oxyd})-\text{N}_2$
 Adsorptionsisobaren.

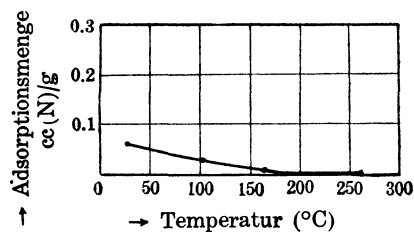


Abb. 10. $(\text{Mo-Oxyd})-\text{C}_6\text{H}_6$
 Adsorptionsisobare.

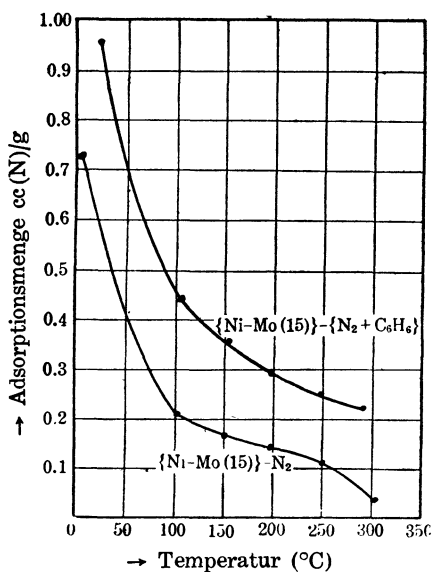


Abb. 11. $\{\text{Ni-Mo (15)}\}-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6)$
 $\{\text{Ni-Mo (15)}\}-\text{N}_2$
 Adsorptionsisobaren.

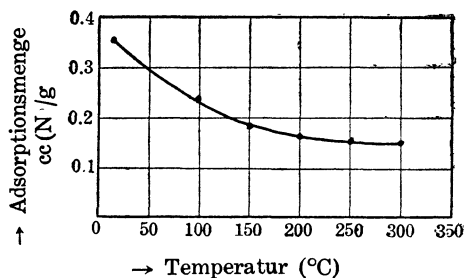


Abb. 12. $\{\text{Ni-Mo (15)}\}-\text{C}_6\text{H}_6$
 Adsorptionsisobare.

(c) Stickstoff und Cyclohexan.

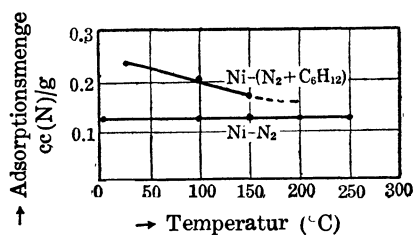


Abb. 13. $\text{Ni}-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12})$
 $\text{Ni}-\text{N}_2$
 Adsorptionsisobaren.

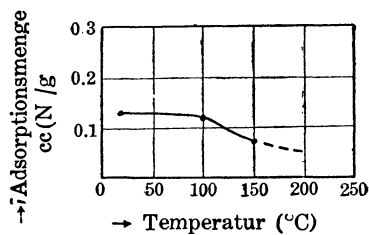


Abb. 14. $\text{Ni}-\text{C}_6\text{H}_{12}$
 Adsorptionsisobare.

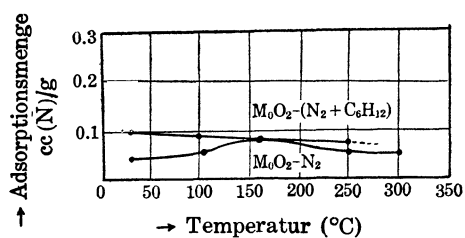


Abb. 15. $\left. \begin{array}{l} (\text{Mo-Oxyd})-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}) \\ (\text{Mo-Oxyd})-\text{N}_2 \end{array} \right\}$
Adsorptionsisobaren.

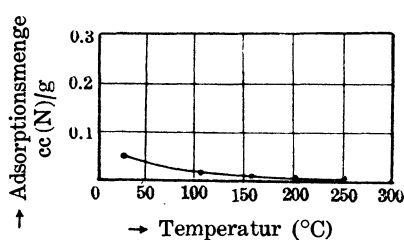


Abb. 16. $(\text{Mo-Oxyd})-\text{C}_6\text{H}_{12}$
Adsorptionsisobare.

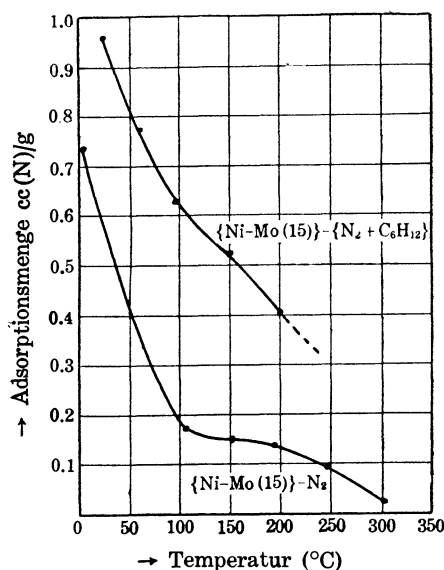


Abb. 17. $\left. \begin{array}{l} \{ \text{Ni-Mo(15)} \}-(\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}) \\ \{ \text{Ni-Mo(15)} \}-\text{N}_2 \end{array} \right\}$
Adsorptionsisobaren.

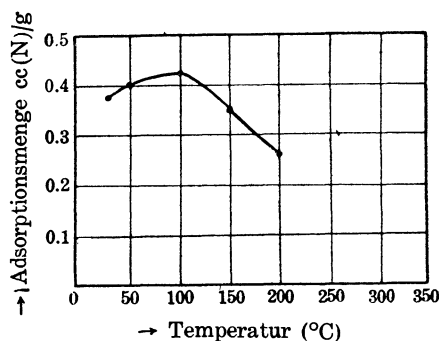


Abb. 18. $\{ \text{Ni-Mo(15)} \}-\text{C}_6\text{H}_{12}$
Adsorptionsisobare.

Betrachtung der Versuchsergebnisse.

(1) Seitdem Benton⁽¹⁸⁾ erst nach dem Adsorptionsversuch des Wasserstoffes mit Nickel in tieferen Temperaturen gefunden hat, dass zwei Arten Adsorptionen vorhanden sind, wurde die Adsorptionsmenge des Wasserstoffes mit Nickel hauptsächlich in tieferen Temperaturen von vielen Forschern bestimmt. Aber die Bestimmung der Adsorptionsmenge in höheren Temperaturen als in der Zimmertemperatur wurde verhältnismässig wenig durchgeführt⁽¹⁹⁾⁻⁽²³⁾. Nach diesen Versuchsergebnissen ist aktivierte Adsorption in tieferen Temperaturen vorhanden, aber weniger

(18) A. F. Benton, *Trans. Faraday Soc.*, **28**(1932), 202.

(19) H. S. Taylor und R. M. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(1921), 1273.

(20) E. B. Maxted und N. Hassid, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 3313.

(21) A. F. Benton und T. A. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 2325.

(22) E. G. Insley, *J. Phys. Chem.*, **39**(1935), 623.

(23) P. H. Emmett und R. W. Harkness, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(1935), 1631.

als bei der Zimmertemperatur bemerkbar. Bei der vorliegenden Arbeit war auch die aktivierte Adsorption bei Zimmertemperatur und sonst nicht zu bemerken.

(2) Nach den Messergebnissen der Adsorptionsmengen von Wasserstoff mit Molybdänoxid tritt nur eine geringe Menge Van der Waals-Adsorption in Erscheinung.

(3) Nickel-Molybdänkatalysatoren weisen mit Wasserstoff die stark aktivierte Adsorption auf. Bezüglich des Einflusses von Zusatz des Molybdäns zu Nickel ist die Adsorptionsmenge am grössten, wenn 15 Atome Molybdän zu 100 Atomen Nickel hinzugefügt werden. In diesem Falle ist die Adsorptionsmenge des Wasserstoffes in der Nähe der Reaktionstemperatur der Hydrierung von 200°C ebenfalls am grössten. Diese Tatsache steht mit der hydrierenden Fähigkeit der Mischkatalysatoren, welche im vorigen Bericht aufgestellt wurde, in Parallelbeziehung. Es wurde festgestellt, dass sich die Temperatur, bei der die grösste Adsorptionsmenge mit steigendem Zusatz von Molybdän zu Nickel eintritt, nach der höheren Temperatur verschiebt. Im vorigen Bericht⁽²⁴⁾ teilte der Verfasser mit, dass die feste Lösung beim Zusatz des Promotors Molybdän zum Nickelkatalysator gebildet wird. Diese Tatsache gehört nach des Verfassers Meinung zur Ursache, dass diese Mischkatalysatoren eine starke Adsorptionsmenge des Wasserstoffes zeigen.

Tabelle 1. Adsorptionsmenge des Wasserstoffes mit Nickel-Molybdän Kontakte.

Mo Atome/100 Ni Atome	0	10	15	20
Hydrierungsaktivität (%)	10.2	95.2	97.1	96.7
Maximale Adsorptionsmenge ccm/g	—	2.06	3.04	2.94
Adsorptionstemperatur (°C)	—	185	210	245

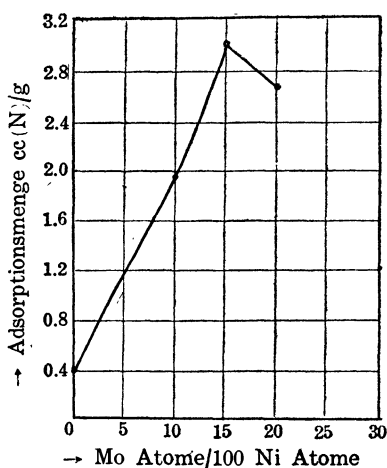


Abb. 19. Beziehung zwischen die Adsorptionsmenge des Wasserstoffes und die Zusatzmenge des Molybdäns auf den Nickelkatalysator. (200°C).

(24) S. Tanida, dieses Bulletin, 18(1943), 36.

(4) Untersuchungen über die Adsorption des Stickstoffes mit Nickel gibt es wenige. An hauptsächlichsten Arbeiten sind die Arbeiten von Schmidt⁽²⁵⁾, Taylor und Burns⁽²⁶⁾, Gauger und Taylor⁽²⁷⁾ u.a. zu erwähnen. Sie teilen mit, dass nur Null oder eine sehr geringe Menge Adsorption bei höheren Temperaturen als bei Zimmertemperatur eintritt. Die vorliegende Arbeit führte ebenfalls aus, dass die Adsorptionsmenge dabei sehr niedrig ist.

(5) Bei der Adsorptionsbestimmung von Benzol und Cyclohexan mit Nickel war die aktivierte Adsorption nicht zu bemerken. Man erkannte, dass die Dehydrierungszerersetzung von Benzol teilweise bei 250°C und die von Cyclohexan bei 200°C beginnt.

(6) Die Adsorption des Stickstoffes mit Nickel-Molybdänekatalysatoren ist weit erheblicher als bei Nickel allein. Insbesondere geht die Adsorptionsmenge bei 100°C sprunghaft abwärts. Also wäre es nicht geeignet, zur Adsorptionsbestimmung von Benzol und Cyclohexan mit diesen Nickelkatalysatoren den Stickstoff zu verwenden. Aber der vorliegende Versuch wurde abgesehen davon durchgeführt, denn er bezweckt festzustellen, ob die aktivierte Adsorption vorhanden ist oder nicht.

(7) Beim Nickel-Molybdänekatalysator war die aktivierte Adsorption für Benzol unbemerkbar, aber für Cyclohexan war der Höchstwert der Adsorptionsmenge im Temperaturgebiet der Zimmertemperatur bis 100°C vorhanden. Und es ergab sich, dass der Nickel-Molybdänekatalysator gegenüber Nickel allein die Adsorptionsmenge von Benzol und Cyclohexan vermehrt, die unterdrückende Fähigkeit der Dehydrierungszerersetzung von Benzol und Cyclohexan besitzt und die Temperatur der Dehydrierungszerersetzung um fast 50°C erhöht. Die grösste hydrierende Fähigkeit des Nickel-Molybdänekatalysators bei der hydrierenden Reaktion von Benzol dürfte auch durch diese Tatsache veranlasst werden.

Tabelle 2. Zersetzungstemperatur von Benzol und Cyclohexan.

Katalysator	Gas	Zersetzungstemperatur
Ni	C ₆ H ₆	ca. 250°C
Ni-Mo (15)	C ₆ H ₆	> 300°C
Ni	C ₆ H ₁₂	ca. 200°C
Ni-Mo (15)	C ₆ H ₁₂	ca. 250°C

Über die Versuchsergebnisse an der vorliegenden Arbeit wird zusammenfassend berichtet wie folgt: Bei der Hydrierung von Benzol erfährt der Katalysator durch den Zusatz von Molybdän zum Nickelkatalysator in seinem Aufbau Veränderung und in seinem Kristallgitter Verzug, sodass eine grössere Anzahl von aktiven Zentren oder eine Oberfläche ganz verschiedener Arten sich neu bilden und die Adsorptionsmenge von den Reaktionspartnern Wasserstoff und Benzol, sowie von den Reaktionsprodukten Cyclohexan wächst. Besonders beim Wasserstoff tritt stark

(25) O. Schmidt, *Z. physik. Chem.*, **133**(1928), 263.

(26) H. S. Taylor und R. M. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**(1921), 1273.

(27) A. W. Gauger und H. S. Taylor, *ibid.*, **45**(1923), 920.

aktivierte Adsorption in der Nähe der Reaktionstemperatur auf. Andererseits wirkt die Zugabe von Molybdän zum Nickelkatalysator hemmend auf die Dehydrierungszerersetzung von Benzol und Cyclohexan, sodass die hydrierende Reaktion einwandfrei vor sich geht.

Herrn Dr.-Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts, sei an dieser Stelle für die Unterstützung und den Ansporn, sowie die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Arbeit bestens gedankt. Herr Y. Matsuda unterstützte mich in dankenswerter Weise durch seine Mitarbeit bei der Herstellung der Versuchsapparate.

*Laboratorium der Shôwa-Stahlwerke A. G. Anzan,
Abteilung für Physik und organische Chemie.*

Studies on the Equilibrium between Dilute Solution and Solute Vapour. III. Calculation of the Evaporation and Dissolution Velocity.

By Ituro UHARA.

(Received November 8, 1943.)

Part IV. Application of Absolute Rate Method to Evaporation and Dissolution of Solute.

(15) *Nature of A.* Condensation coefficient (α) of iodine on various solvents (L) is expressed as follows:⁽¹⁾

$$\alpha = \text{constant} \times e^{\frac{A}{RT}} \equiv D e^{\frac{A}{RT}} \quad (14)$$

It is most noticeable that the heat of activation(-A) of dissolution of gaseous molecule is negative. In Eyring and Polanyi's method for calculating reaction velocity, the state of maximum energy is assumed as the transition state. This has already met difficulties in some reactions of nitric oxide and in the catalytic hydrogenation of crotonic and maleic acid (on platinum)⁽²⁾ and ethylene (on nickel)⁽³⁾ which give maximum velocities at certain temperatures showing the existence of the negative heat of activation at higher temperature. Accordingly the energy of the transition state is lower than that of the initial state and this is attributed to the high heat of adsorption of reactants. Remarkably negative values of the heat of activation obtained in our case for the dissolution of vapour in L, together with the facts above, show the assumption that energy is maximum at the transition state has no general validity. Since, in general, the state of maximum free energy (G) must be taken instead of maximum energy as the transition state, these failures are not necessarily strange. Thermodynamical data of various states, e.g., for iodine-toluene system are given in Table 1, which ascertain the conclusion stated above.

Table 1. (at 25°)

	H	TS	G = H - TS (kcal./mol.)
Gas	0	0	0
The Transition State	- 4.5	-21.3*	+16.8
Solution	- 9.3	- 3.1**	- 6.2

* Calculated by introducing observed value of D in the formula,

$$e^{AS^*R} = \frac{Dh}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (\text{obtained from (16 ab)}).$$

** Calculated from solubility data.

(1) I. Uhara, this Bulletin, **18**(1943), 412, 429.

(2) Maxted and Moon, *J. Chem. Soc.* (1935) 1190.

(3) Rideal, *ibid.*, (1922) 309; Zur Strassen, *Z. physik. Chem.*, **169**(1934) 81.

From this point of view, the Horiuti's method⁽⁴⁾ is superior to those of Eyring etc. in principle, in which a surface is constructed in the configuration space so that the number of representative points passing through it may be minimized and this is taken as the critical (transition)

surface. As the dissolution velocity is expressed by $c_g \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-H^*/RT}$,

we obtain by comparing with (14) and (16a) approximately $-H^*=A$. (c_g =concentration of gas, ΔS^* and H^* =entropy and heat content of the transition state taking those of gas as the standard). a is smaller than the accommodation coefficient (which is >0.01 , usually >0.1 , though they have been given for light molecules) owing to the circumstance that S molecule must lose the adsorption energy and further more creep into L to dissolve. The following transition state may be supposed on the basis of values of A obtained experimentally.

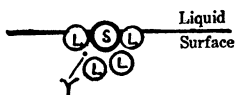


Fig. 1. The Transition State (See § 16.)

(i) If the transition state is as shown in Fig. 1, A may be $1/2-2/3$ of W , and $A/W=0.50-0.67$. (W is the heat of solution of S vapour).

(ia) If S exists at Y, a point on the cage surrounding S, in Fig. 1 in the transition state, $W=(W-5/6 W)-E_{\text{dif}}$, in which factor $5/6$ was taken arbitrarily. Eyring, considering diffusion as evaporation in one degree of freedom, put E_{dif} =the heat of activation of diffusion $=1/3$ (inner heat of evaporation of L, or $W_L - RT$). $\therefore A=(W-5/6 W)-1/3(W_L - RT)$. This, however, gives too high values of A as shown in Table 2.

(iib) It may be rational to take the quantity $(W - RT)$ which depends both on S and L instead of $W_L - RT$; we have then $A=(2/3-1/2)W - RT/3$ and $A/W=0.65-0.5$.

Table 2. S = I₂. (at 25°)

L	A/W		D	β_1
	Observed	Calculated by (ia)		
H ₂ O	0.68	0.66-0.49	4.9×10^{-9}	42
C ₂ H ₅ OH	0.54	0.76-0.59	2.5×10^{-9}	65
CH ₃ OH	0.62	0.78-0.61	5.3×10^{-10}	94
C ₅ H ₁₁ OH			7.4×10^{-9}	
C ₆ H ₅ CH ₃	0.48	0.77-0.61	3.7×10^{-7}	0.15
			(calc. 0.85×10^{-7})	0.06)
C ₆ H ₆	} Assumed 0.6-0.5		$2.5 \times 10^{-8}-1.4 \times 10^{-7}$	0.69
			(calc. 0.96×10^{-7})	0.64-0.12)
CS ₂			$2.3 \times 10^{-8}-1.1 \times 10^{-7}$	0.12-0.26
			(calc. 1.3×10^{-7})	0.33-0.066)

(16) Calculation of D (or a). The following assumed conditions of the transition state are approximately the same for both cases, (i) and

(4) J. Horiuti, this Bulletin, **13**(1938) 210.

(5) Eyring, "The Theory of Rate Processes", (1941) 525.

(iib). In the case of dissolution of iodine molecule in normal L, it has no translational freedom except that of the direction of dissolution, and does not rotate. The change of inner molecular vibration (if exists) does not greatly affect the partition function. The dissolution velocity of vapour at the fresh L surface=

$$= c_g c_n \frac{kT}{h} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{R_S^*}{R_{Sg}} \cdot \frac{Q_L^*}{Q_L} e^{A/RT} \frac{\text{molecules}}{\text{sq. cm. sec.}} = c_g \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{A/RT}, \quad (16a)$$

and this is also expressible by

$$\frac{pN}{\sqrt{2\pi MRT}} \alpha = \frac{c_g kT}{\sqrt{2\pi mkT}} (D e^{A/RT}), \quad (16b)$$

where R_S^* , R_{Sg} = Partition functions for rotation of S in the transition state and in gas. $R_S^* = 1$, $R_{Sg} = 8\pi^2 IkT / \sigma' h^2 = 2.74 \times 10^3$, in which I = moment of inertia, and σ' = symmetry number.

Q_L^* , Q_L = Partition function of L at the transition state and in pure L.

Partition functions are assumed to be separable into the term depending only on S and that for L.

$$D = \frac{c_n}{\frac{2\pi mkT}{h^2} \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma' h^2}} \frac{Q_L^*}{Q_L}. \quad (16)$$

The number of position for dissolution of S per sq. cm. of the L surface, $c_n = 1.3 \times 10^{16} / V_L^{2/3}$, if it is assumed that L molecules are closest-packed and one molecule is surrounded by six molecules at the L surface and each of six gaps is common to three molecules (V_L is molecular volume of L). If the difference between S-L and L-L interaction is little (which can be estimated by comparing W and W_L , the heat of evaporation of L) and we can put $Q_L^* \simeq Q_L$, D of iodine in toluene becomes 0.85×10^{-7} . Since the error in α and consequently those in A and D are large in the case of non-polar L with high volatility, we assume $A = (0.6-0.5)W$, then D is obtained from A and observed value of α by (14) and is compared with the result of calculation by (16) in Table 2. Low values of D (far less than 10^{-7}) for aqueous and alcoholic solutions of iodine are attributed to the restriction of motion of L ($Q_L^*/Q_L < 1$) due to strong interaction between S and L.

(17) *Calculation of β_1 .* β_1 is the calculated probability of evaporation of S molecules in the solution when they come to the L surface with sufficient energy for evaporation, assuming that S molecules have the same velocity as the gas molecule in their free paths in the solution.⁽¹⁾ The formula of evaporation velocity of S from dilute solution can be derived from both absolute rate method and kinetic theory (§ 5), from which we obtain by equating,

$$c_n n_0 \frac{kT}{h} K^* e^{B/RT} = \beta_1 n_0 \sqrt{RT/2\pi M'} e^{-W/RT},$$

where K^* =ratio of the partition functions per unit area or volume of the transition state and initial state, without the exponential factor of zero-point energy difference, n_0 =the number of S molecules in the solution/c.c.

From the solubility formula, $\gamma = \frac{a}{\beta_1} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT}$ (1) and (14), it comes out that $\beta_1 \propto e^{A/RT}$, $A=W-B$ and $B=W-A$, indicating that the transition state is the same as in the case of dissolution.

$$\therefore \beta_1 = \sqrt{2\pi M'/RT} c_n \frac{kT}{h} K^* e^{A/RT} \quad (17a)$$

The molecular state in the solution is assumed as follows: Iodine molecules in the solution have three translational degrees of freedom and free volume v_f per c.c. solution. The partition function for vibration is put equal both in solution and transition state, then

$$\beta_1 = c_n \sqrt{2\pi M'/RT} \frac{kT}{h} \frac{e^{A/RT}}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} v_f} \frac{R_S^*}{R_{Sl}} \frac{Q_L^*}{Q_{Ll}} \quad (17)$$

where R_{Sl} =rotational partition function of S in the solution,
 Q_{Ll} =the partition function of L molecules surrounding S molecule in the solution. $R_S^*=1$.

It is assumed that $R_{Sl} \simeq R_{Sg}$, and $Q_L^* \simeq Q_{Ll}$, if L is normal. Though v_f for S differs from that for L, the latter is used for the following approximate calculation, as the molecular volume of iodine (51.3 c.c.), hence the molecular diameter does not differ largely from those of ordinary L and $W \simeq W_L$.

Table 3. v_f , free volume per c.c. L. at 25°. (6)

C_6H_6	$n-C_7H_{16}$	ether	CCl_4	CS_2	acetone	CH_3OH	Hg
3.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	6.8×10^{-3}	4.0×10^{-3}	8.3×10^{-3}	5.5×10^{-3}	6.9×10^{-4}	1.28×10^{-5}

Calculated values of D and β_1 (Table 2) coincide with observations within errors in data used, indicating that the postulated transition state is approximately correct one.

Large values of β_1 (large evaporation velocity for their high values of W) of iodine from aqueous and alcoholic solutions may be attributed to the following causes though the quantitative discussion is impossible: (a) v_f of these L is smaller than that for normal L (Table 3), and volume contraction on mixing is often observed when S-L interaction is strong, especially in the case of chemical combination; (b) $e^{A/RT}$ is larger if A/W is constant; (c) free rotation of iodine molecules in the solution is restricted (decrease of R_{Sl}) by the strong S-L interaction. On dissolving electrolytes which increase the internal pressure of L, β_1 may be increased by the same reason.

(6) Eyring, *J. Chem. Phys.* **6**(1938) 620, obtained from sound velocity or vapour pressure.

Table 4. $S = I_2$. (at 25°)

L	$\alpha \times 10^4$	$W \frac{\text{kcal.}}{\text{mol.}}$	Solubility (mol./l.)	β_1
H ₂ O	3.11	9.57	1.32×10^{-3}	42
MgSO ₄ aqueous solution (1 mol./l.)	1.8	10.4*	6.2×10^{-4}	190

* Calculated from solubility data obtained by the author.

By far too high value of β_1 is obtained if the pure vibrational partition function is taken in (17) in the place of translational one.

(18) *Nature of entropy term or entropy change (ΔS) on dissolution.* Ostwald's absorption coefficient γ can be expressed by either of following

$$\text{formulae,} \quad \gamma = e^{\Delta S/R} e^{W/RT}, \quad \gamma = \frac{\alpha}{\beta_1} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT} \quad (1)$$

hence $e^{\Delta S/R} = \frac{\alpha}{\beta_1} \sqrt{\frac{M'}{M}}$ or α/β_1 if no solvate is formed. We have then by (14), (16a) and (17),

$$e^{\Delta S/R} = \frac{R_{Sl}}{R_{Sg}} \frac{Q_{Ll}}{Q_L} v_f \quad (18),$$

though the assumptions concerning the transition state are unnecessary to derive (18).

Table 5. The observed entropy (ΔS) and the heat of solution at 25° .

S	L	$e^{\Delta S/R}$	$-\Delta S$	W
Hydroquinone	H ₂ O	9.0×10^{-7}	27.8	20.35
I ₂	C ₂ H ₅ OH	7.0×10^{-6}	23.6	13.18
I ₂	H ₂ O	7.8×10^{-6}	23.4	9.57
HgCl ₂	H ₂ O	2.3×10^{-5}	21.4	16.62
Naphthalene	C ₂ H ₅ OH	1.9×10^{-4}	17.2	12.40
H ₂ O	Benzene	4.0×10^{-4}	15.7	5.73
I ₂	Non-polar L	$(1-5) \times 10^{-3}$	14-10	9-10
Ordinary L	Ordinary L	$2 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}$	12-15	6-11
S ₈	Benzene	2.6×10^{-3}	12.0	15.2
CO ₂	CH ₃ OH	6.3×10^{-3}	10.2	3.7
CO ₂	Benzene	3.7×10^{-2}	6.5	2.5
N ₂	Benzene	0.43	1.7	-0.78
H ₂	CH ₃ OH	0.43	1.7	-1.01
He	Benzene	0.97	0.06	-2.26
H ₂	Benzene	1.40	-0.67	-1.71

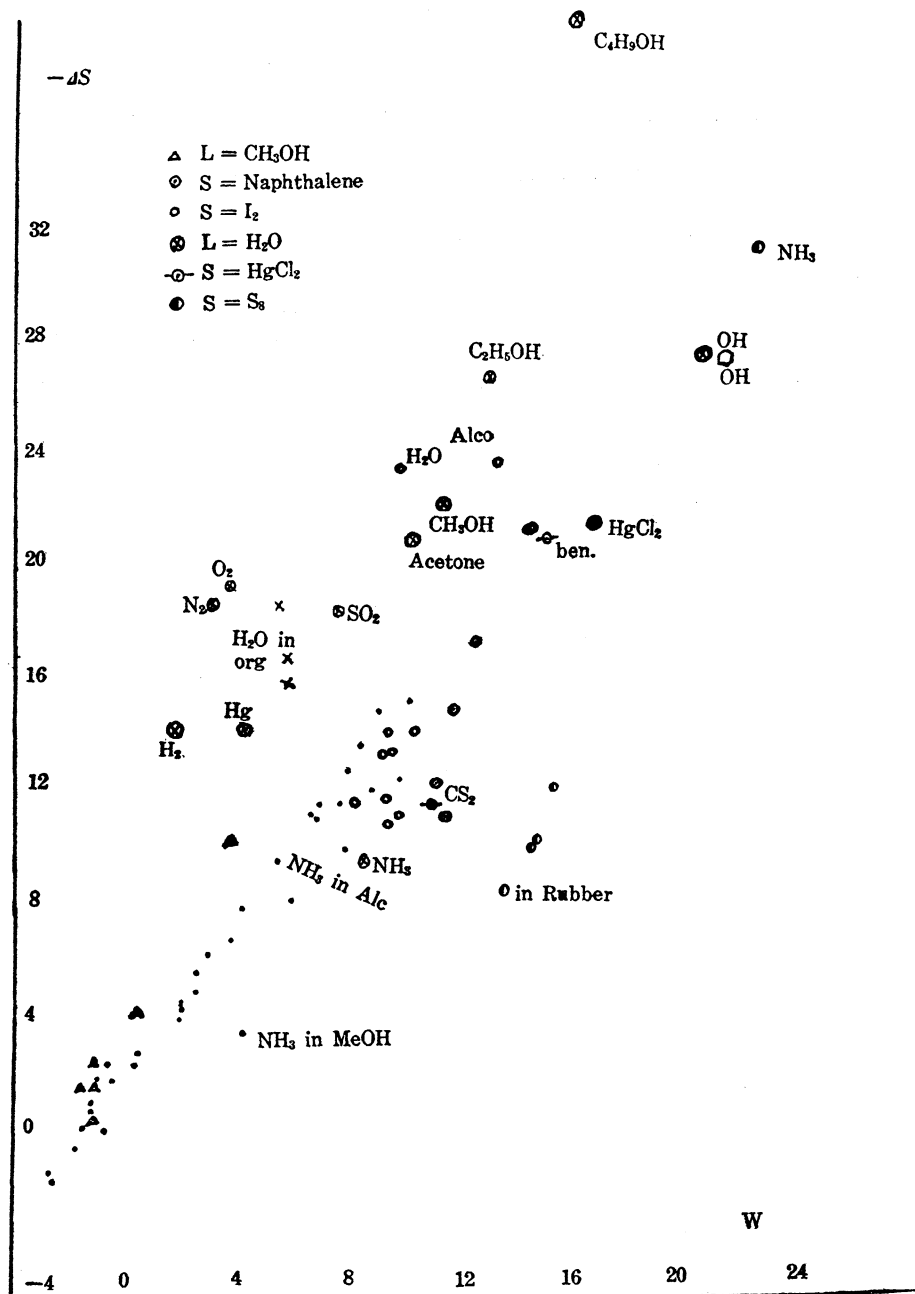


Fig. 2. Entropy and the Heat of Solution.

The relation between entropy term and W may be stated as follows:

(a) When W and consequently S-L interaction (compared with L-L interaction) are large, rotation of S molecule in the solution is hindered

($R_{sl} < R_{sg}$) especially in the case of chemical interaction and $Q_{Li} < Q_L$ and v_f is small, hence $\Delta S \ll 0$.

(b) In the normal case in which S-L and L-L interactions are of the same order of magnitude, $Q_{Li} \simeq Q_L$, and v_f does not differ largely from that of pure L (Table 3). R_{sl} approaches R_{sg} with diminishing S-L interaction, accordingly $e^{\Delta S/R} \simeq v_f \simeq 10^{-2} - 10^{-3}$.

(c) If the S-L interaction is weaker than L-L, W is small, sometimes negative in the case of light molecule with small Van der Waals constants, because $W - RT$ is the difference between the energy of cohesion of S-L and the energy of cavity formation in L for S molecule. v_f is relatively large partly because of small dimension of S molecule, $R_{sl} \simeq R_{sg}$, and L molecules increase freedom of motion owing to the decrease of L-L interaction by the intervention of S, hence $Q_{Li} > Q_L$, and $e^{\Delta S/R}$ becomes larger than those in (a) and (b).

Generally speaking, vapour or gas with large heat of solution (W) has less solubility than is expected from W only. The linear relations between W and ΔS were observed by Evans and Polanyi⁽⁷⁾ for one large molecule in various L, and by Bell⁽⁸⁾ for various light gases in one L (from solubility data by Horiuti⁽⁹⁾ and Lannung),⁽¹⁰⁾ and by Butler⁽¹¹⁾ for S of smaller or nearly same magnitude as that of L in normal L. The linear relation, however, holds only in a limited extent, as is apparent from Table 5 and Fig. 2, and for the general case in which various factors must be taken into account (dipole-interaction, hydrogen bonds, association, ratio of molecular dimension, molecular shape and surface adsorption etc.) nothing more than an approximate parallelism is observable.

(19) *The case of very weak S-L Interaction.* As an extreme case endothermic dissolution of gas ($W < 0$) is discussed. We obtain in an analogous manner as in § 5,

$$\gamma = \frac{\alpha'}{\beta} \sqrt{\frac{M'}{M}} e^{W/RT}, \quad e^{\Delta S/R} = \frac{\alpha'}{\beta} \sqrt{\frac{M'}{M}} \quad (19),$$

where, usually $M' = M$, α = condensation coefficient, α' = that of molecule with more energy than W in the direction normal to the L surface, hence $\alpha = \alpha' e^{W/RT}$.

In hydrogen-benzene system at 25°, $W = -1.71$ kcal./mol. and solubility increases with rising temperature. If the model (i) in § 15 is adopted, A/W is 1/2–2/3 and A is -0.86 – -1.14 kcal. In (18), $R_{sl} = R_{sg}$, v_f is put 2×10^{-2} , and from solubility data $e^{\Delta S/R} = 1.40$, then $Q_{Li} = Q_L \times 1.40 \div (2 \times 10^{-2})$. If it is assumed that hydrogen molecule is half immersed in L in the transition state and $Q_L^* = (70)^{1/2} Q_L$, the data in Table 6 are obtained from (16), (19) and (17).

(7) Evans and Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **32**(1936) 1333; **33**(1937) 166.

(8) Bell, *ibid.*, **33**(1937) 498.

(9) J. Horiuti, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **17**(1931) 125.

(10) Lannung, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1932) 68.

(11) Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **33**(1937) 171, 229.

Table 6. L = Benzene. (at 25°)

S	Assumed v_f	D	α	α'	β_1
H ₂	2×10^{-2}	0.16	$(4-2)10^{-2}$	0.7-0.4	4-2
H ₂	5×10^{-2}	0.10	$(2-1)10^{-2}$	0.4-0.2	2-1
He	5×10^{-2}	0.085	1×10^{-2}	0.5	0.2

We see that the elementary kinetic discussion that all molecules with sufficient energy can evaporate or dissolve is valid approximately only in the case of such a weak S-L interaction.

The author expresses his hearty thanks to Prof. J. Horiuti for his kind advices and useful suggestions.

Summary.

(1) The absolute rate method was applied to the dissolution and evaporation processes of the solute vapour in the solution.

(2) The energy of the transition state was estimated from the temperature coefficient of condensation coefficient (α) of iodine experimentally determined. The energy is not maximum at the transition state as is usually assumed in the transition state method.

(3) α , evaporation probability (β_1) and entropy of dissolution (ΔS) were calculated for simple cases by means of simple models of the transition state and solution. For complex cases only qualitative explanation is possible.

(4) α of very light gases may be of the order of 10^{-2} .

*Laboratory of Physical Chemistry, Imperial
University of Hokkaido.*

Acetonderivate der Monosaccharide. II. Diaceton- und Monoaceton-*d*-idose.

Von Koichi IWADARE.

(Eingegangen am 29. December 1943.)

In der letzten Mitteilung wurden die Acetonverbindungen der *d*-Gulose berichtet, die durch Reduktion von *d*-Gulonsäurelaktone dargestellt wurde. Da dieses Laktone durch Cyanhydrinsynthese aus *d*-Xylose hergestellt wurde, wurde dabei ein Gemisch von *d*-Idonsäurelaktone und *d*-Gulonsäurelaktone gebildet. Und *d*-Idose wurde daher durch Reduktion von *d*-Idonsäurelaktone⁽²⁾ erhalten, das aus dem Gemisch als Brucinsalz kristallinisch isoliert und wieder befreit wurde.

d-Idosesyrup wurde mit Aceton in Gegenwart von wenig Schwefelsäure geschüttelt. Die Lösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, dann filtriert und eingedampft. Der erhaltene Syrup wurde mit warmem Benzin erschöpfend extrahiert. Die durch Eindampfen der Benzinslösung erhaltene Syrup wurde mit Äther kristallisiert. Farblosen Platten, die bei 151–152.5° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ ($c=2.01$ in Aceton) zeigen. Diaceton-*d*-idose reduziert nicht die Fehling'sche Lösung. Sie wird mit Jod nach Willstätter-Schudel⁽³⁾ titriert, aber verbraucht kein Jod. Daher hat Diaceton-*d*-idose mit Sicherheit keine reduzierende Gruppe an 1-Stellung.

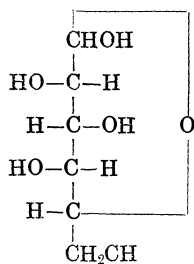
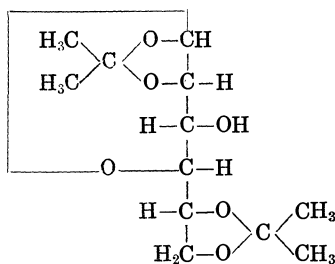
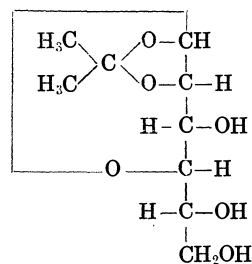
Diaceton-*d*-idose wurde mit 70% Essigsäure im Wasserbade bei 50° während zwei Stunden erwärmt, und die Acetonreste wurden partiell hydrolysiert. Die essigsäure Lösung wurde unter verminderten Druck bei 40° eingedampft und der zurückbleibende Syrup kristallisierte von selbst. Monoaceton-*d*-idose wurde aus Chloform umkristallisiert. Farblose Platten, die bei 81–82° schmelzen und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ ($c=1.33$ in Wasser) zeigen. Monoaceton-*d*-idose wurde mit Bleitetraacetat in Eisessiglösung oxydiert, und dabei wurde reichliche Menge Formaldehyd erhalten, das die Existenz der primären Alkoholgruppe beweist.

Diaceton-*d*-idose hat keine reduzierende Gruppe am C₁, und Monoaceton-*d*-idose, die durch partielle Hydrolyse der Diacetonverbindung dargestellt wird, hat die freie CHO-CH₂OH-Bindung am C₅-C₆. Daher ist es mit Sicherheit festgestellt, dass diese Acetonderivate 1,2,5,6-Diaceton-*d*-idofuranose und 1,2-Monoaceton-*d*-idofuranose sind.

(1) K. Iwadore, dies Bulletin, **18**(1943), 226.

(2) E. Fischer und I. W. Fay, *Ber.*, **28**(1895), 1975.

(3) In der Ausführungsform von Auerbach und Bodländer, *Z. angew. Chem.*, **36**(1923), 602.

*d*-IdopyranoseDiaceton-*d*-idofuranoseMonoaceton-*d*-idofuranose

Beschreibung der Versuche.

***d*-Idose.** Das Gemisch der *d*-gulonsauren und *d*-idonsauren Laktone wurde durch Cyanhydrinsynthese aus *d*-Xylose erhalten.⁽¹⁾ Und der Syrup (70g), aus dem das Lakton der *d*-Gulonsäure durch mehrwöchige Kristallisation möglichstvollständig abgetrennt worden war, wurde in 500 ccm Wasser gelöst, mit 180 g Brucin versetzt und die Mischung 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, und filtriert. Hierauf wurde im Vakuum eingedampft, gut getrocknet und mit Alkohol zum dünnen Syrup verflüssigt. Nach zweitägigen Stehen hatte sich eine reichliche Kristallmenge abgeschieden, die abgesaugt, mit heissem Alkohol gut gewaschen und aus Methanol umkristallisiert wurde. Erhalten wurden 56 g idonsaures Brucin, die bei 187.5–188° schmolzen. Zur Umwandlung in die Säure wurde das Brucinsalz (54 g) in heisser wässriger Lösung mit Bariumhydroxyd zerlegt und das ausgeschiedene Brucin nach dem Erkalten abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Dann wurde die Bariumverbindungen wieder im Wasser gelöst, durch Schwefelsäure das Metall genau ausgefällt, das Filtrat zum Syrup verdampft und 2 Stunden im Vakuum auf 90° erhitzt. Der verbleibende dicke Syrup des *d*-Idonsäurelaktons wog 11 g. Er wurde mit Natriumamalgam reduziert. Nach Abtrennung von *d*-Idonsäuresalz wurde *d*-Idose als Syrup (5 g) erhalten.

1,2,5,6-Diaceton-*d*-idofuranose. 5 g *d*-Idose wurden mit 300 ccm Aceton unter Zusatz von 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 5.5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus gerührt und wieder filtriert. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand wiederholt mit heissem Benzin extrahiert. Die Lösung wurde abdestilliert und der verbleibende Syrup aus Äther umkristallisiert. Farblose Platten. Smp. 151–152.5°. $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ ($c=2.01$) in Aceton. (Gefunden: C 55.73, H 7.85. Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6$: C 55.37, H 7.74%). Diaceton-*d*-idose reduziert nicht die Fehlingsche Lösung, aber reduziert sie stark nach der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Diacetonverbindung wird nicht mit Jod in Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat Pufferlösung oxydiert.

1,2-Monoaceton-*d*-idofuranose.⁽⁴⁾ Diaceton-*d*-idose (0.5 g) wurde in 1 ccm 70% Essigsäure gelöst und im Wasserbade bei 50° während zwei Stunden erwärmt. Danach wurde die essigsäure Lösung unter verminderten Druck bei 40° eingedampft und der zurückbleibende Syrup kristallisierte von selbst in farblosen Platten. Umkristallisiert aus Chloroform. Smp. 81–82°. $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ ($c=1.33$) im Wasser. (Gefunden: C 49.47, H 7.05. Berechnet für $C_9H_{16}O_6$: C 49.09, H 7.27).

Monoaceton-*d*-idose (0.1 g) wurde mit 10 ccm 0.09N Bleitetraacetat-Eisessig Lösung versetzt und auf dem Wasserbade bei 60° während einer Stunde erwärmt. Danach wurde das Gemisch unter vermindertem Druck mit Wasserdampf destilliert und der Destillat mit alkalischer Lösung von Dimedon versetzt. Erhaltenes Formaldimedon wog 0.077 g. Das betrug 62% der theoretischen Ausbeute.

Zusammenfassung.

Durch Acetonierung von *d*-Idose wurde 1,2,5,6-Diaceton-*d*-idofuranose (Smp. 151–152.5°, $[\alpha]_D^{25} = +36^\circ$ in Aceton) erhalten. Und durch die partielle Spaltung der Acetonreste wurde 1,2-Monoaceton-*d*-idofuranose (Smp. 81°–82°, $[\alpha]_D^{25} = +35^\circ$ im Wasser) dargestellt.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor B. Kubota für seine freundlichen Ratschläge bei der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokio.*

(4) H. Ohle, *Ber.*, **62**(1929), 2435.

Strongly Radioactive Springs Discovered in Masutomi.

By Kazuo KURODA.

(Received July 11, 1943.)

CONTENTS.

	Page
1. Preface	34
2. The Strongly Radioactive Springs Newly Discovered in Masutomi	34
Spring A9	35
Spring A8	36
Small Springs with Extremely High Radon Content	37
A Strongly Radioactive Spring Newly Discovered (Spring A49, Dai- rokuten-no-izumi)	39
Radon Content of Spring A49 on No. 183-186 days	42
3. Effect of Snow on the Radon Content of Mineral Springs of Masutomi ..	43
Methods of Experiment	44
Accuracy of the Determinations	45
Results	45
Relation between Temperature and the Radon Content	50
Relation between the pH and the Radon Content	51
Relation between the Chlorine Content and the Radon Content	51
Relation between the Bicarbonate Content and the Radon Content ..	52
Relation between the Carbon Dioxide Content and the Radon Content.	53
Relation between the Atmospheric Pressure and the Radon Content ..	53
Relation between the Amount of Flow and the Radon Content	53
Effect of Snow on the Radon Content, and the Chemical Composition of Spring A2	54
Variation in the Radon Content of Spring A9 during the Period from No. 129 Day to No. 151 Day	56
4. Earthquakes and the Radon Content of Mineral Springs of Masutomi	58
5. Radon Content of Frozen Mineral Water	58
6. Day-Time-Variations of the Radon Content of Spring A9	60
7. The Radon Content of Mineral Springs in Masutomi, and Its Relation to the Carbon Dioxide Content	63
The Radon Content of Spring A2, and Its Relation to the Carbon Dioxide Content	63
The Radon Content of Spring A6, and Its Relation to the Carbon Dioxide Content	64
The Results Obtained at Spring B4	68
[Rn/CO ₂] Ratio in the Mineral Springs of Masutomi	69
Hypothesis (1) The CO ₂ and Rn Have the Same Origin	69
Hypothesis (2) The CO ₂ and Rn Have Different Origins	69
8. Chemical Composition of the Mineral Springs of Masutomi	70
9. The Constituents in Minute Quantities of the Mineral Springs of Masutomi.	71
(a) Spectroscopic Analysis; (b) Boron; (c) Heavy Metals, such as Copper, Lead, and Zinc; (d) Vanadium, Chromium and Molybdenum; (e) Radium; (f) Uranium.	
10. Sinters of Masutomi	72

11. General Discussions	74
Spitzuin's Experiment	74
Mache and Markstein's Experiment	75
Experiments in Masutomi	75
One Probable Hypothesis on the Source of Radon ("Sinter-Theory")..	76
A Trial of Mathematical Consideration	80
12. Conclusion	82

1. Preface.

A number of detailed investigations on the radioactive springs have been made by various investigators, but as most of them were made with springs having only low content of radioactive elements, the work was often imperfect with insufficient results for theoretical discussions.

The author discovered recently a number of extremely radioactive springs in Masutomi, their radon contents being one of the highest in the world. The radioactivity of these mineral springs was measured over four hundred times in the course of several months, and among the results obtained were its relations to certain meteorological conditions. Although these strongly radioactive springs newly found are now being studied in detail and it is hoped that interesting informations may be obtained as the result, the author decided to report here the results obtained thus far.

2. The Strongly Radioactive Springs Newly Discovered in Masutomi.

At the beginning of the twentieth century, three springs, namely Kinsento, Ginseito and Ensento, were known in Masutomi as admirable bathing springs.

The radioactivity of these mineral springs was measured for the first time, as far back as 1913, by Mr. Minakawa in the Hygienic Laboratory of Yamanasi Prefecture, who found it to be considerably radioactive. The results obtained by him is shown in Table 1. In 1913, R. Ishizu⁽¹⁾ visited there and measured the radon contents, the highest value obtained being 828.34 Mache. He reported the presence of 10 springs in which the radon content ranged between 100 and 500 Mache, that of one spring being higher than 500 Mache, and that of another exceeding 800 Mache. Prof. Kimura and T. Nakai,⁽²⁻⁴⁾ who visited this region in 1936, found the radon content of Wadegawara No. 2 spring to be about 1300 Mache.* S. Oana and the

* Dr. Nakai described that the radon content of the sample taken from the surface of the spring was lower than that of the sample taken from the lower parts of the spring. His results are as follows:

Surface	1343 Mache	Bottom	1133 Mache
---------------	------------	--------------	------------

(1) R. Ishizu, "The Mineral Springs of Japan", (1915).

(2) T. Nakai, *J. Chem. Soc. Japan*, **58**(1937), 638.

(3) T. Nakai, *ibid.*, **59**(1938), 1181.

(4) T. Nakai, this Bulletin, **15**(1940), 363.

author⁽⁵⁻⁸⁾ measured the radon content of this spring for the first time in July 1939. The radon content of this spring was then 1090 Mache, which, later in October 1940, was found to be 1200 Mache. Since 1941, however, the radon content of this spring declined as follows:

Oct. 1941	615 Mache
May 1942	63 Mache
Dec. 1942	607 Mache (determined by Nakanisi)

The general opinion, therefore, was that the radon content of this most radioactive spring of Masutomi would never again exceed 1000 Mache.

The radon content of a number of mineral springs theretofore unknown was measured on November 2, 1942, with the result that the radon content of two springs, Spring A8 and Spring A9, was higher than 1000 Mache, that of the latter being as much as 1930 Mache.⁽⁹⁾ The radon content of this spring was measured a number of times at the end of the same month by T. Nakai, S. Oana, M. Nakanisi, Z. Kikumura and the present author, then with the result of between 1500 and 1600 Mache. Since then the radon content of this spring has been measured daily for about one hundred days—until No. 98 day—by Z. Kikumura and the present author.

Spring A9.

The amount of the flow of this spring is too small to measure with sufficient accuracy. Rough estimates, however, make it less than 100 c.c. per minute. As it rains or snows, the flow increases in amount. When-

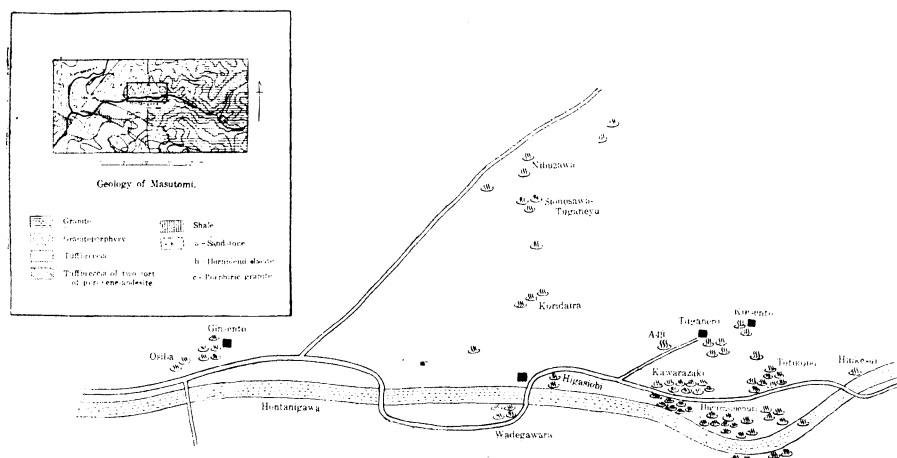


Fig. 1.

- (5) S. Oana and K. Kuroda, this Bulletin, 15(1940), 485.
- (6) S. Oana and K. Kuroda, *ibid.*, 17(1942), 397.
- (7) K. Kuroda, *Ber. Japan. Ges. Balneol.*, 1(1941), 103.
- (8) G. H. Schwabe, S. Oana and K. Kuroda, *Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens*. Band XXXIII. Teil E. (1943).
- (9) K. Kuroda and M. Nakanisi, this Bulletin, 17(1942), 489.

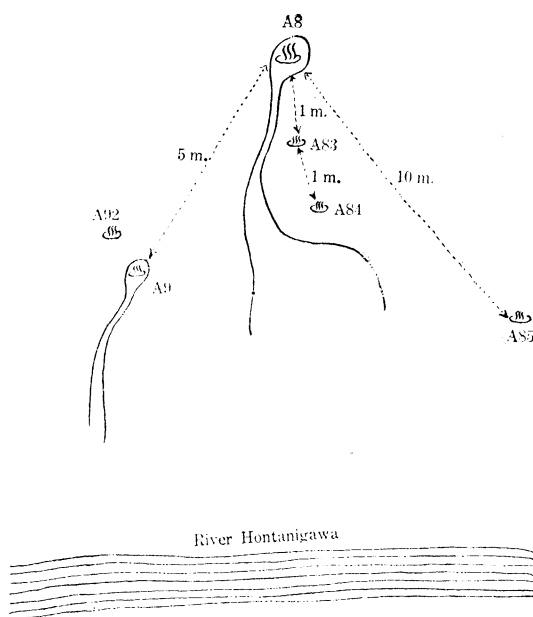


Fig. 2.

ever the amount of the flow of the springs is large, the water from spring A92, another small spring very close to A9, flows into the last named. The radon content of spring A92 being considerably less than that of spring A9, it was supposed that the content of spring A9 decreases considerably whenever the spring A92 flows into the spring A9. Fig. 1 and Fig. 2 show the location of these mineral springs.

Spring A8.

Spring A8 issues at Higurasi-no-huti near spring A9. The amount of flow is not so large. The spring showed the highest radon content (1960 Mache) on No. 85 day.

Table 1.* Radon Content of Mineral Springs of Masutomi, Determined by Mr. Minakawa in the Hygienic Laboratory of Yamanashi Prefecture. (1913)

Spring	Radon Content (Mache)	Spring	Radon Content (Mache)
(1) Kuridaira	260	(3) Nibusawa	154
(2) Sionosawa	213	(4) Ginsento	129

* According to Vogt's "Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde", the radon content of a spring in Masutomi is 1425 Mache. (See also "The Hot Springs of Japan", (1922) Tokyo.)

Small Springs with Extremely High Radon Content.

After the snow of No. 72 and No. 76 day, the mineral springs in the Masutomi region increased considerably in the quantity of flow, and many small springs issued from places near spring A8 and spring A9. The writer, on measuring the radon contents of these waters, found that they contained very large amounts of radon.

(1) Spring A84. This is a very small spring near spring A8. The amount of flow is less than 1 c.c. per minute. A 1 c.c. sample was drawn by a small injector at 10.40 a.m. on No. 88 day, and carefully diluted with radon-free (sufficiently boiled) water. The radioactivity was measured by an I. M. fontactoscope with the following results.

Sample: 1 c.c. (diluted to 500 c.c.)
Natural Leak: 0.9 div./min.

Time of Shaking: 10.40 a.m.

θ (min.)	Velocity of Foil (I_θ)	I_0	θ (min.)	Velocity of Foil (I_θ)	I_0
7	15.2	10.4	17	19.3	11.9
8	16.0	10.5	18	18.5	11.4
9	16.2	10.5	23	19.2	11.6
10	16.8	10.8	24	19.8	11.9
11	15.8	10.1	30	21.6	12.8
12	17.4	11.0			

I_0 (mean value)=11.29

Radon content=7130 (Mache)

$K=0.605$ Mache radon per div. per min.

The radon content of this water was measured once more at 11.50 a.m., using another fontactoscope ($K=0.864$), when a value of 4510 Mache was obtained. Why the radon content of this spring declined so rapidly is not clear. The determination was repeated a number of times since, but such high values as 7130 Mache or 4510 Mache were never again obtained. The results of all the determinations are summarized in Table 2.

(2) Spring A9 (when the sample was drawn from the inner and upper parts). Although, when the water sample was drawn in the usual way with a pipette, the radon content of spring A9 is about 1500–2000 Mache, values exceeding 2000 Mache were obtained, when the sample was carefully drawn with an injector from the inner and upper parts of the exit of this spring. On No. 88 day, for example, the radon content of a sample drawn from the inner part of this spring was as high as 6870 Mache.

Sample: 1 c.c. (diluted 500 c.c.)
Natural Leak: 0.57 div./min.

Time of Shaking: (θ_0) 3.29 p.m.

θ (min.)	Velocity of Foil (I_θ)	I_0	θ min.)	Velocity of Foil (I_θ)	I_0
7	11.1	7.45	15	11.9	7.40
8	11.1	7.32	16	12.5	7.76
9	10.8	7.03	22	12.8	7.77
14	13.0	8.12			

I_0 (mean value)=7.55

Radon Content=6870 (Mache)

$K=0.864$ Mache radon per div./min.

The radon content of this water was measured once more at 4.27 p.m., using another fontactoscope, when a value of 4550 Mache was obtained. The results of all the determinations made with this spring are summarized in Table 2.

(3) Spring A83. This is a very small spring near spring A8. The amount of flow is also less than 1 c.c. per minute. The radon content of this spring, which was 4330 Mache on No. 85 day, gradually diminished.

Table 2. Radon Content of Small Springs.

No.	Name	Date	Radon Content. (Mache)
(1)	A84	10.40 a.m., No. 88 day	7130
(2)	A9	3.29 p.m., No. 88 day	6870
(3)	A9	9.23 a.m., No. 89 day	5200
(4)	A9	4.27 p.m., No. 88 day	4550
(5)	A84	11.50 a.m., No. 88 day	4510
(6)	A83	5.00 p.m., No. 85 day	4330
(7)	A9	2.15 p.m., No. 90 day	3870
(8)	A83	4.40 p.m., No. 85 day	3400
(9)	A83	1.10 p.m., No. 90 day	3400
(10)	A9	3.45 p.m., No. 94 day	3040
(11)	A83	4.10 p.m., No. 93 day	2770
(12)	A9	4.40 p.m., No. 93 day	2500
(13)	A9	4.18 p.m., No. 94 day	2440
(14)	A83	3.30 p.m., No. 93 day	2410
(15)	A85	4.39 p.m., No. 87 day	2400
(16)	A9	10.12 a.m., No. 90 day	2400
(17)	A83	1.43 p.m., No. 90 day	2400
(18)	A9	11.51 a.m., No. 94 day	2360
(19)	A83	9.27 a.m., No. 88 day	2300
(20)	A9	5.30 p.m., No. 89 day	2200
(21)	A9	0.28 p.m., No. 94 day	2190
(22)	A9	0.20 p.m., No. 90 day	2140
(23)	A83	10.10 a.m., No. 94 day	2090
(24)	A92	4.00 p.m., No. 86 day	2000

(4) Spring A85. This is a very small spring issuing from a crevice in granite. The amount of flow is very small. An injector was used in sampling. The radon content of this spring, which was 2400 Mache on No. 87 day, diminished, until after some days it disappeared.

(5) Spring A92. This is a very small spring near spring A9. The amount of the flow of this spring is so small that to measure it is difficult. Rough estimates, however, make it less than 10 c.c. per minute. Following rain or snow, the flow increases in amount.* The radon content of this spring was less than 1000 Mache in 1942 (see page 36), but later it increased considerably. On No. 186 day the radon content of this spring

* In winter, when it is very cold, the amount of the flow of this spring decreases considerably.

registered 3210 Mache.** This spring disappeared, however, on No. 203 day, when the author visited there.

A Strongly Radioactive Spring Newly Discovered (Spring A49).

The writer, on measuring the radon content of a spring that was recently discovered near Hoetl Tuganero, found that it contained a very large amount of radon. The following results were obtained.

Date: No. 155 day.
 Temperature: 22.0°C.
 pH: 6.2-6.3
 Amount of Flow: 0.6 litre per minute.
 Natural Leak: 0.3 div. per min.
 Sample Taken: 14 c.c. (diluted to 500 c.c.)
 Time of Shaking: 12.21 p.m.

θ (Time) (min.)	Velocity of Foil		I_{θ}	I_0
	Division	Time (seconds)		
$\theta_1 = 6$	10 - 90	29.7	162	111
$\theta_2 = 6$	25 - 75	18.5	162	111
$\theta_3 = 7$	20 - 70	17.7	169	113
$\theta_4 = 8$	20 - 70	17.3	173	115
$\theta_5 = 9$	20 - 70	17.0	177	115
$\theta_6 = 9$	20 - 70	16.7	180	117
$\theta_7 = 10$	20 - 70	16.5	182	117
$\theta_8 = 11$	20 - 70	16.5	182	116
$\theta_9 = 12$	20 - 70	16.3	184	116
$\theta_{10} = 13$	20 - 70	16.0	188	118

I_0 (mean value) = 115
 $K = 0.517$ Mache per div. per min.
 Radon Content = 4370 (Mache)

Repeated measurements proved that the radon content of this spring is invariably higher than 3000-4000 Mache (see Table 3 and 4). Values exceeding 5000 Mache were obtained at the time the sample was drawn,

Table 3.

(a) The radon content of spring A49 on No. 156 day. (3.49 p.m.)

N.L.: 2.7 div. per min.
 Water Temperature: 21.5°C.
 Sample Taken: 2 c.c.

θ (Time) (min.)	Velocity of Foil		I_{θ}	I_0
	Division	Time (seconds)		
$\theta_1 = 7$	10 - 20	19.2	28.6	19.3
$\theta_2 = 7$	25 - 35	18.6	29.6	19.8

** Dr. Iwasaki told me recently that he discovered a strongly radioactive spring in Ikeda. The radon content of this spring showed about 3800 Mache only once. This spring is considered to be very similar to spring A92 in Masutomi.

Table 3.—(Concluded)

θ (Time) (min.)	Velocity of Foil		I_{θ}	I_0
	Division	Time (seconds)		
$\theta_3=8$	40-50	18.1	30.5	20.2
$\theta_4=9$	5-15	17.2	32.2	20.3
$\theta_5=10$	19-29	18.1	30.5	19.6
$\theta_6=11$	34-54	37.6	29.3	18.7
$\theta_7=14$	10-60	91.2	30.2	18.9
$\theta_8=16$	10-60	91.3	30.2	18.7
$\theta_9=19$	10-60	88.5	31.2	19.1
$\theta_{10}=21$	10-60	87.5	31.6	19.2
$\theta_{11}=23$	10-60	88.5	31.2	18.9

 I_0 (mean value) = 19.5 $Q=5200$ (Mache)

(b) The radon content of spring A49 on No. 157 day. (3.50 p.m.)

N.L.: 4.0 div. per min.

Sample Taken: 11 c.c.

θ (Time) (min.)	Velocity of Foil		I_{θ}	I_0
	Division	Time (seconds)		
$\theta_1=6$	10-60	24.1	121.9	83.5
$\theta_2=6$	10-60	23.4	125.8	86.2
$\theta_3=7$	10-60	22.7	129.8	87.0
$\theta_4=8$	10-60	22.2	132.7	87.8
$\theta_5=9$	10-60	22.3	132.2	86.2
$\theta_6=10$	10-60	22.3	132.2	85.1

 I_0 (mean value) = 86.0 $Q=4170$ (Mache)

(c) The radon content of spring A49 on No. 158 day. (7.13 a.m.)

N.L.: 0.5 div. per min.

Water Temperature: 22.0°C.

Sample Taken: 11.5 c.c.

θ (Time) (min.)	Velocity of Foil		I_{θ}	I_0
	Division	Time (seconds)		
$\theta_1=5$	10-60	24.3	123.0	84.2
$\theta_2=6$	10-60	23.6	126.5	86.7
$\theta_3=7$	10-60	23.5	127.5	85.5
$\theta_4=8$	10-60	22.5	133.0	88.0
$\theta_5=8$	10-60	22.4	133.5	88.3
$\theta_6=10$	10-60	22.3	134.0	86.3
$\theta_7=11$	10-60	22.1	135.5	86.3

 I_0 (mean value) = 86.5. $Q=4000$ (Mache)

Table 4. Radon Content of Dairokuten-no-izumi.

No.	Name	Date	Radon Content (Mache)	Remark (Sample)
390	Exit No. 3	12.21 p.m., No. 155 day	4370	14 c.c.
391	" " 3	2.06 p.m., No. 155 day	3240	10 c.c.
392	" " 2	4.23 p.m., No. 155 day	3460	18 c.c.
393	" " 1	7.36 a.m., No. 156 day	3300	20 c.c.
395	" " 4	10.42 a.m., No. 156 day	3360	10 c.c.
399	" " 3	3.49 p.m., No. 156 day	5200	2 c.c.*
401	" " 3	10.33 a.m., No. 157 day	4950	1 c.c.*
402	" " 4	11.20 a.m., No. 157 day	5200	0.4 c.c.*
404	" " 3	3.50 p.m., No. 157 day	4170	11 c.c.
405	" " 3	7.13 a.m., No. 158 day	4000	11.5 c.c.

* Sample was drawn with an injector.

a small injector used. This spring is composed of at least four smaller ones, the total amount of the flow of these four being about 0.6 litre per minute (see Fig. 3).

According to C. Genser,⁽¹⁰⁻¹¹⁾ the radon content of the "Hindenburgquelle" (Oberschlema) is 13500 Mache. This value, however, was obtained only once, and never again since. The radon content of the waters of Oberschlema is usually about 3000 Mache. According to Genser,* the "Hindenburgquelle" should be called the "Brunnen" with the highest radon content in the world, while the "Wetтингquelle" (Brambach) is the "Quellen" (spring) with the highest radon content in the world. The radon content of the "Wetтингquelle" is, however, 1800-2400 Mache. Imbó,⁽¹²⁾ in 1939, also reported that the radon content of the water of Lacco Ameno was about 5000 Mache. This value was also obtained only once, and it seems that the radon content of the spring is usually considerably lower than 3000 Mache. The spring newly discovered in Masu-

(10) C. Genser, *Z. Deutsch. Geol. Gesellschaft*, **85**(1933), 482.

(11) C. Genser, *Geologische Rundschau*, **23**(1932), 188.

* Dr. Genser measured the radon content of this spring only once. Therefore repeated measurements are necessary. According to him, the total residue of "Hindenburgquelle" is very low. He concludes that the water of "Hindenburgquelle" is not deep-water (Tiefeswasser). It is described that the radon source of this spring seems to be uranium mica. In this spring, a number of heavy metals (Co, Ni, Bi, etc.) were detected spectroscopically by Fresenius. A geological map of Oberschlema is shown in his paper and it is similar to that of Masutomi. The radon content of the most important mineral springs of Oberschlema is shown below:

Name	Radon Content (Mache)	Amount of Flow (l./Min.)
(1) Hindenburgquelle	13500	1
(2) Bismarckquelle	3000	
(3) Bore-hole No. 1	620	12
(4) Bore-hole No. 2	305	33
(5) Radiumgesenk	330	35

(12) G. Imbó, *La Ricerca Scientifica ed il progresso tecnico nell' economia nazionale*, Anno X(1939), 992.

tomi is therefore probably the most radioactive in the world, or its radioactivity may be said to be at least the second in the world.

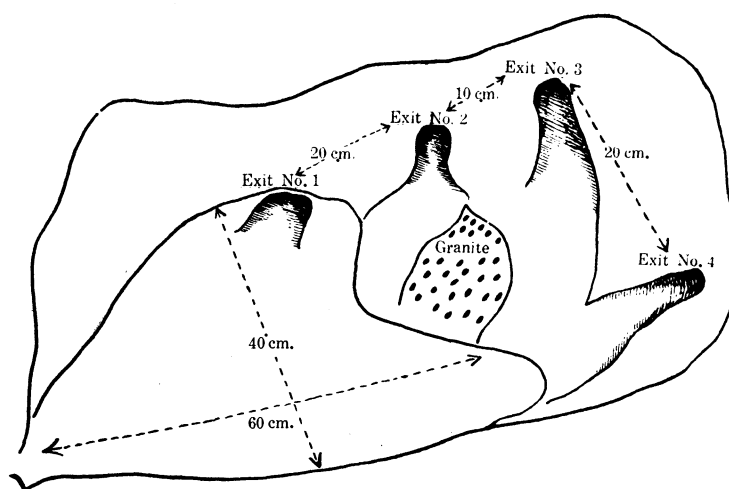


Fig. 3.

Table 5. Radon Content of Dairokuten-no-izumi (A49).

(The sample was taken with a measuring cylinder at the place where the spring water flows away.)

No.	Date	Radon Content (Mache)	
398	2.45 p.m., No. 156 day	2920	Sample : 10 c.c.
403	2.04 p.m., No. 157 day	2800	Sample: 12 c.c.

Table 6. Water Temperature of Dairokuten-no-izumi.

Spring	Date	Water Temperature (°C.)	Spring	Date	Water Temperature (°C.)
No. 1	No. 155 day	22.0	No. 3	No. 155 day	22.0
	No. 156 day	22.0		No. 156 day	22.0
	No. 157 day	23.0		No. 157 day	22.0
				No. 158 day	22.0
No. 2	No. 155 day	21.5	No. 4	No. 155 day	21.0
				No. 156 day	21.0
				No. 157 day	23.0

Radon Content of Spring A49 on No. 183–186 Days.

After rainy days, the radon content of spring A49 increased on No. 183–186 days and showed the following extremely high values.

Table 7.

No.	Date	Radon Content (Mache)	Temp. of Spring (°C.)
(1)	9.24 a.m., No. 183 day	7000	
(2)	10.51 a.m., No. 183 day	9230	
(3)	12.05 p.m., No. 183 day	6500	22.0
(4)	12.55 p.m., No. 183 day	7600	
(5)	1.41 p.m., No. 183 day	6500	
(6)	4.46 p.m., No. 183 day	6000	
(7)	8.14 a.m., No. 184 day	4800	
(8)	10.38 a.m., No. 184 day	5600	
(9)	11.38 a.m., No. 184 day	4700	22.0
(10)	1.58 p.m., No. 184 day	4800	
(11)	3.20 p.m., No. 184 day	4700	
(12)	8.58 a.m., No. 185 day	6700	
(13)	11.58 a.m., No. 185 day	7000	
(14)	2.41 p.m., No. 185 day	5500	22.0
(15)	3.57 p.m., No. 185 day	7300	
(16)	4.55 p.m., No. 185 day	6800	
(17)	7.31 a.m., No. 186 day	7920	
(18)	8.07 a.m., No. 186 day	7900	22.0
(19)	9.54 a.m., No. 186 day	6800	

3. Effect of Snow on the Radon Content of Mineral Springs of Masutomi.

In his previous papers,⁽¹³⁻¹⁵⁾ the author described the effect of rain on the composition of the hot springs of Yunohanazawa, Hakone.* It is well known that meteorological conditions, as well as volcanic activities and earthquakes, appear to change the chemical composition of hot springs. The variation in the radon content of hot springs, in particular, has been studied by a number of investigators with the object of clarifying the mechanism of hot springs. K. Shiratori,⁽¹⁶⁾ for example, reported in 1927 that the radioactivity of hot springs in the San-in underwent changes since the great earthquake of May 23, 1925. N. P. Pentcheff⁽¹⁷⁾ also reported in 1928 that the great earthquakes of April 14 and 18, 1928, in Bulgaria, changed the radioactivity of the springs. K. Noguchi⁽¹⁸⁾ reported in 1939 that the radon content of the water from the fumaroles of Volcano Asama changed considerably with the eruption of the volcano. As one

(13) K. Kuroda, this Bulletin, **15**(1940), 156.

(14) K. Kuroda, *ibid.*, **15**(1940), 65.

(15) K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Japan*, **64**(1943), 153.

* The author studied the seasonal variation of the radium content of "Gongen-no-yu" spring. The seasonal variation of the radon content of this spring was studied by Dr. Noguchi (not yet published).

(16) K. Shiratori, *Science Repts. Tohoku Imp. Univ.*, **16**(1927), 613.

(17) N. P. Pentcheff, *Compt. rend.*, **187**(1928), 243.

(18) K. Noguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, **60**(1939), 7.

of the leading investigations on variations in the radon content of mineral springs from meteorological causes, we have P. Ludewig's⁽¹⁹⁻²⁰⁾ results of continuous measurements of radioactivity of the mineral springs of Brambach. Ludewig found that both the amount of the flow and the radon content of them increase after abundant rain and decrease after dry weather. He reported, further, that the variation in the radon content of "Trinkquelle" in Oberschlema was related to the quantity of the flow of this spring, and the amount of radon in it diminished when the quantity of flow increased. The variation in the radon content of mineral springs and related problems have been discussed by numerous geochemists⁽²¹⁻²⁶⁾ in Japan, the results already obtained being as follows:

(1) The lower the temperature, the higher the radon content of mineral springs.

(2) The greater the amount of flow, the higher the radon content of mineral springs.

(3) The relation between the radon content and the pH of mineral springs is not yet clear.

Seeing that this geochemically important problem has not yet been sufficiently investigated experimentally, notwithstanding that it has been frequently discussed, the author, in this paper, deals with the variation in radon content of one of the most radioactive mineral springs in Japan, which he discovered with M. Nakanisi⁽⁹⁾ on November 2, 1942, at Masutomi.

Methods of Experiment.

(1) Determination of Radon. For determining radon, an I. M. fontactoscope was used. Since the radon content of the spring water was too high, radioactivity was measured by diluting 5 c.c. of the spring water to 500 c.c. with distilled radon-free water.

(2) pH. pH was measured colorimetrically, B. T. B. used as indicator.

(3) Cl'. 10 c.c. of the spring water was titrated with a standard solution of silver nitrate, 10% K_2CrO_4 solution used as indicator.

(4) CO_2 . 10 c.c. of the spring water was titrated with 0.1 N sodium carbonate solution, phenolphthalein used as indicator.

(5) HCO_3' . 20 c.c. of the spring water was titrated with 0.1 N HCl, methyl orange used as indicator.

(19) P. Ludewig, *Phys. Z.* **22**(1921), 121.

(20) P. Ludewig, *ibid.*, **25**(1924), 280.

(21) I. Iwasaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **59**(1938), 1019; **60**(1939), 999; **61**(1940), 367.

(22) S. Matuura, I. Iwasaki and R. Hukusima, *J. Chem. Soc. Japan*, **61**(1940), 225.

(23) I. Iwasaki, I. Ukimoto and K. Hosi, *ibid.*, **63**(1942), 19.

(24) S. Goda, *Shanghai Sizenkagaku Kenkyūsyō Ihō*, **8**(1939), 269.

(25) Imamura, *Science (Japan)*, **11**(1941), 372.

(26) K. Noguchi, *Zisin*, **14**(1942), 228.

(6) Amount of Flow. Owing to great difficulties in measuring the amount of the flow of the springs at "Higurasi-no-huti" (A8, A9 etc.), those of other springs, such as A2 and B6, were measured.

Accuracy of the Determinations.

With the I. M. fontactoscope, it is rather difficult to determine the radon content of mineral springs containing so much radon as spring A9 with errors of less than 1%. Provided the sampling, dilution, and the radioactivity measurements were made with utmost care and the experimental conditions were maintained always constant, it is not considered so difficult a matter to determine the 1000–2000 Mache of radon in mineral springs with errors of less than 2–3%. Our measurements were always made near the place where spring A9 issues. In January and February, however, owing to the intense cold in Masutomi even in the day-time, the water sample in the instrument froze while the radioactivity was being measured, so that the writer was compelled to conduct his experiment in a cold room or in a corridor, for the reason that in doing so in a warm room, the radon would escape from the instrument with any expansion of the air. Often the air temperature was below 0°C when the experiment was performed, but in our calculation we had to take 0°C for air temperature, because the partition coefficient of radon for temperatures below 0°C are not given in Dr. Iimori's textbook.

Results.

The results of the experiments are shown in the following Tables.

Table 8 (Omitted).

Table 9.

No. of Day	Temp. (°C.)	pH	Cl' g./l.)	HCO ₃ ' (g./l.)	CO ₂ (g./l.)
(1)	15.0	6.4(6.8)	—	—	—
(2)	14.5	6.3(6.7)	3.822	2.460	0.501
(3)	13.8	6.4(6.9)	3.954	2.470	0.503
(4)	14.2	6.5(6.9)	3.989	2.430	0.438
(5)	13.7	6.5(6.9)	4.007	2.600	0.475
(6)	13.3	6.4(6.9)	3.917	2.519	0.473
(7)	13.0	6.4(7.0)	4.047	2.520	0.467
(8)	13.5	6.4(6.9)	4.114	2.510	0.505
(9)	14.0	6.4(6.9)	3.971	2.518	0.482
(10)	13.5	6.4(6.9)	4.040	2.505	0.475
(11)	15.0	6.4(6.9)	4.044	2.513	0.465
(12)	13.5	6.4(7.0)	4.040	2.526	0.466
(13)	13.0	6.4(6.9)	4.044	2.519	0.470
(14)	12.0	6.4(6.8)	4.042	2.520	0.468
(15)	12.2	6.4(6.8)	4.022	2.521	0.471

Table 9.—(Continued)

No. of Day	Temp. (°C.)	pH	Cl' (g./l.)	HCO ₃ ' (g./l.)	CO ₂ (g./l.)
(16)	11.9	6.4(6.8)	3.711	2.521	0.467
(17)	11.0	6.3(6.8)	4.085	2.519	0.488
(18)	11.4	6.4(6.8)	4.079	2.519	0.488
(19)	13.0	6.4(6.9)	4.078	2.523	0.466
(20)	12.0	6.4(6.9)	4.290	2.519	0.468
(21)	11.6	6.4(6.9)	4.219	2.534	0.472
(22)	11.2	6.4(6.9)	4.078	2.519	0.467
(23)	—	6.4(6.9)	4.090	2.523	0.465
(24)	11.7	6.4(6.9)	4.134	2.521	0.463
(25)	12.0	6.4(6.9)	4.328	2.518	0.459
(26)	13.0	6.4(6.8)	4.645	2.518	0.462
(27)	11.5	6.4(6.8)	4.274	2.514	0.463
(28)	11.0	6.4(6.8)	4.143	2.512	0.467
(29)	10.9	6.4(6.8)	4.140	2.514	0.463
(30)	11.1	6.4(6.8)	4.131	2.518	0.462
(31)	12.0	6.4(6.9)	4.157	2.510	0.467
(32)	12.1	6.4(6.9)	4.136	2.520	0.470
(33)	11.9	6.4(6.9)	4.081	2.516	0.461
(34)	10.9	6.4(7.0)	—	—	—
(35)	9.6	—	4.095	2.520	0.467
(36)	9.0	6.4(6.9)	4.090	2.518	0.467
(37)	10.0	6.4(6.9)	4.104	2.519	0.465
(38)	10.2	6.4(6.9)	4.104	2.518	0.464
(39)	10.0	6.4(6.9)	4.082	2.514	0.467
(40)	9.8	6.4(6.8)	4.082	2.518	0.468
(41)	9.2	6.4(6.8)	4.090	2.515	0.467
(42)	9.0	6.4(6.8)	4.090	2.528	0.468
(43)	8.2	6.4(6.7)	4.086	2.517	0.468
(44)	9.0	6.4(6.8)	4.183	2.518	0.468
(45)	9.1	6.4(6.9)	4.112	2.519	0.467
(46)	8.6	6.4(6.8)	4.115	2.521	0.468
(47)	8.8	6.5(6.9)	4.122	2.521	0.470
(48)	9.2	6.4(6.9)	4.128	2.519	0.467
(49)	10.0	6.4(7.0)	4.131	2.522	0.465
(50)	8.5	—	4.131	2.521	0.473
(51)	8.8	—	4.088	2.519	0.470
(52)	9.2	—	4.085	2.519	0.468
(53)	9.0	—	4.095	2.519	0.468
(54)	8.4	—	4.095	2.520	0.473
(55)	8.4	—	4.081	2.518	0.467
(56)	8.0	6.5(6.9)	4.131	2.521	0.472
(57)	8.2	6.4(6.8)	4.112	2.568	0.473
(58)	8.5	6.4(6.8)	4.196	2.531	0.473
(59)	8.6	6.4(6.9)	4.184	2.546	0.470
(60)	8.0	6.4(6.9)	4.152	2.528	0.466
(61)	9.3	6.4(6.7)	4.237	2.522	0.467

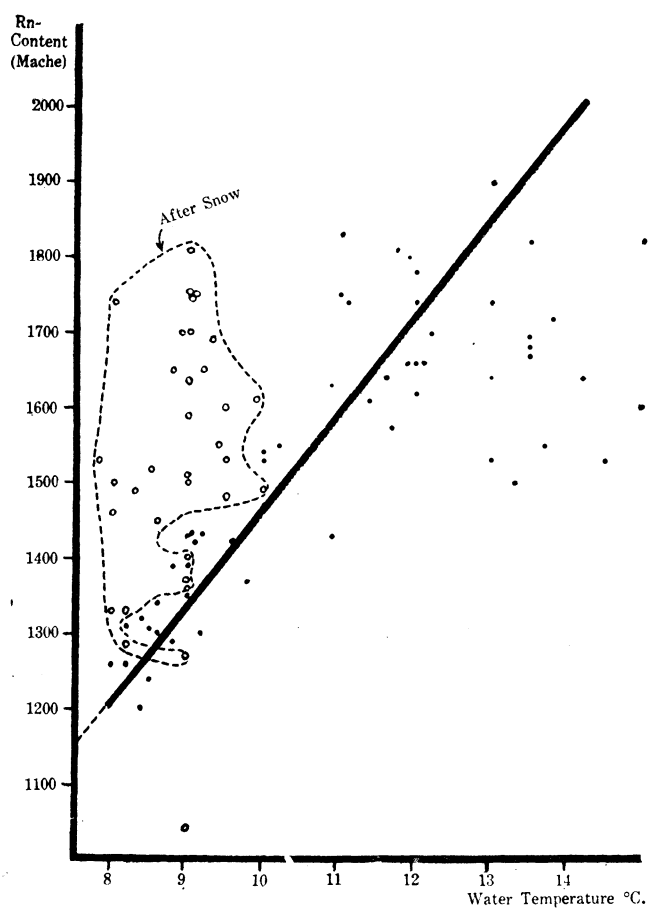
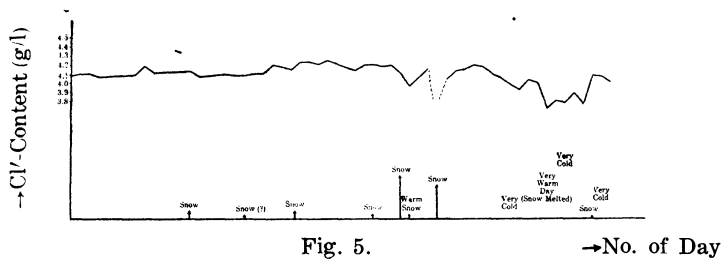
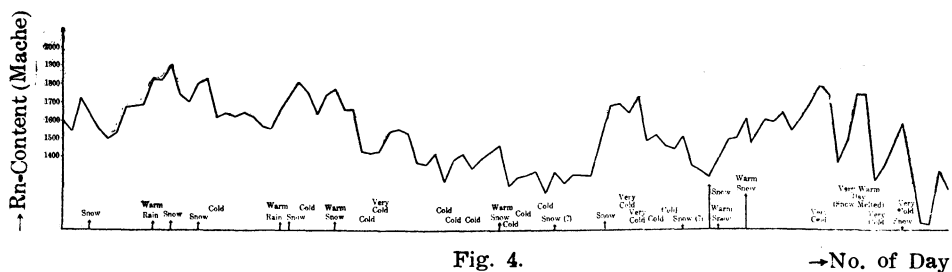
Table 9.—(Concluded)

No. of Day	Temp. (°C.)	pH	Cl' (g./l.)	HCO ₃ ' (g./l.)	CO ₂ (g./l.)
(62)	8.9	6.5 (6.8)	4.241	2.528	0.472
(63)	8.8	6.4 (6.8)	4.219	2.528	0.472
(64)	8.0	6.4 (6.8)	4.250	2.542	0.478
(65)	8.3	6.4 (6.9)	4.219	2.531	0.471
(66)	7.8	6.4 (6.8)	4.184	2.528	0.471
(67)	8.0	6.4 (6.8)	4.149	2.528	0.468
(68)	8.6	6.4 (6.8)	4.202	2.522	0.468
(69)	8.5	6.4 (6.8)	4.219	2.540	—
(70)	—	—	4.198	—	—
(71)	8.0	6.5 (6.9)	4.200	2.528	—
(72)	8.2	6.5 (6.8)	4.113	2.399	—
(73)	9.0	6.5 (7.0)	3.975	2.307	—
(74)	9.0	6.5 (6.9)	4.078	2.374	—
(75)	9.0	6.4 (6.8)	4.180	2.353	—
(76)	—	6.5 (6.9)	(1.638)*	(1.161) [‡]	(0.218) [‡]
(77)	9.5	6.4 (6.8)	4.042	2.311	0.482
(78)	9.9	6.4 (6.8)	4.134	2.411	0.513
(79)	9.5	6.4 (6.9)	4.159	2.440	0.498
(80)	9.2	6.4 (6.8)	4.205	2.411	0.503
(81)	9.4	6.4 (6.7)	4.184	2.449	0.493
(82)	9.0	6.4 (6.8)	4.095	2.443	0.465
(83)	9.0	6.4 (6.9)	4.050	2.388	0.537
(84)	9.0	6.4 (6.9)	3.976	2.388	0.435
(85)	9.0	6.4 (6.9)	3.923	2.452	0.403
(86)	9.0	6.4 (6.9)	4.041	2.452	0.447
(87)	10.0	6.5 (6.9)	4.014	2.348	0.472
(88)	9.0	6.5 (6.9)	3.719	2.300	0.418
(89)	9.0	6.4 (6.8)	3.819	2.368	0.435
(90)	9.0	6.4 (6.8)	3.787	2.308	0.361
(91)	9.0	6.4 (6.8)	3.900	2.328	0.361
(92)	9.5	6.4 (6.7)	3.780	2.312	0.403
(93)	9.0	6.4 (6.7)	4.093	2.444	0.412
(94)	8.2	6.4 (6.7)	4.078	2.368	0.432
(95)	9.0	6.4 (6.7)	4.017	2.348	0.386
(96)	9.0	6.4 (6.7)	—	—	—
(97)	9.0	6.4 (6.7)	—	—	—
(98)	9.0	6.4 (6.7)	—	—	—

* The sample was evidently diluted by the thaw water.

Table 10.

No. of Day	Radon Content		No. of Day	Radon Content	
	(Mache)	(Curie)		(Mache)	(Curie)
(1)	1600	5820×10^{-10}	(50)	1240	4520×10^{-10}
(2)	1530	5570 "	(51)	1290	4690 "
(3)	1720	6260 "	(52)	1300	4730 "
(4)	1640	5970 "	(53)	1350	4920 "
(5)	1550	5640 "	(54)	1200	4370 "
(6)	1500	5460 "	(55)	1320	4800 "
(7)	1530	5570 "	(56)	1260	4580 "
(8)	1670	6080 "	(57)	1310	4770 "
(9)	1680	6110 "	(58)	1305	4750 "
(10)	1690	6150 "	(59)	1300	4730 "
(11)	1820	6620 "	(60)	1500	5460 "
(12)	1820	6620 "	(61)	1690	6150 "
(13)	1900	6910 "	(62)	1700	6180 "
(14)	1740	6330 "	(63)	1650	6000 "
(15)	1700	6190 "	(64)	1740	6330 "
(16)	1800	6550 "	(65)	1490	5430 "
(17)	1830	6660 "	(66)	1530	5570 "
(18)	1610	5860 "	(67)	1460	5310 "
(19)	1640	5970 "	(68)	1450	5280 "
(20)	1620	5900 "	(69)	1520	5530 "
(21)	1640	5970 "	(70)	1380	5020 "
(22)	1620	5900 "	(71)	1330	4830 "
(23)	1570	5710 "	(72)	1285	4680 "
(24)	1550	5640 "	(73)	1400	5100 "
(25)	1660	6040 "	(74)	1500	5460 "
(26)	1740	6330 "	(75)	1510	5490 "
(27)	1810	6580 "	(76)	1620	5900 "
(28)	1750	6370 "	(77)	1530	5570 "
(29)	1630	5930 "	(78)	1610	5860 "
(30)	1740	6330 "	(79)	1600	5820 "
(31)	1780	6480 "	(80)	1650	6000 "
(32)	1660	6040 "	(81)	1550	5640 "
(33)	1660	6040 "	(82)	1635	5950 "
(34)	1430	5200 "	(83)	1700	6180 "
(35)	1420	5170 "	(84)	1810	6590 "
(36)	1430	5200 "	(85)	1750	6370 "
(37)	1540	5600 "	(86)	1370	4980 "
(38)	1550	5640 "	(87)	1490	5430 "
(39)	1530	5570 "	(88)	1750	6370 "
(40)	1370	4980 "	(89)	1750	6370 "
(41)	1360	4950 "	(90)	1270	4620 "
(42)	1430	5200 "	(91)	1360	4950 "
(43)	1260	4580 "	(92)	1480	5380 "
(44)	1390	5060 "	(93)	1590	5780 "
(45)	1420	5170 "	(94)	1330	4840 "
(46)	1340	4880 "	(95)	1040	3790 "
(47)	1390	5060 "	(96)	1030	3750 "
(48)	1430	5200 "	(97)	1330	4830 "
(49)	1470	5350 "	(98)	1230	4480 "



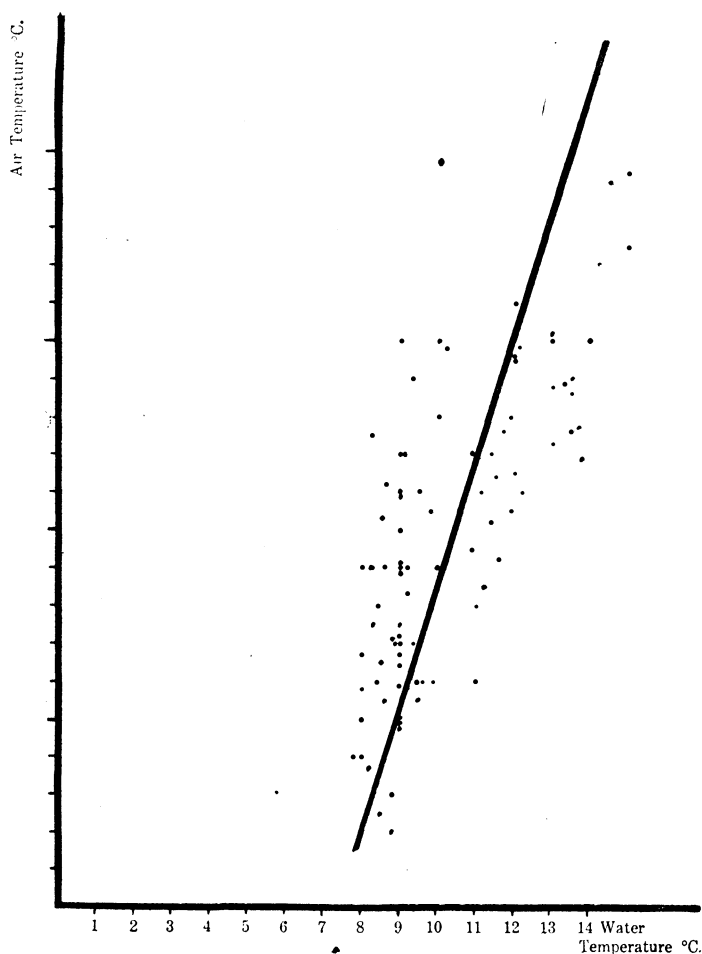


Fig. 7.

Relation between the Temperature and the Radon Content.

From data obtained in the present work it may be concluded that the higher the water temperature the higher the radon content, and the lower the water temperature the lower the radon content.

Fig. 6 shows the relation between the temperature and the radon content of spring A9 during this period. Since, as is shown in Fig. 7, the water temperature of spring A9 evidently depends on the air temperature, it may be expected that the radon content of this spring will increase in summer, and decrease in winter. This expectation, however, has not yet been confirmed experimentally for the reason that this spring having been discovered in November 1942, we are yet without any experimental data covering it for the summer period. The author intends to measure the radon content of this spring as often as possible in the future.

G. Imbó⁽¹²⁾ reported in 1939 that the radioactivity of the mineral waters of Lacco Ameno fluctuates with the time as also with the tem-

perature of the water. According to him, rise of temperature is accompanied with increase of radioactivity.

The results of a number of investigators in Japan, however, differ, namely: Lowering of temperature is accompanied with decrease of radioactivity.

K. Noguchi,⁽¹⁸⁾ for example, reported that the radon content of a number of cold springs near Volcano Asama increased when the water temperature declined. He reported further⁽²⁶⁾ that this rule holds also in the case of the radioactivity of the pond in the Imperial University of Tokyo. According to him, the lower the water temperature the higher the radon content of the pond water. I. Iwasaki⁽²¹⁾ found in 1936 that the lower the water temperature the higher was the radon content of the hot springs of Rendaizi, Sizuoka Prefecture. It is notable that the former rule (the higher the water temperature the higher the radon content) holds with springs having high radon content (Lacco Ameno, Masutomi), while the latter rule (the lower the water temperature the higher the radon content) holds in the case of springs with low radon content (the cold springs near Volcano Asama, the pond water of Tokyo Imperial University, the hot springs at Rendaizi, etc.)

Relation between the pH and the Radon Content.

The variation in the pH value of spring A9 was very small during this period and no relation could be established between its pH value and its radon content. Other investigators also failed to find any relation between the variation in pH value and radon content of mineral and hot springs.

Relation between the Chlorine Content and the Radon Content.

The variation in chlorine content of spring A9 is less marked than that of the radon content. The maximum and minimum values of the chlorine content of spring A9 in this period are as follows:

Maximum value	4.645 g./l.	No. 26 day.
Minimum value	3.711 g./l.	No. 16 day.

The variation in chlorine content does not seem to run a regular course. It seems to differ according to circumstances. There are, at least, two modes of variation, namely:

(a) After the snow on No. 60 and No. 61 days, the chlorine content of spring A9 evidently increased, reaching maximum on No. 64 day. The variation in both chlorine and radon content ran quite parallel this time (see Fig. 8).

(b) After the snow of No. 72–76 days, the chlorine content generally decreased, whereas the radon content increased.

After the snow of No. 60–61 days, which lay about 5 cm. deep, the radon content of spring A9 increased, reaching maximum (1740 Mache) on No. 64 day. The chlorine content which also increased showed maximum value (4.250 g. per litre) the same day (No. 64 day).

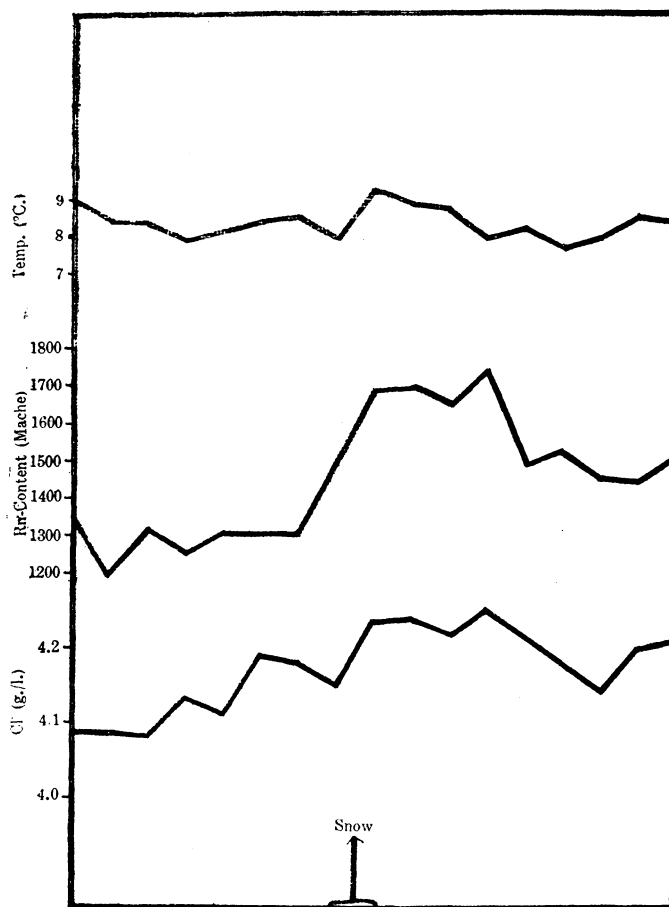


Fig. 8. Effect of Snow of No. 60 and No. 61 days on the Cl' and Rn Content of Spring A9.

As has already been pointed out by S. Oana and the present author, a relation holds between the chlorine content and the total residue from the mineral springs of Masutomi, that is, the higher the chlorine content the higher the total residue of mineral springs. It may be concluded, therefore, that the total residue of spring A9 increased after snow—a phenomenon quite similar to that which was observed by the author in Yunohanazawa, Hakone Hot Spring. The total residue of the hot springs of Yunohanazawa increased after abundant rain. The water temperature of the hot springs of Yunohanazawa rose also after abundant rain. No such regular variation in the water temperature of spring A9 could be observed, the explanation for which is supposed to be the fact that its water temperature is strongly affected by the air temperature, as mentioned above.

Relation between the Bicarbonate Content and the Radon Content.

The variation in bicarbonate content of spring A9 is not so marked as that of the radon content. The maximum and minimum values of the bicarbonate content of spring A9 in this period are as follows:

Maximum value	2.600 g./l.	No. 5 day.
Minimum value	2.300 g./l.	No. 88 day.

The relation between the bicarbonate and the radon content is not clear.

Relation between the Carbon Dioxide Content and the Radon Content.

The variation in the carbon dioxide content of this spring was not so marked as that of the radon content. The maximum and minimum contents are as follows:

Maximum value	0.537 g./l.	No. 83 day.
Minimum value	0.361 g./l.	No. 90 day and 91 day.

Although, after the snow of No. 60–61 days, the carbon dioxide content of spring A9 fluctuated parallel with that of the radon content, that of the carbon dioxide content of spring A9 after the snow of No. 72–76 days, did not run parallel with that of the radon content. In fact, during the whole period of this investigation, it was very difficult to trace any relations between the carbon dioxide content and the radon content of spring A9.

Relation between Atmospheric Pressure and the Radon Content.

No relation could be established between atmospheric pressure and the radon content of spring A9.

Relation between the Amount of Flow and the Radon Content.

Owing to the great difficulty of accurately measuring the amount of the flow of spring A9, the amounts of the flow of spring B6 (Higasiobi-no-izumi) and spring A2 (Tuganero No. 1) were measured and the results compared.* Generally speaking, it may be concluded that the radon content of spring A9 increases when the amount of flow increases. It was pointed out by P. Ludewig in 1921 and 1924, that the same relation holds in the mineral springs of Brambach and Oberschlema. K. Noguchi also reported in 1939 that this rule holds in a number of cold springs near Volcano Asama. It will be noticed that the opposite relation (the larger the amount of flow the lower the radon content) is yet to be reported.

* The amount of strong radioactive water that flows from the springs in Masutomi is very small. Springs A1, A2, and A3 have probably the highest value in Masutomi, the amount of the flow of spring A1 being 250 litres per minute, according to the report of the Hygienic Laboratory of Tokyo. The amount of the flow of spring B6 was measured three times by Mr. Oana and the present author, preceding this investigation, with the following results.

Date	Amount of Flow (l./min.)
July 8, 1939	1.41
Oct. 18, 1940	1.85
May 20, 1942	2.16

Mr. Oana noticed that the radon content of this spring fluctuates but very slightly, being constant for long intervals of time.

During the intense cold that sometimes follows snow, with the snow on the surface of the ground hardening and remaining so for several days, increase in the amount of flow is not very marked, with the result that the radon content does not increase very markedly.

Effect of Snow on the Radon Content, and the Chemical Composition of Spring A2.

In this section will be found the results of the determinations of radon and the analyses of spring A2 that were made daily during the period from No. 74 day to No. 89 day. The method of analysis and that of determining the radon have been already described. The sample was drawn from the point where the spring water enters the bath room of Hotel Tuganero. For determining the radon, 500 c.c. of the spring water was always used. Both the radon content and the chemical composition of this spring varied greatly, but with some regularity. It will not be difficult to explain the relations between the variations in the radon content and in the chemical composition of the spring water with the aid of the hypothesis proposed in this paper. The experimental data are summarized in the annexed Table.

Table 11.

No. of Day	Temp. (°C.)	Rn Content (Mache)	Cl/ (g./l.)	CO ₂ (g./l.)	HCO ₃ / (g./l.)	Amount of Flow (l./min.)
(74)	30.0	2.64	4.2165	—	2.449	11.50
(75)	—	3.22	4.1520	0.532	2.511	11.40
(76)	29.8	3.50	4.2266	0.538	2.486	12.77
(77)	29.6	2.96	3.9950	0.542	2.532	14.32
(78)	—	3.06	4.2584	0.574	2.494	13.00
(79)	29.4	2.98	4.0953	0.573	2.532	13.75
(80)	30.0	3.70	4.1733	0.613	2.581	10.02
(81)	29.6	3.10	4.1556	0.552	2.615	10.02
(82)	29.2	4.22	4.0847	0.537	2.428	10.65
(83)	29.2	5.18	3.9818	0.588	2.388	10.10
(84)	29.0	3.85	3.9393	0.572	2.360	11.00
(85)	28.8	5.00	3.9038	0.553	2.328	12.52
(86)	—	—	3.9251	0.543	2.367	12.20
(87)	—	4.51	3.9180	0.552	2.348	11.82
(88)	—	—	3.8577	0.588	2.316	10.47
(89)	—	—	3.8612	0.623	2.328	11.49

(1) Variation in the Amount of Flow. The amount of the flow of spring A2 showed its first maximum value on No. 77 day, and the second maximum on No. 85 day. On No. 77 day, the chlorine content showed a sudden decrease. After No. 80 day, the chlorine content gradually declined, notwithstanding the evident increase in the amount of flow. All of these facts point to dilution by thaw water. The chlorine content of the thaw water is regarded, of course, as being very small.

(2) Temperature Variation. The water temperature of spring A2 gradually declined. No reason can be given for the maximum value that was observed on No. 80 day.

(3) Variation in the Chlorine Content. It will be seen that the chlorine content suddenly decreased after the heavy snow of No. 76 day. It decreased gradually after No. 80 day, with the melting of the snow.

(4) Variation in the Carbon Dioxide Content. Although the variation in the carbon dioxide content was very marked, it was rather difficult to ascertain the relation between the quantity of flow and the carbon dioxide content. The first maximum value was observed on No. 80 day, followed by another on No. 83 day.

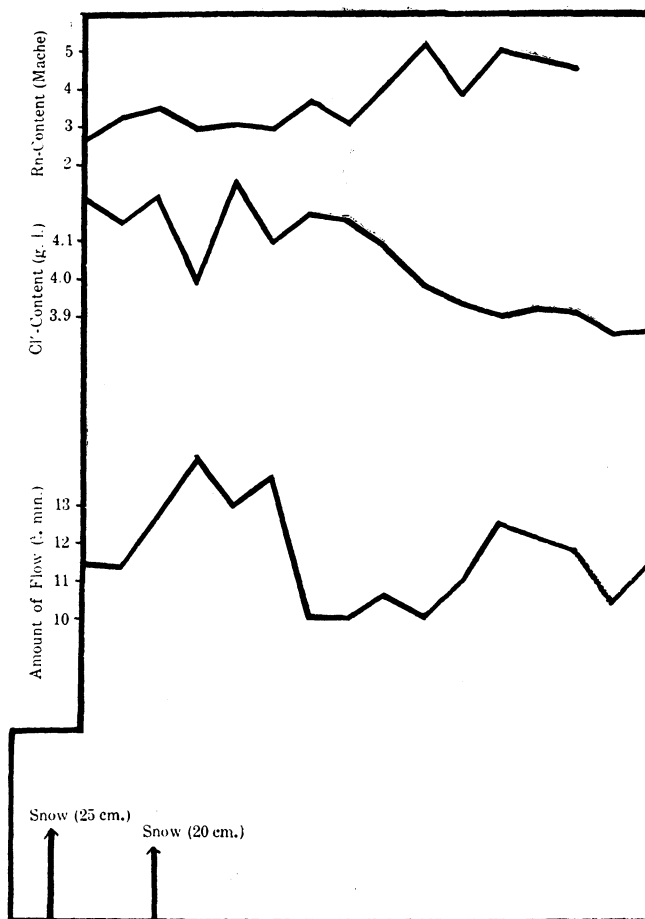


Fig. 9. Effect on Snow on the Radon Content of Spring A2 (Tuganero-no-yu) (No. 74 Day~No. 89 day.)

(5) Variation in the Bicarbonate Content. The variation in the bicarbonate content was also very marked. A maximum value was observed on No. 81 day, five days after the heavy snow, after which it gradually decreased.

(6) Variation in the Radon Content. Generally speaking, the radon content of spring A2 increased during the period of this investigation. What is notable, however, is that until No. 81 day the radon content and the chlorine content fluctuated in parallel, after which the relation was reversed, (the higher the radon content the lower the chlorine content).

General Considerations.

The variation in the radon content of this spring may be satisfactorily explained by assuming that "the original spring water was diluted by the thaw water, the two having mixed immediately after the snow melted." This thaw water contained very little of either chlorine or radon, because it had not passed through any thick layers of rocks or soils, whose radon it would have dissolved, had it passed through the rocks and soils which were believed to hold large amounts of radon. There is little doubt that during the period between No. 76 day and No. 81 day, spring A2 was diluted by such thaw water. After this period, however, it is believed that the thaw water, which had passed through fairly thick layers of rocks or soils containing the large amounts of radon, or had reached localities where large amounts of radon were accumulated, mixed with the original spring water, with the result that from the following day, the radon content increased and the chlorine content decreased. This conclusion receives support from the fact that the amount of flow increased after No. 81 day, reaching maximum on No. 85 day.

Variation in the Radon Content of Spring A9 during the Period from No. 129 day to No. 151 day.

The radon content of spring A9 was measured daily during the period from No. 129 day to No. 151 day, again. On No. 136 day, an extremely high value (12000) Mache was obtained (Table 12). In view of C. Genser's report in 1933 that the radon content of "Hindenburgquelle" showed 13500 Mache under the most favourable conditions, the radon content of spring A9 on No. 136 day may also be regarded as an instance showing the large amount of radon that could be concentrated in mineral spring waters under suitable conditions. The I_0 not being so constant, the value of 12000 Mache is not so accurate. The author believes, however, that nothing was wrong with the instrument. Another high value (7400 Mache) was obtained on No. 132 day. It may be noticed that both these high values were obtained on rainy days. On No. 140 day, however, no such high value was obtained, notwithstanding the heavy rain. On No. 132 day and No. 136 day, no marked changes in the Cl^- , CO_2 -content and in the pH and water temperature occurred. After the heavy rain on No. 140 day, the chlorine content diminished, then increased daily until it reached maximum value (4.2158 g. per litre) on No. 149 day. During this period the variations in the radon content was almost parallel with that of the chlorine content, as in the case after the snow of No. 60–61 days.

Table 12. Radon Content of Spring A9 on No. 136 Day.

Sample Taken: 5 c.c.		Time: 10.00 a.m.	
$\theta_1=34$ min.	$I_{01}=43.0$	$\theta_5=62$ min.	$I_{05}=52.5$
$\theta_2=45$ min.	$I_{02}=52.9$	$\theta_6=65$ min.	$I_{06}=60.6$
$\theta_3=50$ min.	$I_{03}=53.3$	$\theta_7=69$ min.	$I_{07}=65.0$
$\theta_4=55$ min.	$I_{04}=51.2$		
I_0 (mean value) = 53.3		$K=1.11$	
$V=5460$ c.c.		$Q \approx 12000$ Mache.	
$v=500$ c.c.			

Table 13.

No. of Day	pH	CO ₂ (g./l.)	Cl' (g./l.)	Radon Content (Mache)	Water Temperature (°C)
(129)	6.3	0.495	4.1981	2500	13.8
(130)	6.4	0.534	4.2123	2820	12.5
(131)	6.3	0.488	4.1626	2600	13.9
(132)	6.4	0.483	4.1445	7400	15.0
(133)	6.3	0.477	4.1662	2020	15.6
(134)	6.2~6.3	0.472	4.1520	1760	13.7
(135)	6.4	0.434	4.1485	2900	13.7
(136)	6.3	0.482	4.1623	12000	14.5
(137)	6.3	0.463	4.1301	1820	13.0
(138)	6.3	0.478	4.1875	1740	13.2
(139)	6.3	0.465	4.1769	1710	15.0
(140)	6.3	0.467	4.0953	1890	15.5
(141)	6.3	0.459	4.1095	1780	13.7
(142)	6.3	0.489	4.1485	1750	14.0
(143)	6.3	0.479	4.1516	1860	14.0
(144)	6.3	0.479	4.1662	1930	13.8
(145)	6.3	0.467	4.1520	1850	17.2
(146)	6.3	0.484	4.1875	2030	13.8
(147)	6.4	0.520	4.1452	2240	15.3
(148)	6.3	0.436	4.2087	2110	13.6
(149)	6.3	0.405	4.2158	2030	14.6
(150)	6.3	0.413	4.2003	2160	14.6
(151)	6.2	0.415	4.1662	2060	15.0

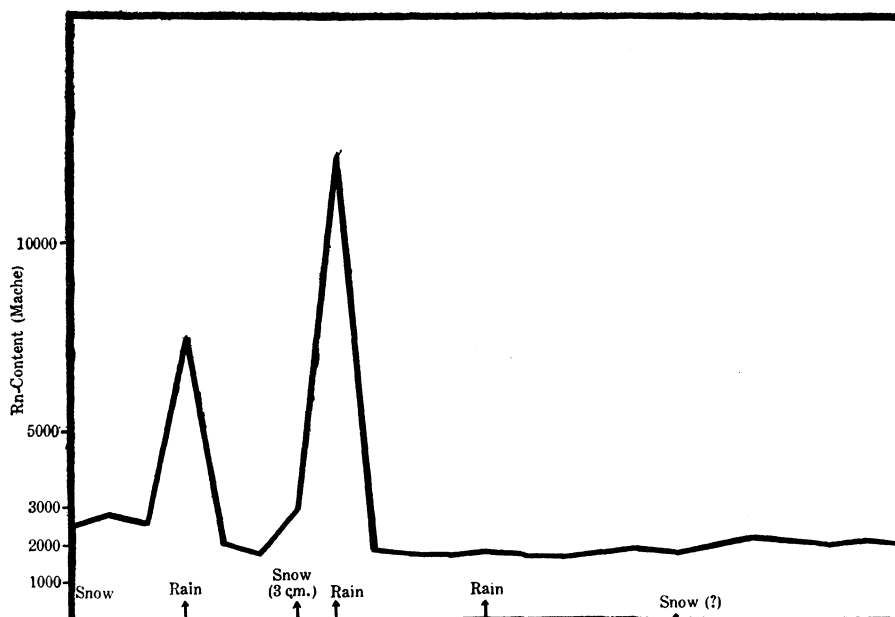


Fig. 10. Variation of the Radon Content of Spring A 9.
(No. 129 Day—No. 151 Day.)

4. Earthquakes and the Radon Content of Mineral Springs of Masutomi.

It is said that the spring at Ginsento changed considerably after the great earthquakes of 1923. Notwithstanding that K. Shiratori⁽¹⁶⁾ has reported on the effect of earthquakes on the radon contents of mineral springs, this geochemically interesting phenomenon is not yet satisfactorily studied. It is very difficult to ascertain any marked relation between the variations in the radon content of the mineral springs of Masutomi and the small earthquakes* that occurred in Yamanashi Prefecture, during the period of this investigation. (see Table 14).

Table 14.

No. of Day	Centre of Disturbance	Preliminary Tremors	No. of Day	Centre of Disturbance	Preliminary Tremors
(-10)	Hunazu	3.9 seconds	(49)	Kohu	2.2 seconds
(37)	Hunazu	6.0 seconds	(123)	Kohu	(?)

In the opinion of the author, who intends to study this problem more closely in future, the change in radioactivity of mineral springs is independent of phenomena occurring at depths within the earth, such as earthquakes, but is dependent on causes due to external conditions, mainly meteorological.

There seems to be no relation between the radioactive elements and earthquakes or volcanic activities. The only way in which the radioactivity of mineral springs would change with an earthquake is when the path of the mineral springs changes, with consequent changes in the amount of flow or in the velocity of flow. In such cases, the radon content of mineral springs changes, because the amount of radon accumulating in the mineral water would change with the flow velocity of the spring water.

5. Radon Content of Frozen Mineral Water.

In early January 1943, the author found that the spring water of A9 had frozen several meters distant from the place where it issued. Its thickness was about 10 to 20 c.m., and its area several square meters. This spring water, of which only very little flowed, cooled from its original temperature (16°C) to 0°C when it flowed several meters from where it issued. The radon content of this spring water, the temperature of which was 0°~1°C, was found to be about 250~470 Mache. With the intention of determining the radon content of its frozen mass, it was carefully crushed and washed with distilled water. Several blocks of this frozen mass (20 g.) were added to warm distilled water (480 g.), and after the pieces had melted the water was placed in the I. M. fontactoscope, shaken

* The author expresses his hearty thanks to Mr. S. Homma, of the Central Meteorological Institute, for his courtesy in acquainting the author with details of the intensity and the time of the earthquakes.

vigorously for thirty seconds and its radioactivity measured. The frozen mass of this spring water was found to contain determinable amounts of radon. In order to test whether or not this radioactivity was due to that of the spring water which adhered to the surface of the frozen mass and the frozen mass itself was not radioactive, the author tried the following experiment.

A large block of the frozen spring water was carefully washed first with distilled water and then with hot water until almost the whole of its outer part had melted away, leaving only the center of the mass (25 g.), which was carefully dissolved in warm distilled water and the total volume made up to 500 c.c. The water sample thus prepared was placed in the fontactoscope, and the radioactivity measured, with the following results (see Table 15, No. 3).

Table 15. Radon Content of Frozen Mineral Water.

	Sample Taken	Radon Content (Mache)
(1) A8 No. 1	10 g.	6.5
(2) A8 No. 2	20 g.	14.0
(3) A8 No. 3	25 g.	15.0
(4) A8 No. 4	20 g.	4.5
(5) A6 No. 1	30 g.	0.0

The value obtained comes close to that obtained in the former experiment, whence it may be concluded that about 15 Mache of radon is contained in 1 k.g. of the frozen mass of spring A8. The radon contents of samples taken elsewhere are shown in the annexed table.

The radon content of the frozen spring water taken from places more distant from the exit of the spring (Sample No. 4) is lower than that of samples taken from places nearer the exit (Sample No. 2 and No. 3) showing that the frozen masses from more distant places froze earlier than those from nearer places. This may be explained by assuming that radon cannot escape from ice, but that it decays, following the well-known decay equation,

$$Q = Q_0 e^{-\lambda t} \dots \dots \dots (1)$$

Assuming that (1) the radon had not escaped from the spring water when it froze and (2) that the spring water was not diluted by thaw water, the age of the ice may be calculated from the foregoing equation.

Q_0 radon content of spring water cooled to 0°C.
(250~470 Mache)

Q radon content of the sample (ice). (15~14 Mache)

Exit of Spring A8.

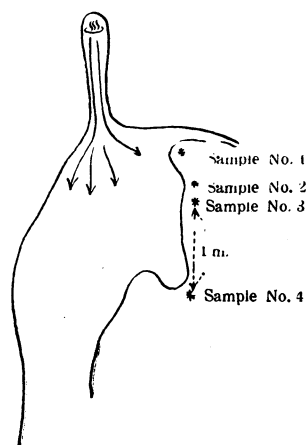


Fig. 11.

From the calculations the conclusion is that the ice was about 15~18 days old. These values are, of course, not so exact, seeing that some of the radon must have escaped when the water froze. The value obtained by the foregoing calculations is therefore believed to show the upper limits of the age of the ice. Therefore it may safely be said that the ice was formed not more than 15~18 days before—a conclusion not contradicted by actual observations.

6. Day-Time-Variations of the Radon Content of Spring A9.

The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector, was measured a number of times during the day-time. On No. 94 day it was very cold in the morning, but much warmer later in the day. The ground

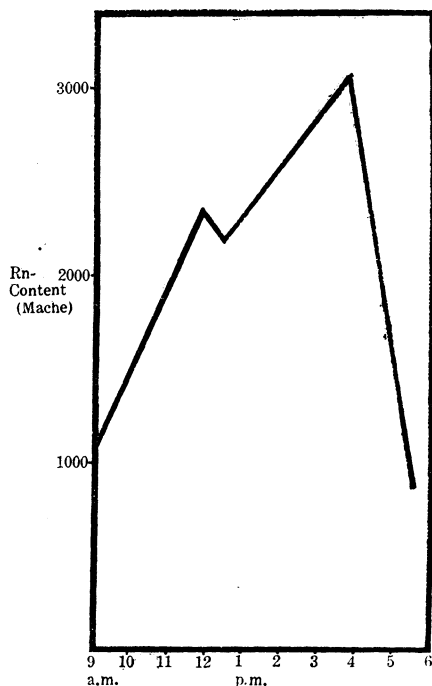


Fig. 12. Day-time variation of the radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 94 day.)

which froze in the morning melted in the afternoon, and the radon content showed the following variations. The content which was very low in the morning (1050 Mache) increased in the day-time, reaching at 3.45 p.m. the maximum of 3040 Mache. In the evening, when the air temperature dropped below 0°C and the ground froze, the radon content diminished again considerably. On No. 95 day, no such great increase in the radon content was observed, it being cloudy and cold the whole day. The ground which froze hard the preceding night did not melt later in the day.

The experiment which was repeated a number of times led to the following general conclusions:

(1) In winter, the radon content is very low in the morning, increases in the day-time with the thawing of the frozen ground and suddenly diminishes in the evening when the ground freezes again.

(2) On cloudy days in winter, no such marked increases in the radon content is observed.

(3) In spring, when it is warm, the variations during the day-time are not so large.

(4) The radon content of the water of spring A9, which was taken in the usual way, a 5 c.c. pipette used, does not show such marked variations in the day-time.

The constitution of spring A9 is supposed to be like that shown schematically in the following Fig. 13. The spring-water issuing from very small exits in the inner part of the spring contains, according to external conditions, different amounts of radon (large in the day-time when it is warm, and small when it is cold). These marked fluctuations in the radon content of the spring water are probably owing to the fact that the amount of water flow is very small and the velocity of flow very low. The radon content of the water that issues from the main exit of the springs is almost constant, even when the external conditions change considerably. The results of the present experiment show that the radon content of mineral springs is influenced by delicate changes in external conditions, such as air temperature, snow and rain, these changes manifesting themselves at points very close to the exits of the mineral springs.

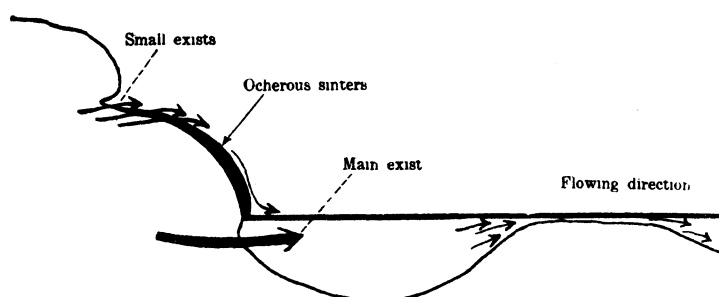


Fig. 13. Constitution of Spring A9.

Table 16. The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 94 day)

	Sample Taken (c c.)	Radon Content (Mache)
(1) 9.08 a.m.	1	1050
(2) 11.51 a.m.	1	2360
(3) 0.28 p.m.	1	2190
(4) 3.45 p.m.	0.5	3040
(5) 4.18 p.m.	2.5	2440
(6) 4.54 p.m.	4.5	1530
(7) 5 30 p.m.	2.5	860

Table 17. The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 95 day)

	Sample Taken (c.c.)	Radon Content (Mache)
(1) 8.46 a.m.	1	2370
(2) 9.21 a.m.	1	2270
(3) 10.10 a.m.	1	2180
(4) 10.46 a.m.	1	1820
(5) 11.28 a.m.	1.5	1420

Table 17.—(Continued)

	Sample Taken (c.c.)	Radon Content (Mache)
(6) 0.05 p.m.	1	1520
(7) 1.07 p.m.	2.5	1620
(8) 1.50 p.m.	1	1830
(9) 2.30 p.m.	1	1570
(10) 3.18 p.m.	1	1250
(11) 4.57 p.m.	1	1820

Table 18. The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 90 day)

	Sample Taken (c.c.)	Radon Content (Mache)
(1) 9.12 a.m.	2	1730
(2) 10.12 a.m.	1	2400
(3) 0.20 p.m.	0.5	2140
(4) 2.15 p.m.	0.5	3870
(5) 3.30 p.m.	1	1850

Table 19. The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 97 day)

	Sample Taken (c.c.)	Radon Content (Mache)
(1) 10.37 a.m.	0.75	2010
(2) 0.40 p.m.	0.5	2830
(3) 2.10 p.m.	0.6	3290
(4) 3.07 p.m.	0.55	2930
(5) 4.45 p.m.	0.45	2370
(6) 5.50 p.m.	0.55	3780

Table 20. The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 123 day)

	Sample Taken (c.c.)	Radon Content (Mache)
(1) 9.25 a.m.	0.7	2100
(2) 11.13 a.m.	1.0	2220
(3) 12.32 p.m.	1.0	2120
(4) 3.40 p.m.	1.6	1860

Table 21. The radon content of the water of spring A9, which was taken in the usual way, a pipette used. (No. 123 day)

	Sample Taken (c.c.)	Water Temp. (°C)	Radon Content (Mache)
(1) 11.48 a.m.	1.0	—	1910
(2) 1.26 p.m.	1.0	14.0	2010
(3) 2.06 p.m.	5.0	14.0	1910
(4) 5.24 p.m.	10.0	14.5	1835

Table 22. The radon content of the water of spring A9, which was drawn from the inner part of the exit of the spring by means of an injector. (No. 153 day)

	Sample Taken (c.c.)	Water Temp. (°C)	Radon Content (Mache)
(1) 7.27 a.m.	1	15.3	1830
(2) 8.53 a.m.	1	15.5	2000
(3) 10.22 a.m.	1	16.0	2240
(4) 11.42 a.m.	1	17.0	2060
(5) 0.58 p.m.	1	18.1	2040
(6) 2.22 p.m.	1	18.2	1850
(7) 3.48 p.m.	1	19.0	2140
(8) 5.15 p.m.	1	19.0	1800
(9) 6.37 p.m.	1	19.0	1740

Table 23. The radon content of the water of spring A9, which was taken in the usual way, a 5 c.c. pipette used. (No. 153 day)

	Sample Taken (c.c.)	Water Temp. (°C)	Radon Content (Mache)
(1) 6.27 a.m.	5	15.2	1540
(2) 8.07 a.m.	5	15.3	1390
(3) 9.32 a.m.	5	15.8	1450
(4) 10.57 a.m.	5	16.5	1350
(5) 0.20 p.m.	5	17.1	1270
(6) 1 34 p.m.	5	18.5	1480
(7) 3 05 p.m.	5	18.60	1480
(8) 4.33 p.m.	5	19.0	1350
(9) 5.47 p.m.	5	19.0	1260

7. The Radon Content of Springs in Masutomi, and Its Relation to the Carbon Dioxide Content.

The Radon Content of Spring A2, and Its Relation to the Carbon Dioxide Content.

The radon content of spring A2 was determined at a number of places. The spring water flows into a pipe about three meters long and then into a large bath, forming a fall about one meter high. The places where the water samples were taken are shown in Fig. 14. 500 c.c. of the water was used in determining the radon, with results as shown in Table 24. As will be seen from Figs. 15~17, marked relations hold between radon content and temperature, radon content and pH, and between radon content and carbon dioxide content.

This experiment also showed, as in the case of spring A6, that the radon in mineral springs escapes from the spring water very quickly after it has issued, and that the percentage of the radon that escapes is almost equal to that of the percentage of carbon dioxide that escapes.

Table 24.

Sample (See Fig. 13)	Radon Content (Mache)	CO ₂ Content (g./l.)	pH	Temperature (°C)
No. 1	3.76	0.686	6.4	29.0
No. 2	3.16	0.518	6.4	29.0
No. 3	2.38	0.296	6.5	28.0
No. 4	1.38	0.234	6.7	27.0

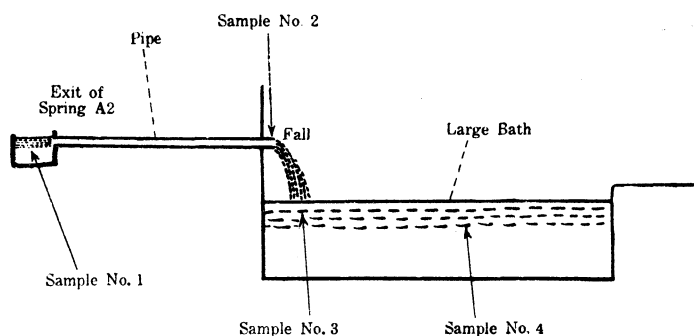


Fig. 14.

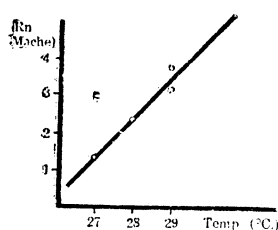


Fig. 15. Rn Content and Temp. of Spring A2.

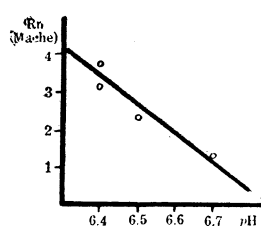


Fig. 16. Rn Content and pH of Spring A2.

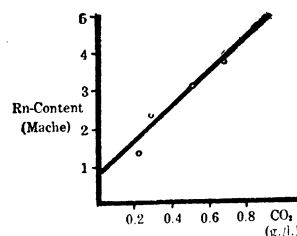
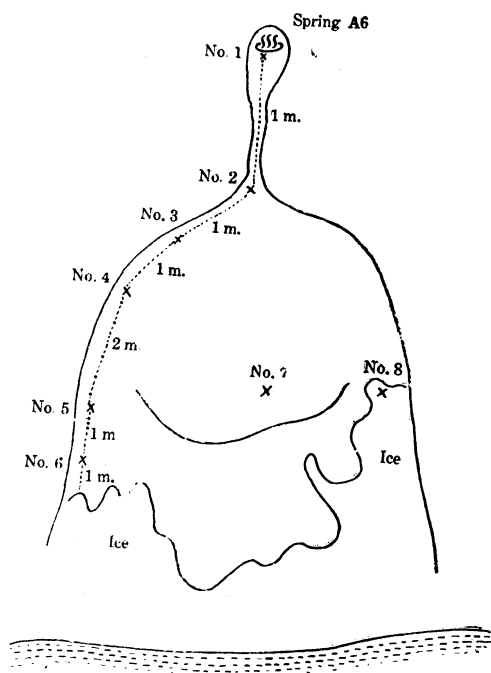
Fig. 17. Rn and CO₂ Content of Spring A2.

Fig. 18.

Radon Content of Spring A6, and Its Relation to the Carbon Dioxide Content.

The author intended to determine the radon content at various places in the path of the flow of Spring A6. The places where water samples were taken are shown in Fig. 18. The results of the experiment are given in Table 25. As will be seen from Figs. 19~20, marked relations hold between radon content and pH, radon content and carbon dioxide content, and between the radon content and distance from the place where the spring issues. From this experiment, it was found that radon and carbon dioxide diminish in fairly equal proportion.

The considerable change in the value of pH is believed to be owing to the escape of carbon dioxide.

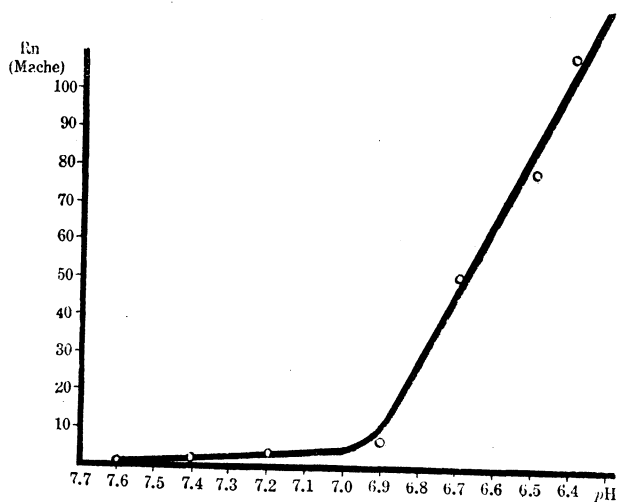


Fig. 19. Rn Content and pH of Spring A 6.

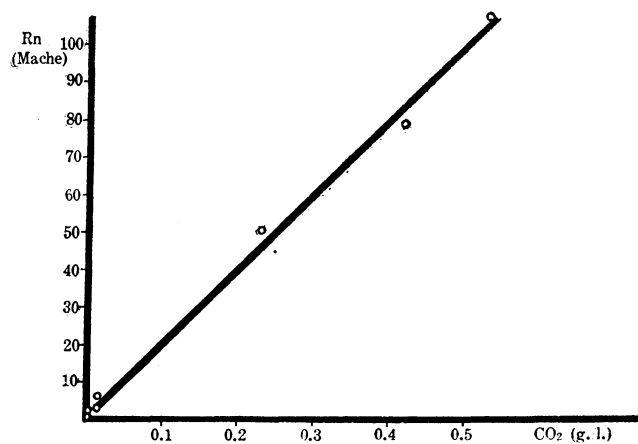
Fig. 20. Rn and CO₂ Content of Spring A6.

Table 25.

	Radon Content (Mache)	CO ₂ Content (g./l.)	pH	Temperature (°C)
No. 1	110	0.538	6.4	25.0
No. 2	79	0.422	6.5	23.8
No. 3	51	0.232	6.7	22.2
No. 4	7	0.013	6.9	21.7
No. 5	2	0.0070	7.4	14.0
No. 6	1	0.0011	7.6	7.0
No. 7	3.6	0.014	7.2	19.0
No. 8 (ice)	0	—	—	0

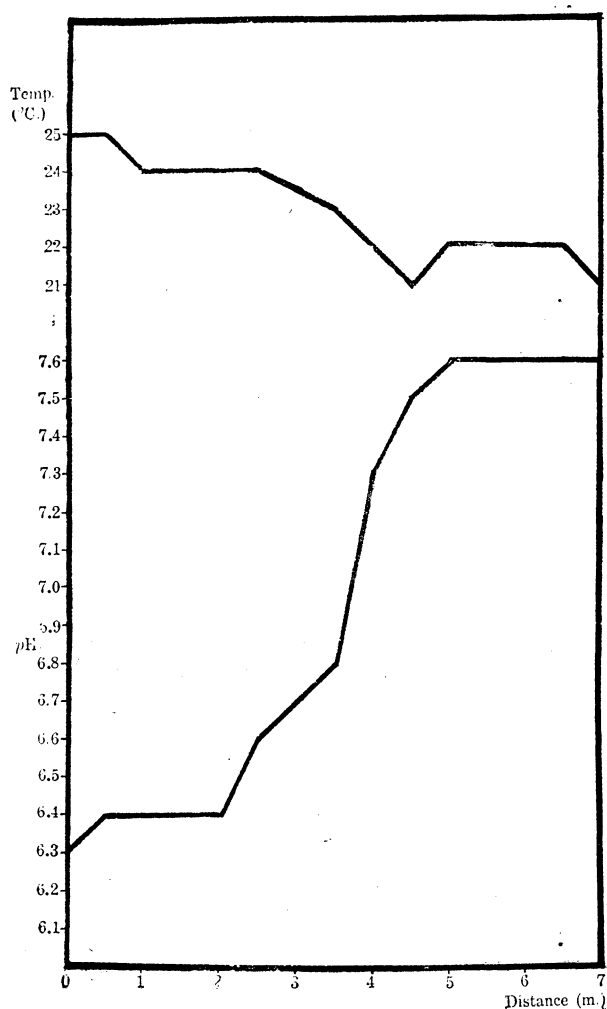


Fig. 21. Temperature and pH of Spring A6.

Table 26. Spring A7. (March 1943)

Distance from the place where the spring issues (c.m.)	Temperature (°C)	pH	Co ₂ Content (g./l.)	Cl' Content (g./l.)
No. 1 0	24	6.3	0.277	4.085
No. 2 50	24	6.3	0.258	4.120
No. 3 100	23	6.3	0.204	4.127
No. 4 150	23	6.4	0.185	4.124
No. 5 200	23	6.6	0.152	4.109
No. 6 250	23	6.7	0.111	4.124
No. 7 300	23	6.7	0.166	4.145
No. 8 350	23	7.0	0.084	4.127
No. 9 400	22	7.2	0.030	4.063
No. 10 450	22	7.5	0.020	—

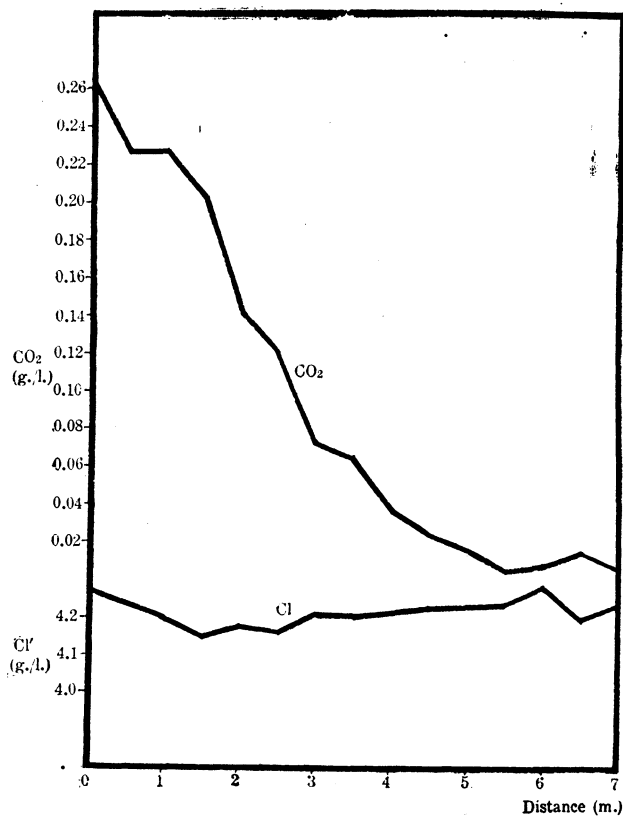
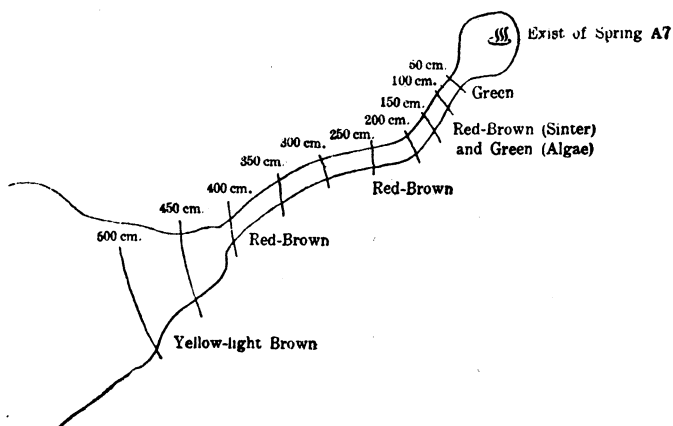
Fig. 22. Cl and Rn Content of Spring A 6.

Fig. 23. Spring A 7.

Table 27. pH and CO₂ Content of Spring A6. (March 1943)

Distance from the place where the spring issues (cm)		Temperature (°C)	pH	CO ₂ Content (g./l.)	Cl' Content (g./l.)
No. 1	0	25	6.3	0.265	4.273
No. 2	50	25	6.4	0.228	4.237
No. 3	100	24	6.4	0.228	4.202
No. 4	150	24	6.4	0.204	4.152
No. 5	200	24	6.4	0.142	4.184
No. 6	250	24	6.6	0.1205	4.163
No. 7	300	23.5	6.7	0.0740	4.219
No. 8	350	23	6.8	0.0662	4.205
No. 9	400	22	7.3	0.0389	4.219
No. 10	450	21	7.5	0.0253	4.237
No. 11	500	22	7.6	0.0175	4.237
No. 12	550	22	7.6	0.0058	4.244
No. 13	600	22	7.6	0.0097	4.290
No. 14	650	22	7.6	0.0156	4.202
No. 15	700	21	7.6	0.0078	4.248
No. 17	250 (left)	24	6.6	0.1655	4.202
No. 18	300 (left)	24	6.8	0.0878	4.343
No. 19	350 (left)	23	7.2	0.0741	4.237
No. 20	400 (left)	23	7.5	0.0547	4.280
No. 21	450 (left)	23	7.6	0.0195	4.138
No. 22	500 (left)	23	7.6-7.7	0.0156	4.180
No. 23	550 (left)	22	7.7	0.0097	4.234
No. 24	600 (left)	22	7.7	0.0058	4.265
No. 25	650 (left)	22	7.7	0.0058	4.184
No. 27	700 (left)	21	7.7	0.000	4.230

Table 28. Spring A9.

Distance (c.m.)	Temperature (°C)	pH	CO ₂ Content (g./l.)	Cl' Content (g./l.)
(1) 0	15.0	6.4	0.286	4.148
(2) 50	—	—	0.206	4.163
(3) 100	—	—	0.129	4.163
(4) 150	—	—	0.175	—

Table 29. Spring A9.

Distance (c.m.)	Temperature (°C)	pH
(1) 0	9.0	6.4
(2) 100	7.0	6.4
(3) 200	5.0	6.6
(4) 300	3.5	6.6
(5) 350	3.0	6.7
(6) 400	2.0	6.8

The Results Obtained at Spring B4.

The results obtained at Spring B4 are shown in the following Table.

Table 30.

	Temperature (°C)	Cl' (g./l.)	CO ₂ (g./l.)	pH
No. 1	22	1.670	0.561	6.0
No. 2	21	1.666	0.462	6.1
No. 3	18	1.574	0.475	6.1
No. 4	—	1.605	0.440	6.1
No. 5	19	—	0.411	6.1
No. 6	18	—	0.390	6.1
No. 7	17.5	—	0.318	6.1
No. 8	16.5	—	0.187	6.4
No. 9	14.5	—	0.102	6.7

[Rn/CO₂] Ratio in the Mineral Springs of Masutomi.

It has already been shown that although radon and carbon dioxide diminish in fairly equal proportions from springs A6, A7, A2, etc., the chlorine and bicarbonate contents are almost constant at various places in the path of the flow of these springs. It was also pointed out that after the snow of No. 60–61 days, the radon content and the CO₂ content of spring A9 fluctuated quite parallel.

It seems very difficult to explain why the Rn/CO₂ ratio of springs at Masutomi, issuing so close to one another, should differ so much. Table 31 shows, for example, the Rn/CO₂ ratio of springs A2, A6, A7, A8 and A9. The following are two probable explanations:

Hypothesis (1). The CO₂ and Rn have the same origin.

In this hypothesis, we suppose that the CO₂ and the radon have the same origin. The Rn/CO₂ ratios of all the mineral springs are supposed to be practically the same at depths in the earth. Since the velocity of flow differs with attendant conditions, the time required for the spring waters to reach the surface of the earth from the place where the carbon dioxide and the radon are supplied differs with each spring. Since radon decays, following the equation,

$$Q = Q_0 e^{-\lambda t} \dots \dots \dots (1)$$

the Rn/CO₂ ratio of the springs, whose velocity of flow is small, is supposed to be also small, while in those springs, whose velocity of flow is large, the Rn/CO₂ ratio is supposed to be also large.

Hypothesis (2). The CO₂ and Rn have different origins.

In this hypothesis, we suppose that the CO₂ and the Rn have different origins. It is supposed that the Rn/CO₂ ratio of the original spring

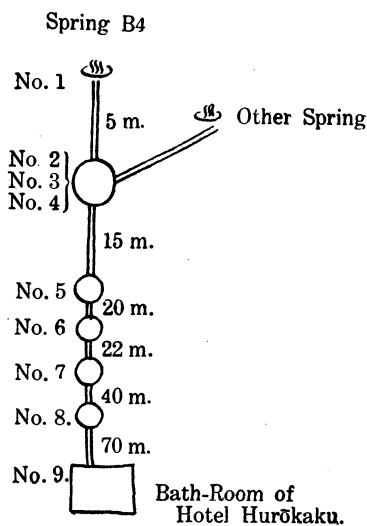


Fig. 24.

water of Masutomi (at depths within the earth) is not so large. Its ratio is supposed to be almost the same as that of spring A2. The reason why the above-ratio for springs A8 and A9 has an extremely high value is probably that springs A8 and A9 issue through layers of radioactive soils or of uranium minerals formed secondarily from radium or uranium in the spring waters. Springs A8 and A9 take up considerable amounts of radon passing through such layers near the surface of the earth. It is supposed that spring A2, on the other hand, does not pass through such layers as have high contents of radioactive elements. Owing to the insufficiency of one data, it is not easy to say which of the two hypotheses is more likely to be correct. In the author's present opinion, the latter hypothesis is more probable than the former, because springs with apparently large velocity of flow, such as A2 and A3, have low Rn/CO_2 ratios notwithstanding that, according to the former hypothesis, such springs with higher velocity of flow ought to have larger Rn/CO_2 ratios.

Table 31. Rn/CO_2 Ratio of a Number of Springs.

	Rn Content (Mache)	CO_2 Content	$[\text{Rn}/\text{CO}_2]$
Spring A2	3.76	0.686	5.5
Spring A6	110	0.538	204
Spring A7	60	0.277	216
Spring A8	1300	0.292	4460
Spring A9	1530	0.467	3280

8. Chemical Composition of the Mineral Springs of Masutomi.

The analysis of the cold spring "Nibuzawa" No. 1 by the Tokyo Imperial Hygienic Laboratory, which was performed as early as 1914, gave the result as shown in Table 32. This spring may thus be classified as "Earthy Common Salt Springs". The cold springs "Kamigawara" (also called "Wadegawara") No. 1, "Yunokubogawara-no-yu", "Tugane-yu" No. 1(A), and "Totikubo" No. 1 having nearly the same composition as that of "Nibuzawa" No. 1, were classified as "Earthy Common Salt Springs".

The cold spring "Kuridaira" No. 1, the composition of which is nearly the same as that of "Nibuzawa" No. 1, differing from the latter only in the smaller proportion of bicarbonates of alkaline-earth metals, was classified as "Common Salt Spring". The analyses of spring A9 and spring A49 are shown in Table 33. The chemical composition of these two springs being almost alike, they may be classified as "Earthy Common Salt Spring". The total analyses of the other springs have not yet been made.

The chlorine contents of A6, A7, A8, A9 and the four springs in Hotel Tuganero are almost alike. The chlorine contents of the springs of "C-Group" (five springs in Ginsento) are slightly higher than those of the other springs. The chlorine content of spring B4 is exceptionally low.

Table 32. Chemical Composition of Spring B1 (Nibuzawa).
(Tokyo Imperial Hygienic Laboratory). (1914).

Temperature 23.5°C. Total residue : ca. 7.41. Flow of water : ca. 77 hectolitres in 24 hours.

Cations	Anions.
K ⁺ 0.13765	Cl ⁻ 3.14674
Na ⁺ 2.43382	SO ₄ ⁻⁻ 0.46988
NH ₄ ⁺ 0.00106	HCO ₃ ⁻ 1.47765
Ca ⁺⁺ 0.23677	
Mg ⁺⁺ 0.02085	HBO ₂ 0.16910
Fe ⁺⁺ 0.00140	H ₂ SiO ₃ 0.16792
	CO ₂ 0.26432
Radioactivity	394.12 Mache's units

Table 33.

	Spring A 9	Spring A 49
Total Residue (g./l.)	9.14	9.11
Ca ⁺⁺	0.311	0.303
Mg ⁺⁺	0.010	0.007
(Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	0.090	0.086)
H ₂ SiO ₃	0.144	0.124
SO ₄ ⁻⁻	0.611	0.598

9. The Constituents in Minute Quantities of the Mineral Springs of Masutomi.

Aside from the radon and the radium contents, the constituents of the mineral waters were studied in detail at Masutomi, a part of which was described in the previous papers. In this section, a general survey of our investigation into the minute constituents of the mineral springs of Masutomi will be made.

(a) *Spectroscopic Analysis.* A number of mineral springs of Masutomi were studied spectroscopically by Prof. Kimura, and the following elements were detected. (See Table 34).

Table 34. An Example of the Results of the Spectroscopic Analysis
by Prof. Kimura.

Tuganero No. 1 (Spring A2)

Li Na K Cu Be Mg Ca Sr Ba B Al Si Ge Ti P As V Mn Fe

The presence of beryllium in Tuganero-no-yu (A2 and A3) is very interesting.

(b) *Boron.* An appreciable amount of boron is often found in the mineral springs of Masutomi.⁽²⁷⁾ The geochemical significance of the high

* (27) T. Tagaya, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research*, **21** (1942), 165.

content of boron and the strong radioactivity of mineral springs is not yet clear.

(c) *Heavy Metals, Such as Copper, Lead and Zinc.*

In the previous paper, it was reported that the copper and the lead contents of most of the mineral springs in Masutomi seem to be less than about 50 γ per litre. Exact experiments recently performed showed that the copper content of the "Kinsento" spring, the "Tuganero" spring, etc. is about 10 γ per litre. The copper was determined volumetrically by the dithizone method as described in the previous papers. The lead content of some of the mineral springs in Masutomi, according to the author's recent analysis, is believed to exceed 100 γ per litre; these will be described in greater detail later.

The zinc content of the springs of Masutomi is 26~224 γ per litre, and *the smaller the pH value the higher the zinc content of these springs.*

(d) *V, Cr, Mo.* Vanadium in the mineral springs of Masutomi was detected by Sandell's colorimetric method. Chromium and molybdenum were, however, not detected by this method.

(e) *Radium.* The radium content of mineral springs in Masutomi was measured for the first time by T. Nakai, in 1936-1937. The author measured the radium content of 38 springs and his determinations are still being continued. The spring E1 showed the highest value (84.36×10^{-12} g. Ra per litre.).

(f) *Uranium.* The presence of uranium was detected by the fluorescence method, its concentration in spring A9 being estimated by M. Nakanishi to be about 10^{-4} ~ 10^{-5} g. per litre. The results will be reported later in detail.

10. Sinters of Masutomi.

It is mentioned in the "Mineral Springs of Japan" that beautiful sinter-coated leaves occur on the creek-bed into which the water of Kinsento flows. The yellowish-brown deposits are sometimes coated with green algae. Beautiful sinters are formed near the exits of springs in Masutomi, that of spring B1 (Nibusawa), spring A6, and spring A7 being the most beautiful. Old sinter-deposits are found on the roadside near "Osiba-spring", the site being now under cultivation. At "Totikubo" a large old sinter, nearly several meters high, is found, the old exit of the spring on top of it having stopped. The spring issues at present from an exit a slight distance away from this old sinter forming a new beautiful sinter deposit (Table 35). The presence of the old sinters near the present exit shows that the exit of the springs had displaced itself in remote times. The chemical composition, surface form and physical properties (porosity and capillary properties) of sinters are supposed to be greatly influenced by living organisms (algae, bacteria etc.) in the springs. The relations between the properties of springs and the sinter deposits require to be chemically studied in greater detail in order to clarify the geochemical meanings of living things in mineral springs as a "catalyzer" in the formation of sinter deposits.

The chemical composition of the sinter of spring A6 taken on Dec. 17, 1943, is shown in Table 35. The sample was taken at places 1–2 meters distant from the exit of the spring. The usual method of gravimetric analysis was used (CO_2 content obtained by difference). Fig. 25 is a

Table 35. Chemical Composition of the Sinter of Spring A6.

CaO	33.52%	45.70%
MgO	0.07	0.10
Fe_2O_3	9.12	12.68
Al_2O_3		
MnO	tr.	tr.
CO_2	22.97	31.90
SO_4 "	0.71	0.96
H_2SiO_3	6.23	8.66
H_2O	27.38	
	100.00%	100.00%

sketch of the external appearance of the sinter of spring A6. The surface colour of the deposits is yellowish-brown to greenish-brown, and its back reddish-brown. Although in external appearance they seem to be ocherous sinters, chemical analysis showed that their main constituent is calcium carbonate. In the usual hot springs, it is believed that when the bicarbonate ion (HCO_3') breaks up, losing carbon dioxide in the atmosphere, normal calcium carbonate is formed and, being insoluble, is precipitated, the reaction being



The author tried to analyze the flowing spring at various points over the surface of the sinter deposits, at spring A6, with the object of ascertaining the exact manner in which the sinters of this spring, the external appearances of which so markedly differ at various points, are formed (See Table 25 and 27).

It is interesting that, notwithstanding that the Cl' - and HCO_3' contents are almost constant everywhere, the CO_2 content rapidly diminishes until at the lowest places (about 7 meters distant from the exit of the spring) the CO_2 content of the over-flowing spring water is almost 0 m.g. per litre. Analyses of the sinters at different places are now in progress, the results of which will be reported in due course. Although it is not yet impossible to discuss the

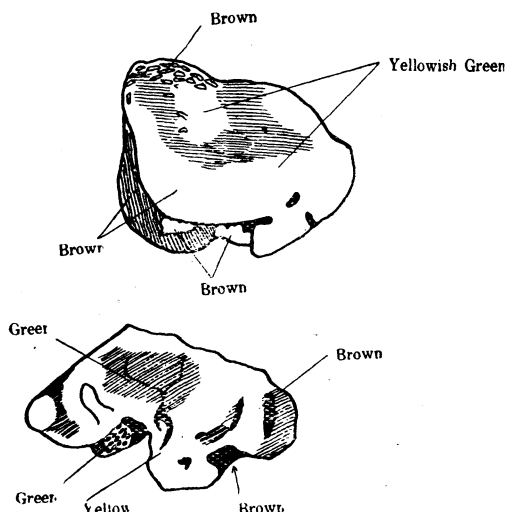


Fig. 25. Sinter-Deposits of Mastomi Spring A6.

“geochemistry of sinter”, the results of the present investigation show how important the chemical analysis of the sinters in biological investigations of mineral springs is. Generally speaking, the sinter is supposed to be formed and characterized by the following factors:

- (1) Chemical composition and the temperature of the spring water.
- (2) Location of the exit of the spring.
- (3) Conditions of precipitation.
 - (a) Oversaturation by cooling.
 - (b) Oversaturation by evaporation.
 - (c) Oversaturation by the escape of gas.
 - (d) Life-phenomena.

The author intends to study the above-mentioned phenomena in greater detail in future in order to be able to understand how the elements, especially the radioactive ones, behave geochemically throughout the following processes:

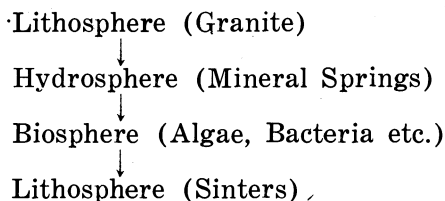


Table 36. Radon Content of Mineral Springs at Totikubo.

	Temperature (°C)	Rn Content (Mache)	Date
Spring No. 1	12	128	No. 96 day
Spring No. 2	12	204	No. 92 day
Spring No. 3	17	950	No. 185 day
Spring No. 4	20	51.1	No. 184 day
Spring No. 5	27.0	15.6	No. 185 day
Spring No. 6	23	4.4	No. 184 day
Spring No. 7	19	11.4	No. 184 day
Spring No. 8	17.4	121	No. 185 day
Spring No. 9	16	9.0	No. 185 day
Spring No. 10	—	7.4	No. 185 day
Spring No. 11	7.0	6.89	No. 92 day

11. General Discussions.

The author recalls here the following two experiments that were made in the laboratory with the object of ascertaining the general laws governing the transition of radon from minerals into liquid media so that with their aid the variations in radioactivity of various springs could be explained.

Spitzuin's Experiment.^{(28) (29)} V. I. Spitzuin placed radioactive mine-

(28) V. I. Spitzuin, *Trav. radium et mineraux radioactifs acad. sci. U.R.S.S.*, **2** (1926), 264. *Chem. Abstracts*, **25**, 2914. *Chem. Zentralblatt*, 1927, II, 2442.

(29) V. I. Spitzuin, *ibid.*, **2** (1926), 272.

erals (pitchblend, autunite, samarskite, thorianite, etc.) in flowing water and measured the radioactivity of the water and found that.

(1) *The amount of radon(x) which dissolves in flowing water in unit time is independent of the velocity of the stream.*

He expected from this result that in the case of hot springs, the radon content will diminish with increase in the amount of flow.

(2) *The smaller the size of the particles of the radioactive minerals the larger the amount of radon dissolved(x).*

(3) *Except for thorianite, the higher the water temperature the larger the amount of radon dissolved(x).*

Mache and Markstein's Experiment.⁽³⁰⁾ In 1935, H. Mache and G. Markstein studied the escape of radon into flowing water from rocks containing radium and experimentally proved that, owing to the slight occlusion property of the rock for various gases, the amount of gas entering the water from unit surface in unit time is independent of the temperature of the water, as also of the amount of radon already present.

They reported that in nature these conditions are only imperfectly approximated.

The Experiments in Masutomi.

The results of the present investigation on the effect of snow and rain on the radon content and on the chemical composition of radioactive springs may be summarized as follows:

(1) In spring A9, the radon content fluctuates more than that of the chlorine, bicarbonate, and carbon dioxide contents.

(2) During the dry season, the lower the temperature the lower the radon content of spring A9.

(3) After snow or rain, the radon content increase considerably.

(4) On very cold days, the radon content suddenly decreases. With these facts, together with the results of other investigators as basis, the mechanism of radioactive springs will now be briefly discussed.

The mechanism of the formation of radioactive springs in Masutomi can be easily understood by assuming that these springs pass through a layer of radioactive minerals (or soils rich in radioactive elements, such as radium and uranium), as in the case of Spitzuin's experiment. Fig. 26 gives a good idea of radioactive springs as they are supposed to be. Spring A has a low radon content (spring A2 in Masutomi, having 3~4 Mache of radon) while spring B has an extremely high radon content (spring A9 in Masutomi having 1500~2000 Mache of radon). Spring B passes through a layer of radioactive elements (not yet clear whether they are radioactive minerals or not). The bulk of the radon in spring B comes from this source of radon, that coming from the original springs being very small in amount, almost the same as that in spring A which does not pass through any source of radon, as will be seen from Fig. 26.

The author's result obtained in Masutomi is *the higher the temperature the higher the radon content of mineral spring*, a result in agreement with Spitzuin's experiment. The author's second conclusion, namely *the higher the amount of flow the higher the radon content*, however, does not

(30) H. Mache and G. Markstein, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Klasse. Abt. II a*, **144**(1935), 489.

agree with the results obtained by Spitzuin. This contradiction may be explained by assuming that in nature there are numerous sources of radon and paths of spring water. The author's idea will be seen from Fig. 27, in which $R_1, R_2, R_3, R_4, R_2', R_3', R_4'$ are the sources of radon in paths $P_1, P_2, P_3, P_4, P_2', P_3', P_4'$. In the dry season, when the amount of flow from the springs is very low, the spring water is believed to flow only through

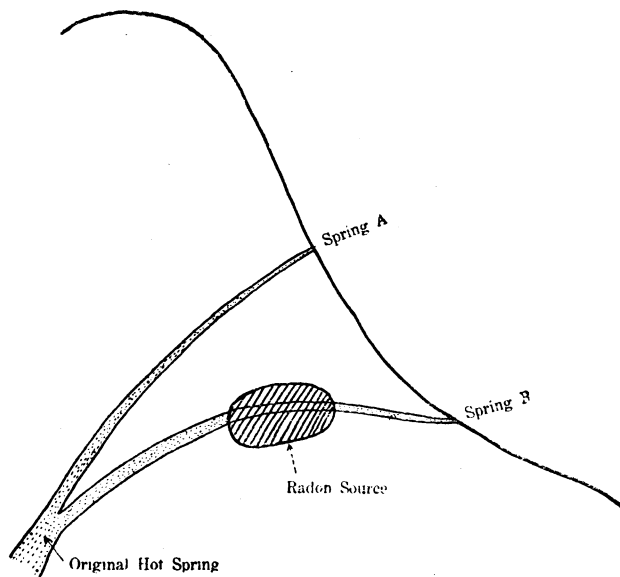


Fig. 26.

path P_1 , the other small paths being dry during this period. Since after rain or snow, however, the amount of flow increases, and the spring water passes through all paths, the spring water takes up large amounts of radon that have accumulated in paths $P_3, P_3', P_4, P_2', P_3', P_4'$ during the dry days, whence it follows that the radon content of radioactive springs increases with an increase in the amount of flow following rain or snow.

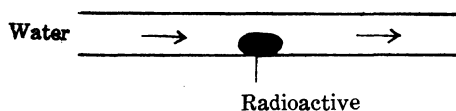


Fig. 27. Spitzuin's Experiment.

In Spitzuin's experiment, the source of radon was radioactive minerals, such as autunite, pitchblend, etc., whereas in Masutomi we do not know whether or not such radioactive minerals exist near the surface of the earth. In the following section, the author attempts to ascertain by calculation whether or not the amount of radium brought from depths in the earth by mineral springs, such as spring A2, A3 (with high radium content), is sufficient to supply radon to the strongly radioactive springs from which only very small quantity of water flows.

One Probable Hypothesis on the Source of Radon.—(“Sinter-Theory”).

Since the half-value period of radon is 3.825 days, it is believed that the source of the radon in mineral springs is not deep in the earth. It is

generally accepted that the radon content of mineral springs is characterized by the last of the rocks through which the mineral water passed. Radioactive springs are usually found in regions of granite. The high radon content of spring A9 is, however, very difficult to explain merely by the fact that this spring issues from a granite region. As will be seen

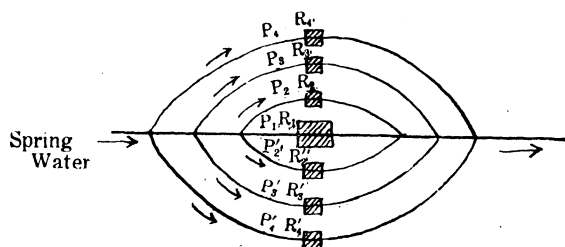


Fig. 28.

from Table 37 by Nakai,⁽³¹⁾ the radium content of the rocks in Masutomi does not much exceed those of rocks from other places in Japan. Since no radioactive minerals have yet been discovered in Masutomi-region, it is difficult to conclude that radioactive minerals near the ground surface of Masutomi are the source of radon in mineral springs.

Table 37. Radium Content of the Rocks in the Masutomi Region. (Determined by T. Nakai.)

Rocks	Location	Radium Content g./g. $\times 10^{12}$
Granite	Yuzawa	0.76
Metamorphic rock (from sandstone)	Wadegawara	0.71
Sand stone	Siokawa	0.56
Shale	Siokawa	0.76

Table 38. Radium Content of Sinter Deposits from Mineral Springs of Masutomi.

(Determined by T. Nakai.)

Spring	Radium Content of Deposit. g./g. $\times 10^{12}$
Tuganero-simo-no-yu	175
Higasiobi-no-izumi	19.2
Siokawara	18.4
Ginsento-huru-yu	9.6
Kuridaira No. 3	8.8

According to T. Nakai, ochreous deposits of mineral springs (usually called "Radium-fossil") contain appreciable amounts of radium, as is shown in Table 37. It was our opinion that these ochreous deposits, as

(31) T. Nakai, not yet published.

well as the soils containing it, and the weathering products of granites, are the source of radon in mineral springs, as will be clear from what follows:—

Three springs (A2, A6, and A9) will now be compared, and the relations between the radon content and other factors explained in detail. Spring A9 issues from a spot very close to the River Hontanigawa, spring A2 in the grounds of Hotel Tuganero, and spring A6 from a place slightly higher in level than that whence spring A9 issues. Except for their radon contents, the chemical composition of these three springs is very similar. The large differences in the radon contents of these three mineral springs may be explained by assuming that the ocherous sinters of mineral springs, accumulated since very remote times, cover the surface of the granite whence the mineral springs issue. Since these soils are usually porous,

Table 39. Radon Content of Mineral Springs at Kawarazaki.

(a) Springs A49. 3000-9000 Mache. (See page 39.)

(b) Kawarazaki-kami-no-yu Springs.

	Temperature (°C)	Rn Content (Mache)	Date
Spring No. 1	21.2	290	No. 91 day
Spring No. 2	16.0	400	" "
Spring No. 3	19.0	260	" "
Spring No. 4	21.0	290	" "
Spring No. 5	15.0	485	" "
Spring No. 6	18.5	480	" "
*Spring No. 7	22	275	" "
Spring No. 8	13	650	" "
Spring No. 9	15	905	" "
Spring No. 10	17	465	" "
Spring No. 11	—	17.7	Nov. 1942

* Amount of Flow 1.83 l./min. (No. 185 day).

(c) Kawarazaki-simo-no-yu Springs.

	Temperature (°C)	Rn Content (Mache)	Date
*Spring No. 1	8.8	19.9	No. 92 day
Spring No. 2	8.8	42.7	" "
**Spring No. 3	5	29.4	" "
Spring No. 4	5	43.7	" "
Spring No. 5	5	106	" "
***Spring No. 6	6	235	" "

* Amount of Flow 100-200 c.c./min.

** Amount of Flow 150 c.c./min.

*** Issues from sinter.

holding considerable amounts of radium, they are supposed to be very good accumulators and reservoirs of radon. The high radon content of spring A9 is probably due to the fact that this spring passes through a very

extensive area of such sinter deposits, and the low radon content of spring A2 is probably owing to the fact that it issues almost directly from the granite.

Fig. 29 shows that the mineral springs of Group A along the line AB contain the more radon the lower the level whence they issue.

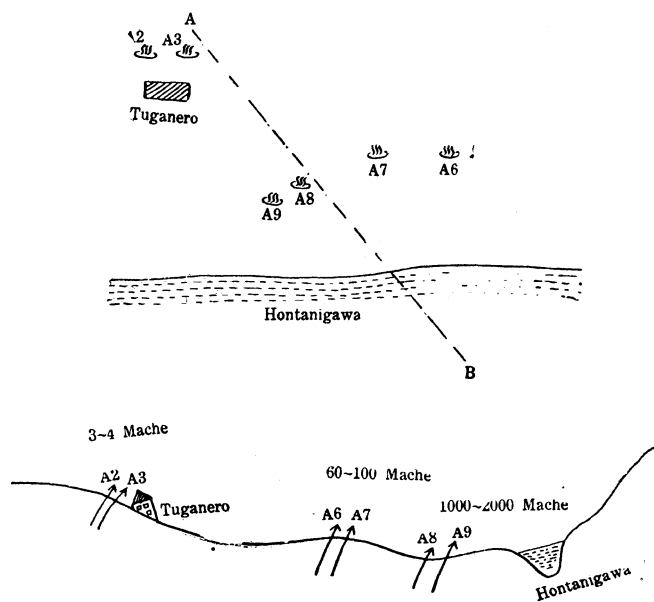


Fig. 29.

Fig. 30 shows that mineral springs of Kawarazaki along the line AB contain the more radon the higher the level whence they issue (Table 39).

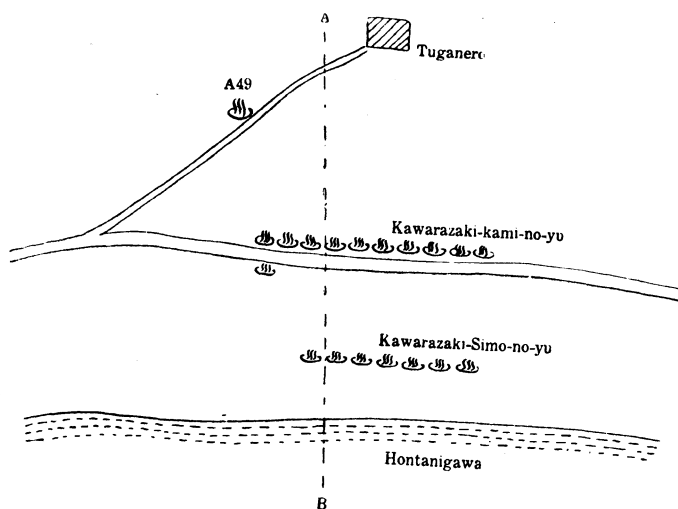


Fig. 30 A.

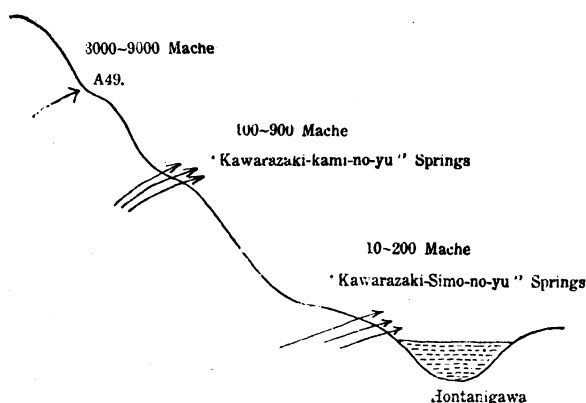


Fig. 30 B.

A Trial of Mathematical Consideration.

The following calculations show that the very large amount of radon in spring A9 (and A8) could be supplied from the radium that had been brought to the surface of the earth by springs A2, 3, etc.

The amount of radium brought to the surface of the earth by the mineral springs in time dt may be given by the equation,

$$dN_1 = K_1 dt \dots\dots\dots (1)$$

where K_1 is the amount of radium brought to the surface of the earth in unit time.

The radium decays, following the well-known equation,

$$dN_2 = -\lambda N dt \dots\dots\dots (2)$$

where λ = decay constant of radium

N = the amount of radium, brought to the surface of the earth by the mineral springs and accumulated in this region.

The amount of radium that is taken away in time dt from this region, for example by the rivers, is given by the equation,

$$dN_3 = -K_3 dt \dots\dots\dots (3)$$

where K_3 is the amount of radium that is removed in unit time by the river.

The increase of radium in this region is, therefore, given by the equation,

$$\begin{aligned} dN &= dN_1 + dN_2 + dN_3 \\ &= K_1 dt - \lambda N dt - K_3 dt \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

Solving this differential equation, assuming that when $t=0$, $N=0$, we get the general equation,

$$N = \frac{K_1 - K_3}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots (5)$$

Assuming that $K_1 \gg K_3$

$$N = \frac{K_1}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots (6)$$

when $t \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \frac{K_1}{\lambda} \dots\dots\dots (7)$

then the amount of radium brought to the surface of the earth, by spring A2 for example, is estimated to be about 5×10^{-12} g. Ra per second. Therefore if this value is given to K_1 , and as

$$\lambda = 1.39 \times 10^{-10} \text{sec.}^{-1} \dots\dots\dots (8)$$

we get $N = 0.28 \text{ g.} \dots\dots\dots (8)$

(8) shows that if spring A2 had been issuing constantly during a very long period of time, and that the radium thus brought to the surface of the earth had not been removed from this region, there ought to be accumulated in the region near spring A2 about 0.28 g. of radium.

The amount of radon formed from 0.28 g. of radium in one year can then be calculated by the equation

$$Q = Q_0 e^{-\lambda t} \dots\dots\dots (9)$$

where $\lambda = 1.39 \times 10^{-10} \text{sec.}^{-1}$

$$t = 3.16 \times 10 \text{ sec. } (= 1 \text{ year})$$

$$(Q_0 - Q)_{1 \text{ year}} = 0.0026 \text{ g. Rn}$$

As 1 Curie = 6.5×10^{-6} g.

$$\frac{0.0026}{6.5 \times 10^{-6}} = 400 \text{ Curie/year.} \dots\dots\dots (10)$$

The foregoing calculation shows that about 400 Curie of radon is formed every year. If the total amount of flow is assumed to be 1 litre per minute and their average radon content 5000×10^{-10} Curie per litre, then the radon discharge of springs A8 and A9 is calculated to be about 0.26 Curie every year.

Therefore only 0.26 Curie out of 400 Curie of the radon is consumed annually in spring A8 and A9. This is only 0.065% of 400 Curie.* The remaining 99.935% is not consumed in springs A8 and A9, but either escapes into the air or decays while it remains in the rocks or soils.

Summary.

(1) A number of strongly radioactive springs were discovered in Masutomi, Yamanasi Prefecture.

* If it is assumed that this amount of radon (400 Curie) were consumed without loss every year to supply the radon to springs A8 and A9, a radioactive spring having a radon content of $100/0.065$ times higher than that of springs A8 and A9, namely, $5000 \times 10^{-10} \times 100/0.065 = \text{about } 7700000 \times 10^{-10}$ Curie will be obtained.

(2) The radon content of a number of very small springs near spring A8 and A9 at Higurasi-no-huti was measured. On No. 88 day, spring A84 showed a content of 7130 Mache. On the same day the radon content of spring A9 (when the water sample was drawn with an injector from the inner part of the exit of the spring) registered 6870 Mache.

(3) A strongly radioactive spring was discovered in Masutomi on No. 155 day, the radon content of which (spring A49, Dairokuten-no-izumi) is supposed to be always 3000 to 4000 Mache, although values higher than 5000 Mache were obtained at the time the sample was drawn, a small injector used.

(4) The radon, chlorine, carbon dioxide contents, the amount of the flow and the water temperature, of spring A2 were measured daily during the period between No. 74 day and No. 89 day, and the effect of snow on the radon content, together with the chemical composition of the mineral springs was studied. The variation in the radon content of this spring is explained by assuming that the original mineral spring was diluted by thaw water.

(5) The radon content of spring A9 was measured daily during the period between No. 1 day and No. 98 day.

(6) The radon content of spring A9 fluctuated between 1030 and 1900 Mache during this period.

(7) The radon content increases after snow or rain.

(8) The higher the water temperature the higher the radon content.

(9) The variation in the chlorine, bicarbonate, and the carbon dioxide contents were also measured daily during this period.

(10) On No. 136 day, the radon content of spring A9 registered 12000 Mache.

(11) In winter, on very cold and clear days after snow, the radon content is very low in the morning, increases in the day-time with the thawing of the frozen ground, and suddenly diminishes in the evening when the ground freezes again.

(12) The radon content of frozen mineral water was measured.

(13) $[Rn/CO_2]$ ratio in the mineral springs of Masutomi was discussed.

(14) It was very difficult to ascertain any marked relation between the variations in the radon content of the mineral springs of Masutomi and the small earthquakes that occurred in Yamanashi Prefecture, during the period of this investigation.

(15) The total analyses of spring A9 and spring A49 were intended.

(16) A general survey of our investigation into the minute constituents of the mineral springs of Masutomi was made.

(17) The chemical composition of the sinter of spring A6 is described.

12. Conclusion.

The author, after repeatedly measuring the radioactivity of one of the most radioactive mineral springs in the world, attempted in this paper

to clarify the mechanism of formation of strongly radioactive springs, and obtained a number of geochemically interesting results, thus enabling a theoretical discussion on this problem.

To some readers the discussions proposed in this paper may appear rather speculative and very qualitative, but it is hoped that they may contain some germs of what might in the future be developed into a more perfect general theory of strongly radioactive springs. The author hopes to resume the discussion when more sufficient data have accumulated.

The writer takes this opportunity of heartily thanking to Prof. Kenjiro Kimura for his kind guidance in the course of this study. The cost of this research was defrayed from the Scientific Research Encouragement Grant from the Department of Education, to which the writer's thanks are due.

*Chemical Institute, Faculty of Science,
Imperial University of Tokyo*

Die elektrochemische Oxydation freier Fetten- Sulfonsäure. I. Äthansulfonsäure.

Von Moriaki YOKOYAMA und Wataru ISHIKAWA.

(Eingegangen am 7. Februar 1944.)

Bei Gelegenheit der Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation von aromatischen Sulfonsäuren⁽¹⁾ fand einer der Autoren, dass die gegen chemische Reagentien so widerstandsfähigen Sulfonsäuren an der Anode nicht unbeträchtlich angegriffen werden.

Es interessierte uns deshalb, das Verhalten der freien Alkylsulfonsäuren bei Einwirkung von anodischem Sauerstoff kennen zu lernen.

Beschreibung der Versuche.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem cylindrischen Glasgefäß, welches durch einen Kautschukstopfen verschlossen wurde, durch den ein mit einem Quecksilberverschluss gasdicht abgeschlossener Rührer geführt worden war. Zur Kondensation des Wasserdampfes wurde ein kleiner Liebig'scher Kühler durch eine Bohrung des Stopfens durchgeführt.

In der einen Versuchsreihe wurde jeweils eine Lösung von 4 gr. freier Äthansulfonsäure⁽²⁾ in 150 cm³ 10%iger Schwefelsäure in einer cylindrischen Bleidioxidanode, in der Tonzelle mit 0.05 Amp./cm² unter starker Rührung elektrooxydiert, in einer anderen Versuchsreihe eine Lösung von 4 gr. freier Äthansulfonsäure in 150 ccm Wasser an einer cylindrischen platinieren Platinanode⁽³⁾ unter den gleichen Bedingungen behandelt. Die Temperatur der Lösung wurde durch ein elektrisch geheiztem Wasserbade auf 75°–80°C gehalten; die durchgeführte Strommenge betrug 27F/Mol.

Während der Elektrolyse trat keine Färbung des Anolyten ein. Schon kurz nach dem Stromschluss gab eine Probe des Anolyten bei den beiden Anodensorten (Platin und Bleidioxyd) mit Kaliumjodid eine Jodabscheidung. Man könnte dieselbe auf die Bildung von Perschwefelsäure oder aber Caro'scher Säure bei der Elektrolyse an der Bleidioxidanode zurückführen, bei der Elektrolyse an Platinanoden kann man wohl die Reaktion einer Sulfopersäure⁽⁴⁾ mit der Gruppe -SO₃H zuschreiben, da der Elektrolyt unter den oben erwähnten Bedingungen von Schwefelsäure frei ist.

Daher ist anzunehmen, dass eine persäureartige Substanz auch bei der weiteren Oxydationen wie den von aromatischen Sulfonsäuren eine Rolle spielt.

(1) M. Yokoyama, *Helv. Chem. Acta*, XII (1929), 756; XIII (1930), 1257; vgl. dies Bulletin, 6(1931), 275.

(2) Die nötige Äthansulfonsäure stellten wir aus äthylschwefelsäurem Natrium nach Angaben von Fr. Mayer (*Ber.*, 23(1880), 911) her.

(3) Bei der Elektrolyse an Platinanoden benutzten wir Pergamentpapier als Diaphragma, mit dem die Platinkathode umwickelt wurde.

(4) E. Stocker, *Helv. Chem. Acta*, VII (1924) 1064; M. Yokoyama, *ibid.* XII (1929) 756.

Nach Durchsenden von etwa 6F/Mol wurde stets der stechende Geruch von Essigsäure bemerkt. (etwa 12F/Mol bei der Platinanode).

A. Die gasförmigen Reaktionsprodukte: Während der Elektrolyse wurde das Kathodengas ins Freie geleitet, das Anodengas aber nach einer ähnlichen Methode, wie sie bei der elektrochemischen Oxydation⁽⁵⁾ von Tolu-p-Chinon ausgeführt wurde, sorgfältig auf Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Äthylen⁽⁶⁾ und Sauerstoff analysiert. Als Sperrflüssigkeit der Messapparatur diente gesättigte Natriumchloridlösung, als Gasabsorptionsmittel 60%ige Kalilauge⁽⁷⁾ für Kohlendioxyd, 200 cm³ 2-N Salpetersäurelösung,⁽⁸⁾ die mit Natriumnitrat gesättigt war und 40 gr. Quecksilbernitrat enthielt, für Äthylen, Natriumhydrosulfidlösung für Sauerstoff, und ammoniakalische Kupferchlorürlösung für Kohlenmonoxyd. Einige unserer zahlreichen Daten sind hier in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1.

Anode: Bleidioxidanode.

Stromstärke: 2.94 Amp.

Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Farad	Volumina im Sauerstoff- coulometer. (ccm)	Anoden- gas (ccm)	Prozente der aufgefangenen Gasprodukte				Strom- ausbeute %
			CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	
3	93.6	84.0	—	—	97.5	2.4	12.5
6	93.6	84.2	0.8	—	96.7	2.5	13.7
9	93.3	84.6	1.4	—	96.2	2.4	13.6
12	92.1	82.8	1.6	—	95.6	2.8	13.9
15	98.1	87.0	1.8	0.6	95.2	2.4	14.7
18	96.0	84.6	2.0	1.4	94.2	2.4	17.2
21	96.6	83.1	2.5	2.1	92.9	2.5	20.0
24	97.2	84.9	6.7	3.0	87.9	2.4	23.3
27	99.0	70.8	8.3	3.5	85.7	2.5	28.7

Wie aus den Tabelle (1) und (2) hervorgeht, ist die Stromausbeute sehr schlecht. Das kann man leicht verstehen, da die organischen Sulfosäuren als sehr stabile Verbindungen bekannt sind und in der Regel durch chemische Oxydationsmittel nicht verändert werden. Die Menge des Kohlenoxyds ist gering und von Anfang an fast konstant. Die Bildung des Äthylens begann erst nach Durchsenden einer Strommenge von etwa 12F/Mol bei der Elektrolyse an beiden Anoden.

(5) M. Yokoyama und W. Ishikawa, dieses Bulletin, 6(1931), 275; 7(1929), 756.

(6) Äthylen wurde auch noch durch den Farbumschlag einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung auf Grün und durch die Umwandlung mit Brom zu Äthylenbromid nachgewiesen.

(7) 60%ige Kalilauge absorbiert praktisch kein Äthylen nach Fujio und Shirai. (Ber. des Brennstoff-Forschungsinstitut der Marine, Tokuyama, Japan. (Kaigun Nenryosho Hokoku), IV 1923.

(8) Fujio und Shirai, *ibid.*

Tabelle 2.

Anode: Platinierte Platinblech.

Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Stromstärke: 2.5 Amp.

F/Mol	Vol. im Sauerstoffs- coulometer (ccm)	Anoden- gas (ccm)	Prozente der aufgegangeenen Gasprodukte				Strom- ausbeute (%)
			CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	
3	93.6	89.1	—	—	97.9	2.0	6.8
6	93.6	88.8	—	—	98.0	2.0	7.0
9	93.6	88.8	—	—	98.0	2.0	7.0
12	93.8	87.9	—	—	98.0	2.0	9.0
15	91.0	85.5	0.3	0.5	96.6	2.6	9.6
18	94.3	87.9	0.6	1.6	95.8	2.0	10.6
21	92.2	85.8	0.7	2.7	94.5	2.1	12.5
24	96.3	83.7	1.4	2.8	93.3	2.5	19.0
27	96.6	78.1	2.8	2.9	92.3	2.0	25.4

B. Die in Äther leicht löslichen Produkte:

Essigsäure—Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt von 3 einzelnen Versuchen aufgesammelt und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde nach dem Einengen mit einer Bariumcarbonat aufschlämmung längere Zeit geschüttelt. Nach Trennung und Filtration der wässrigen Schicht und Verdampfen des Filtrats erhielten wir Bariumacetat. (Ausbeute: 0.31 gr. an der Bleidioxidanode).

Das Bariumsalz wurde nach Umkristallisieren aus Wasser bei 45°C⁽⁹⁾ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Analyse ergab folgende Werte:

0.1352; 0.1093 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure

0.1226; 0.1207 gr. BaSO₄.

Gef.: Ba=53.37; 53.30%.

Ber. für (C₂H₃O₂)Ba: Ba=53.72%.

C. Die mit Äther nicht extrahierbaren Produkte: Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurde die gut ausgeätherte Anodenflüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig eingetrocknet. Bei der Elektrolyse an der Platinanode konnten wir hierauf Schwefelsäure isolieren, die als Bariumsulfat gravimetrisch analysiert wurde; (0.9575 gr. BaSO₄ entsprechend 0.4022 gr. H₂SO₄): Das so erhaltene Natriumsalz konnte mit einer grossen Menge von siedendem Alkohol in einen löslichen (a) und unlöslichen Teil (b) zerlegt werden. Der erstere betrug etwa 4.9 gr.

(a) Die im siedenden Alkohol lösliche Substanz:

Äthansulfonsäure—Durch fraktionierte Umkristallisation aus wenig siedendem Alkohol konnte eine leicht lösliche und eine schwer lösliche Fraktion erhalten werden. Die leicht lösliche Fraktion wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser gereinigt und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure analysiert.

0.1917 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure.

0.1027 gr. Na₂SO₄.

(9) Walker und Fyffe, *J. Chem. Soc.*, **83**(1903), 172.

0.1749 gr. Subst. gaben nach Pringsheim 0.3080 gr. BaSO_4 .

Gef.: Na=17.35; S=24.19%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{SNa}$: Na=17.42; S=24.24%.

Nach diesen Analysen und anderem Beobachtungen handelt es sich um die unveränderte Äthansulfonsäure. Dieser Teil betrug etwa 0.8 gr., also waren ca. 20% des Ausgangsmaterials nicht Oxydiert worden.

Sulfoessigsäure—Die in Alkohol schwerer löslichen Kristalle wurden durch Lösen in einer kleinen Menge Wasser und Ausfällen durch Zusatz von Alkohol wiederholt gereinigt. Das Natriumsalz wurde nach dem Reinigen durch nochmalige Umkristallisation bei $100^\circ\text{C}^{(10)}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0.1829; 0.2015 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1410; 0.1525 gr. Na_2SO_4 .

0.2101; 0.1821 gr. Subst. gaben nach Pringsheim 0.2417;

0.2268 gr. BaSO_4 .

Gef.: Na=24.96; 24.50%; S=15.80; 17.10%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{SNa}_2$; Na=25.00; S=17.39%.

Der Rest des Natriumsalzes wurde in Alkohol suspendiert und durch Zusatz konzentrierter Salzsäure in NaCl und freie Verbindung zerlegt; die so erhaltene freie Säure schmolz nach Umkristallisation aus Alkohol bei 82°C .

Das von der freien Säure dargestellte Bariumsalz wurde der Analyse unterworfen.

0.5021 gr. Subst. verloren bei $200^\circ\text{C}^{(11)}$ 0.0316 gr. Wasser.

Gef.: H_2O =6.39%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_5\text{SNa} + \text{H}_2\text{O}$: H_2O =6.13%.

0.01831 gr. Subst. gaben nach dem Trocknen bei 200°C und nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1528 gr. BaSO_4 .

0.1021 gr. Subst. gaben nach dem Trocknen bei 200°C nach Pringsheim 0.0833 gr. BaSO_4 .

Gef.: Ba=49.08; S=11.20%.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_2\text{SO}_5\text{Ba}$: Ba=49.82; S=11.63%.

Diesen Beobachtungen nach handelt es sich um Sulfoessigsäure.⁽¹²⁾

(b) *Die in Alkohol unlösliche Substanz:*

Methandisulfonsäure—Die Trennung und Identifizierung des in siedenden Alkohol nicht löslichen Natriumsalzes war eine Schwierigere Aufgabe, als wir vermuteten; nach verschiedenen Versuchen entschlossen wir uns, die Natriumsalze in folgender Weise behandeln. Die Salze suspendierten wir in absolutem Alkohol und behandelten sie mit konzentrierter Salzsäure, um die freie Sulfonsäure zu erhalten und Natriumsulfat zu isolieren. Nach dem Trocknen wurde die frei werdende Sulfonsäure mit absolutem Alkohol extrahiert. Die Alkohollösung hinterliess nach dem Verdampfen eine weisse kristallinische, sehr hygroskopische Masse, die in einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit Bariumchloridlösung versetzt wurde. Das

(10) A. Collmann, *Ann.*, **148**(1868), 110.

(11) Fr. Fichter, *Ber.*, **48**(1915), 1949.

(12) Vgl. F. Carl, *ibid.*, **14**(1881), 64.

so erhaltene Bariumsalz wurde mit heissem Wasser behandelt.

Aus dem in heissem Wasser fast unlösliche⁽¹³⁾ Bariumsalz wurden nach G. Schroeter⁽¹⁴⁾ hellgrüne Kupfersalzkristalle dargestellt, die nach dem Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol der Analyse unterworfen wurden.

0.5620 gr. Subst. verloren beim Erhitzen auf 140°–150°C.

0.1357 gr. H₂O.

Gef.: H₂O=24.15%; Ber. f&r CH₂S₂O₆Cu+4H₂O: H₂O=23.25%.

0.1624 gr. Subst. (getrocknet auf 140°–150°C) gaben durch Glühen

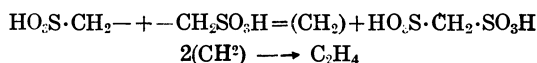
0.4980 gr. CuO.

Gef.: S=27.00; Cu=27.42%.

Ber. für CH₂S₂O₆Cu: S=26.99; Cu=26.74%.

Auf Grund dieser Analysen und der Beobachtung der Löslichkeit der Salze handelt es sich vermutlich um Methandisulfonsäures Kupfer. Aber die Substanzmenge war so gering, dass wir weitere Reaktionen zur Identifizierung nicht durchführen konnten.

Es ist vorläufig nach Fichter⁽¹⁵⁾ anzunehmen, dass bei Bildung der Methandisulfonsäure mit der Äthylenbildung (von der im Abschnitt A die Rede war) zusammenhängt, indem die durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus Sulfoessigsäure entstandenen Reste, anstatt sich zu polymerisieren, unter Ausscheidung von Methylen mit einander reagieren:



Äthylendisulfonsäure—Die in heissem Wasser in Lösung gehende Bariumsalze⁽¹⁶⁾ wurden aus heissem Wasser mehrmalig umkristallisiert; dadurch konnten wir weisse prismatische Krystalle erhalten, deren Analyse nach dem Trocknen bei 100°–120°C folgende Werte ergab.

0.1256 gr. Subst. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure.

0.0800 gr. BaSO₄.

0.1221 gr. Subst. gaben nach Pringsheim 0.1167 gr. BaSO₄.

Gef.: Ba=41.25; S=18.78%.

Ber. für C₂H₄S₂O₆Ba: Ba=42.21; S=19.71%.

Die freie Säure schmolz zwischen 83° und 99°C. (nach Miolati⁽¹⁷⁾ sollte der Smp. um 100°–104°C. liegen). Es könnte nach der Analyse ein äthylendisulfosäures Barium sein.

Ueber das Verhältnis der Bildung von Methan- und Äthylendisulfonsäure sollen die bereits im Gang befindlichen Versuch Klärung bringen.

Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes vorläufige Schema über den Oxydationsverlauf bei der Äthansulfonsäure aufstellen. Es lautet:

(13) H. J. Backer, *Zeit. Physik. Chem.*, **130**(1927), 177.

(14) G. Schroeter, *Ann.*, **418**(1919), 161.

(15) *ibid.* (4) Aug. Husemann, *Ann.*, **126**(1863), 275; vgl. auch Beilstein IV (4 Auflage), 11.

(16) A. Miolati, *Ann.*, **262**(1891), 66.

(17) A. Miolati, *ibid.*

Die elektrochemische Oxydation freier Fetten- Sulfonsäure. II. Sulfoessigsäure.

Von Moriaki YOKOYAMA und Wataru ISHIKAWA.

(Eingegangen am 7. Februar 1944.)

Als Fr. Fichter und T. Lichtenhahn⁽¹⁾ die elektrochemische Oxydation der freien Sulfoessigsäure untersuchten, erhielten die genannten Autoren, an Platinanoden in wässriger Lösung, als charakterisierbares Produkt Schwefelsäure und Kohlendioxyd.

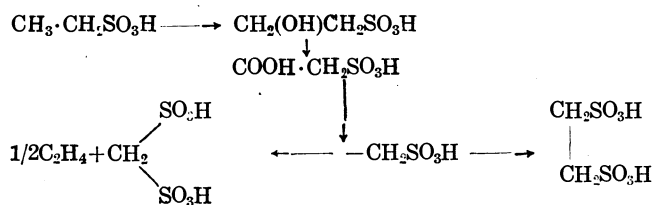
Nun haben wir bei Gelegenheit einer Untersuchung über die elektrochemische Oxydation der Äthansulfonsäure⁽²⁾ zeigen können, dass Methan- und Äthylendisulfonsäure in der Elektrolysenprodukte gefunden wurde. Die Bildung wurde dabei nach folgendem Schema erklärt:

Es ist darnach anzunehmen, dass Sulfoessigsäure bei elektrochemischer Oxydation auch die gleichen Disulfonsäuren ergaben.

Um einerseits die Annahme über den Verlauf der Oxydation von Äthansulfonsäure zu stützen, und um anderseits die Fichtersche Arbeit zu ergänzen, haben wir daher jetzt auch den Verlauf der elektrochemischen Oxydation von Sulfoessigsäure studiert.

(1) Fr. Fichter und T. Lichtenhahn, *Ber.* **48**(1915), 1959.

(2) M. Yokoyama und W. Ishikawa, dieses Bulletin, **19**(1944), 85.



4 gr. freier Sulfoessigsäure⁽³⁾ wurde nach derselben Einrichtung und Bedingungen, wie die bei der Oxydation der Äthansulfonsäure erwähnt wurde, an der Bleidioxidanoden oder an der Platinanoden elektrolysiert.

Während des Verlaufes der Elektrolyse wurde nach den gleichen Absicht und Methode die in den Anodenraum entweichenden Gase vorsichtig analysiert. Die folgende Tabelle zeigt einige typische Versuche:

Tabelle 1.

Anode: Bleidioxyd.

Stromstärke: 2.6 Amp.

Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Temp.: 75°C.

Anolyt: 4 gr. in 100 ccm 10%iger H₂SO₄.

F/Mol	Sauer- stoffs- coulom. (ccm)	Anoden- gas (ccm)	Aufgefangene Gase								Strom- ausbeute
			CO ₂		C ₂ H ₄		O ₂		CO		
			ccm	%	ccm	%	ccm	%	ccm	%	
1.5	85.6	79.3	5.7	7.2	0.3	0.5	69.8	91.6	0.5	0.5	18.4
3	85.6	79.8	4.4	5.5	0.6	0.7	72.6	93.6	0.2	0.2	15.2
4.5	80.6	77.6	5.7	7.3	0.5	0.6	70.0	91.9	0.2	0.2	13.1
6	81.2	79.2	5.2	6.6	0.5	0.6	72.2	92.6	0.2	0.2	11.1
7.5	81.7	79.0	5.0	6.3	0.6	0.7	72.4	92.7	0.3	0.3	11.1
9	82.5	79.2	4.7	5.9	0.4	0.5	73.3	93.9	0.2	0.2	11.1
10.5	82.4	79.5	4.6	5.8	0.3	0.4	73.0	94.2	—	—	11.4
12	84.0	79.5	4	5.0	0.3	0.4	75.8	95.0	—	—	9.8
13.5	81.0	79.3	3.6	4.5	—	—	79.7	95.5	—	—	7.8
15	81.6	80.0	3.6	4.5	—	—	75.0	95.5	—	—	8.1

Wie aus der Tabelle ersieht, ist das Verhalten der Anodengase nicht so versiedlich, doch ist die Stromausbeute an der Platinanode etwas geringer als die an der Bleidioxidanode. Die stromausbeute bei der beiden Anoden ist am Anfang verhältnismässig grösser, steigt aber in Gegensatz zu der bei der Oxydation von Äthansulfonsäure langsam ab. Zum Unterschied von der Oxydation freier Äthansulfonsäure, wo an der Anode erst nach dem Durchsenden von 15F/Mol Äthylen entwickelt werden, beobachtet man nach halbstündige Elektrolyse freier Sulfoessigsäure regelmässig das Auftreten von Äthylen.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der fast farblose Anolyt

(3) Die verbrauchte Sulfoessigsäure wurde aus Chloressigsäure nach Angaben von Stillich (*J. pr. Chem.* (2) 73 (1906) 541) hergestellt.

Tabelle 2.

Anode: Platiniertes Platin.

Stromstärke: 2.5 Amp.

Stromdichte: 0.05 Amp./cm².

Temp.: 75°C.

Elyt.: 4 gr. freier Sulfoessigsäure in 150 ccm Wasser.

F/Mol	Sauerstoff-Coulom. (ccm)	Anodengas (ccm)	Aufgefange Gase								Strom- ausbente
			CO ₂		C ₂ H ₄		O ₂		CO		
			ccm	%	ccm	%	ccm	%	ccm	%	
1.5	82.7	79.8	0.3	0.4	0.4	0.5	68.3	96.5	2.1	2.6	17.6
3.0	86.1	80.3	0.1	0.1	0.3	0.5	74.5	98.6	0.7	0.8	13.6
4.5	84.1	79.9	0.2	0.2	0.7	0.8	74.5	98.2	0.7	0.8	12.6
6.0	85.4	80.2	0.1	0.1	0.7	0.9	76.0	97.8	1.0	1.2	10.1
7.5	82.2	79.5	0.2	0.2	0.6	0.7	74.7	98.0	0.9	1.1	8.0
9.0	81.6	79.3	0.3	0.3	0.4	0.5	75.7	98.1	0.9	1.1	6.3
10.5	80.2	79.0	0.2	0.2	0.2	0.2	74.6	98.5	0.8	1.0	6.2
12.0	80.0	79.2	0.2	0.2	0.8	0.9	74.8	97.8	0.9	1.1	5.6
13.5	81.2	79.9	0.1	0.1	0.4	0.5	76.2	98.5	0.7	0.9	6.1
15.0	79.5	79.5	0.1	0.1	0.2	0.3	75.7	98.6	0.8	1.0	5.1

mit Äther mehrmals (etwa 10 mals) ausgeschüttelt. Der Ätherlösung hinterliess keine säureartige (z. B. Essigsäure) und merkwürdige Substanz.

Der mit Äther extrahierte Elektrolyt wurde mit Bleicarbonat gegen Lackmus neutralisiert und abfiltriert. (Der Niederschlag wird hinunter die Rede sein). Das Filtrat ergab sich nach der Vakuumdestillation eine bräunlich gefärbte Masse, die danach durch Behandlung mit Wasser in einen löslichen und unlöslichen Teil abgeschieden. Die wässrige Lösung wurde nach dem Befreien des Bleis mit Schwefelwasserstoff in Vakuum eingedampft. Es hinterliess eine weisse Kristalle, die im Alkohol löslich, sauer gegen Lackmus und sehr hygroskopisch war und bei 83°C schmolz. Es war also das Ausgangsmaterial.

Die im Wasser sehr schwer lösliche Masse wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Bleis hindurchgeschickt wurde. Das von Blei-Ionen befreite Filtrat hinterblieb, nachdem es unter Minderdruck zur Trockne eingedampft worden war, einen braunen, sehr zerfliesslichen und sauer reagierenden Rückstand. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und nach dem Verdampfen des Alkohols im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Nach dieser Behandlung haben wir weisse kleine tafelförmige Kristalle⁽⁴⁾ neben harzige Oel erhalten. Nach dem Abpressen auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol schmolzen die Krystalle bei 99–101°C⁽⁵⁾. Es liegt somit nahe der Äthylen-

(4) R. Otto, *J. pr. Chem.* (2), **36**(1887), 438.

(5) Es sollte nach Miolati bei 104°C liegen. (*Ann.* **262**(1891), 66).

disulfonsäure. Zur weiteren Identifizierung der Säure wurde mit Natriumcarbonat Natriumsalz dargestellt und analysiert. Es ergab sich folgende Werte.

1.4910 gr. Subst. verloren bei 130°C 0.2045 gr. H₂O.

Subst.=1.4910 H₂O=0.2045 Gef.: H₂O=13.41 %;

Ber. für C₂H₄SO₄Na+2H₂O⁽⁶⁾: H₂O=13.32%.

0.218 gr. Subst. getrocknet bei 130° gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1341 gr. Na₂SO₄.

0.3521 gr. Subst. getrocknet bei 130° gaben nach Pringsheim 0.6779 gr. BaSO₄.

Ber. für C₂H₄S₂O₆Na₂: Na=19.65; S=27.40%.

Gef.: Na=19.58; S=26.44%.

Behandlung des bei der Neutralisation des Anolytes mit Bleicarbonat entstandenen Niederschlag wurde folgendermassen durchgeführt. Der Niederschlag wurde im absolutem Alkohol suspendiert und mit konzentrierter Salzsäure behandelt um die Sulfonsäure vom Blei freizumachen. Durch Filtrieren und Verdampfen auf dem Wasserbade zur vollständigen Trocknen hinterliess das Filtrat eine weisse Masse, die wieder in wenig Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat gegen Lackums neutralisiert. Nach nochmaligem Trocknen der Lösung wurde eine weisse kristallinische Substanz erhalten. Die Substanz wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Wir konnten dadurch einen löslichen und einen sehr schwer löslichen Natriumsalz erhalten.

Das im Alkohol lösliche Natriumsalz wurde in einer kleine Menge Wasser gelöst und mit Tierkohle gereinigt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhielten wir weisse schönen, sehr hellen rhomboëdrischen Kristalle⁽⁷⁾, die im Luft getrocknet und analysiert:

0.2505 gr. Subst. verloren im Vakuum über Schwefelsäure

0.0501 gr. Wasser.

Subst.=0.2505; Gef.: H₂O+20.00%.

Ber. für CH₂S₂O₆Na₂+3H₂O: H₂O=19.70%.

0.1005 gr. Subst. getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.6503 gr. Na₂SO₄.

0.1405 gr. Subst. getrocknet im Vakuum über Schwefelsäure gaben nach Pringsheim 0.2804 gr. BaSO₄.

Gef.: Na=20.95; S=27.42%.

Ber. für CH₂S₂O₆Na₂: Na=20.90; S=29.15%.

Dieser Beobachtungen nach können das Salz als methandisulfonsäures Natrium vielleicht betrachten werden.

Nun wäre der Anodensauerstoff nur zur Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelsäure bei der Elektrolyse freier Sulfoessigsäure an der Anode in wässriger Lösung ausgenutzt, so das Mol-Verhältnis von Kohlendioxyd und schwefelsäure nach folgender Gleichung.

COOH.CH₂.SO₃H+4O→2CO₂+H₂SO₄+H₂O genau 2:1 sein müssen.

(6) Bender, *Ann.* **148**(1868), 99.

(7) A. Monari, *Ber.*, **18**(1885), 1349.

Wenn aber dann noch in der Lösung nach obige Betrachtungen ein Teil der organischen Sulfonsäuren abgespalten wurde, erhalten bleibt, so muss das Verhältnis von $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ grösser als 2:1 werden. Daher haben wir noch eine Versuche durchgeführt, um Kohlendioxyd und Schwefelsäure, welche bei der Elektrolyse an der Platinierten Platin entstanden wurde, quantitativ zu bestimmen.

Elektrolysenbedingungen waren genau dasselbe wie oben. Die im Verlauf der Elektrolyse entweichende Gase wurde durch einen beidseitig durch Calciumchloridröhren geschützten Kaliapparat geleitet und so das Kohlendioxyd bestimmt. (Das im Elektrolyt gelöste Kohlendioxyd wurde durch Kochen im Bunsenschen Apparat ausgekocht und so bestimmt).

Die im Elektrolyt vorhandenen Schwefelsäure wurde nach üblicher Weise vorsichtig gravimetrisch bestimmt. Die Analysendaten wurde in folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3.

F/Mol	Gefundene		Millimol von		Molverhältnis	
	CO_2	H_2SO_4	CO_2	H_2SO_4	CO_2	H_2SO_4
9	0.0105	0.0048	0.238	0.049	4.77	1
15	0.0182	0.0099	0.413	0.100	4.13	1

Durch diese Beobachtungen wird die obige Betrachtung bestätigt.

Unter Zusammenfassung aller bisherigen Beobachtungen wurde also die elektrochemische Oxydation der freien Sulfoessigsäure an der Bleidioxyd- und Platinanoden Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Äthylen, Schwefelsäure, Äthylendisulfonsäure und Methandisulfonsäure geliefert und hierauf eine Stütze für die Annahme über den Verlauf der elektrolytischen Oxydation der freien Äthansulfonsäure erhalten.

Yokohama Technische Hochschule, Yokohama.

(30. April 1932.)

β -Acid as One of the Nutritive Factors. (Synthesis of β -acid.)

By Katashi MAKINO and Nobuo HUJIHARA.

(Received January 21, 1944.)

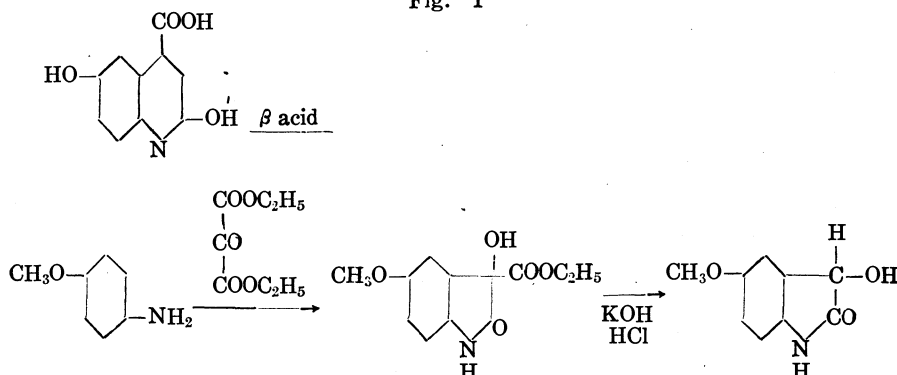
On the way of research for *p-p*-factor, as nicotinic acid has not always satisfied the aim of curing pig-pellagra, we came to the opinion that there might be at least another factor that resembles in its chemical character to nicotinic acid but plays a little different physiological rôle. It seems reasonable to call nicotinic acid antiglossitic factor, because it cures very well a sort of epidemic glossitis which happens very often at the climate change among students living in the boarding-houses and must be thought of avitaminous nature. (This glossitis may be perhaps analogous to Canine black tongue.) Recently we became to suppose that the fraction which yields β -acid* on HCl-hydrolysis might be necessary for higher mammals as one of vitamin B-complex. According to our animal experiments it was seen that β -acid could not only sustain the acute fall of the body weight, but also, accompanied with the purified ricebran-extract, make the increase of body weight of dogs, which were fed with the following deficient diet.

Purified cornstarch	80	NaCl	1
Purified casein	10	Olive oil	5
Calc. phosph. .	1	Cod liver oil	2
Calc. carb.	1		

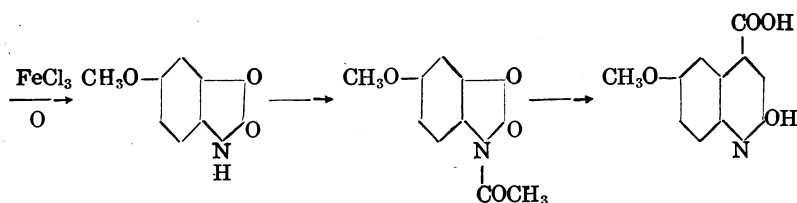
The experiment which is now in progress by using the yellow corn in place of purified cornstarch will yield more satisfactory results, as the dogs hate to take diet consisting of purified cornstarch.

β -acid has been isolated by B. Suzuki from acid-hydrolysates of crude

Fig. 1



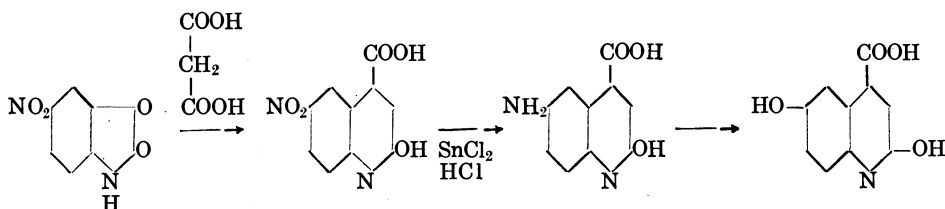
* B. Suzuki and K. Sahashi.



oryzanin and its constitution has been established by K. Sahashi⁽¹⁾. The methylether of β -acid has been synthesised by Halberkann⁽²⁾ in the following routs.

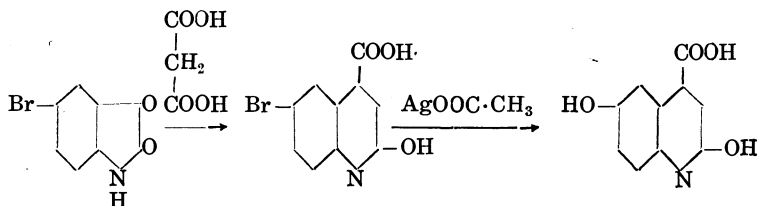
We also tried to make this substance. Our first effort was to desaminise the 2-hydro-oxy-6-amino-quinoline-carboxylic acid (4), which was synthesised in the following way, but no use, for the aminoquinolin-com-

Fig. 2



pound was very resistant towards $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ or $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. The hot mixture of aminoquinoline, sodium nitrite and sulphuric acid was poured into a hot solution of 10% CuSO_4 , but no marked evolution of nitrogen took place. Next we tried to convert 2-oxy-6-bromoquinoline-carboxylic acid (4) to dihydro-oxy-compound in the following manner.

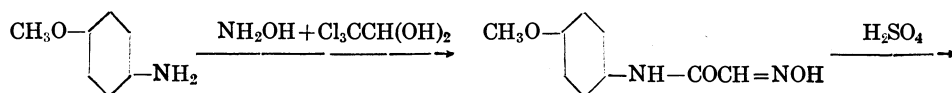
Fig. 3



But the separation of dihydro-oxyquinoline-carboxylic acid from silver bromide was not succeeded.

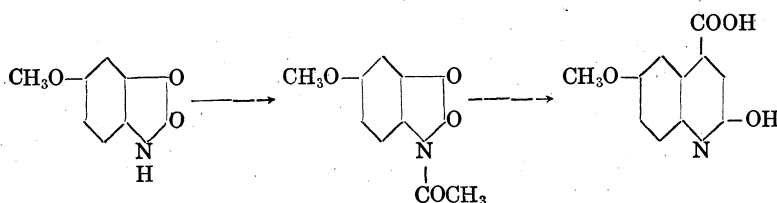
Finally we obtained the desired substance in the following manner.

Fig. 4.



(1) K. Sahashi, *Biochem. Z.*, **189**(1927), 208.

(2) J. Halberkann, *Ber. deut. chem. ges.*, **54**(1921), 3079.



While the yield of the isonitroso compound was satisfactory, the way from this to the methoxy-isatin was not so smooth. In spite of changing the condition by that the oxime was converted to the methoxy-isatin by concentrated sulphuric acid the improvement of the yield was not achieved.

β -Acid was obtained in the usual manner by heating the methylether with HI⁽¹⁾.

β -Acid seems to promote the growth of silk-grass, when it sprouts. It can not be excludred that the β -acid will act as some phytohormone.

Experimental.

6-Nitro-2-hydroxy-quinoline-carboxylic acid (4).

5-Nitroisatin was condensed with malonic acid in glacial acetic acid in the usual manner. F. 208°.

$C_{10}H_5O_5N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O(261)$	Calc.	C 45.97%	Found	C 45.39%
		H 3.47%		H 3.57%
		N 10.73%		N 10.56%

Ethylester of 6-nitro-2-hydroxy-quinoline-carboxylic acid (4). F. 195°.

$C_{12}H_{10}O_5N_2 + H_2O(289)$	Calc.	C 51.43%	Found	C 51.05%
		H 4.29%		H 4.35%
		N 10.00%		N 10.03%

6-Amino-2-hydroxy-quinoline-carboxylic acid (4).

3.2 g. of 6-nitro-2-hydroxy-quinolin-carboxylic acid (4) was dissolved in alcohol and reduced with 19 g. of stannous chloride in 800 concentrated hydrochloric acid at 100°. The tin-double-salt was filtered, suspended in water and decomposed with hydrogen sulphide. After filtration the filtrate was concentrated to a small volume, which separated a crystalline deposit. F. over 300°.

$C_{10}H_8O_3N_2 \cdot HCl + H_2O.$	Calc.	C 46.5%	Found	C 46.5%
		H 4.2%		H 5.5%

6-Bromo-2-hydroxy-quinoline-carboxylic acid (4).

This compound was obtained by the condensation of 5-bromo-isatin with malonic acid in glacial acetic acid. F. 218–220°.

$C_{12}H_{10}BrO_3N(296)$	Calc.	C 48.64%	Found	C 48.58%
		H 3.37%		H 3.52%
		N 4.71%		N 4.44%

2,5-Dihydroxy-quinoline-carboxylic acid (4) (+silver bromide).

The bromo-quinoline compound was converted with silver acetate by heating in water on the water bath and then in the oil bath.

$C_{10}H_7O_4N + AgBr(377)$ Calc. N 3.71% Found N 3.55%

p-Methoxy-isonitroacetanilide.

This compound was obtained from *p*-anisidine, hydroxylamine and chlorhydrate. The synthetic process is almost the same as described by Marvel and Hiers⁽³⁾ in the preparing of isonitroacetanilide. The yield is more than 70% of the theoretical amount. The product was recrystallized from hot water. F. 178°–179°.

$C_9H_{10}O_3N_2(194)$	Calc.	C 55.67%	Found	C 56.04%
		H 5.15%		H 5.02%
		N 14.43%		N 14.23%

5-Methoxy-isatin.

This compound was prepared by the action of concentrated sulphuric acid on *p*-methoxy-isonitrosoacetanilide, as described by Marvel in preparing isatin. Many runs were made in which the concentration and the amounts of sulphuric acid and the reacting temperature are varied over a considerable range, nevertheless the yield of methoxy-isatin could not be improved (not more than 10% of the theoretical amount). The compound was recrystallized from glacial acetic acid. F. 195°.

$C_9H_5O_3N$	Calc.	C 60.03%	Found	C 60.19%
		H 3.95%		H 3.86%
		N 7.93%		N 8.38%

1-Acetyl-5-methoxy-isatin.

This compound was obtained by the acetylation of methoxy-isatin with acetic anhydride. F. 145°.

2-Hydroxy-quinoline-carboxylic acid.

This acid was prepared by heating of acetylmethoxy-isatin with sodium hydroxide and then acidifying with sulphuric acid. F. 326°.

2,6-Dihydroxy-quinoline-carboxylic acid (4) (β -acid).

This compound was obtained by heating of methoxy- β -acid with 10% HI. This purifications procedure was the same as described by Sahashi. F. 337° (with decomposition).

$C_{10}H_7O_4N + H_2O(223)$	Calc.	C 53.81%	Found	C 53.73%
		H 4.03%		H 4.07%
		N 6.27%		N 6.08%

The authors are indebted to Nippon-Gakujutsushinkokai as well as to South Manchuria Railway Company for grants in aid of this research. They also wish to express their thanks to the analytical department of Takeda Shoten for the microelementary analysis.

Dairen Hospitals, Dairen, South Manchuria.

(3) C. S. Marvel and G. S. Hiers, "Organic Synthesis", collect. vol. I, 321.

Eine neue Methode zur Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes der quellbaren Pulver.

Von Koichi SATO.

(Eingegangen am 24. Mai 1944.)

Die Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes der quellbaren Pulver oder Gallerte ist jetzt sehr wichtig für den Strukturproblemen der Hochpolymer und technischen Adsorptionsstoffe, aber wenn dieser Stoffe in der Flüssigkeit quellen, muss man unter schwierigen Bedingungen zu bemessen arbeiten.

In unserem Laboratorium hat es sich zur Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes der quellbaren Pulver oder Gallerte Warburgsches Manometer, das zur Messung von Stoffwechselvorgängen in Biologie benutzt worden ist, sehr gut bewährt. Dieses Verfahren wird sehr einfach folgendermassen gemacht.

Das hier gebrauchte Manometer ist der gewöhnliche Typus (Abb. 1)⁽¹⁾ und das einfachste Gefäss wird gut in diesem Falle benutzt (Abb. 2). Fürs nächste muss man das Volumen v des Gefässes bis zum Meniskus M (dem bestimmten Punkte 18 cm in Skala von unten) im rechten Manometerschenkel kennen. Das Volumen v wird richtig von dem Gewichte des Quecksilbers, das erfüllt das Volum v , bestimmt.⁽²⁾

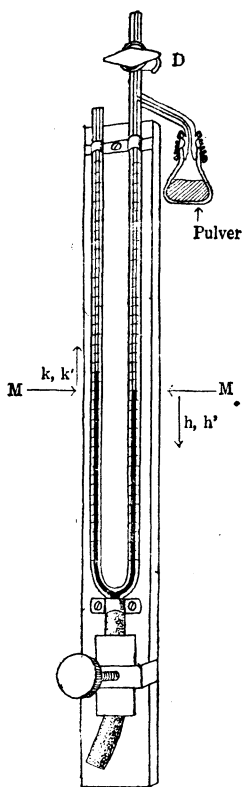


Abb. 1.



Abb. 2.

Wir verbinden das leeren innen trockenen Gefäss mit seinem Manometer, spannen das Manometer zum Apparat ein, wobei der Thermostat auf Zimmertemperatur steht, und senken bei offenem Hahn D die Sperrflüssigkeit um die Höhe h unter die Marke M. Dann schliessen wir den Hahn D und drücken die Sperrflüssigkeit in die Höhe, bis der rechte Schenkel wieder auf der Marke M steht. Dabei steigt der linke Schenkel um die Höhe k über M hinaus. Für den verschiedenen h -Werten $h_1, h_2, h_3, \dots h_n$ wiederholen wir die beschriebene Manipulation und dabei werden die k -Werte $k_1, k_2, k_3, \dots k_n$, gefunden.

(1) Die gewöhnliche Messungsmethode findet man in O. Warburg, "Über den Stoffwechsel der Tumoren", Berlin (1926). P. Rona, "Praktikum der physiologischen Chemie" I, Leipzig (1931). F. Fujita, "Ken-atsuho to sono Oyo", Tokio (1932).

(2) A. Fujita, *loc. cit.*

$$\frac{\sum k_n}{n} / \frac{\sum h_n}{n} = \frac{\sum k_n}{\sum h_n} = a \quad (1)$$

Nunmehr füllen wir in dem Gefässe ein bestimmtes Gewicht Pulver (W g) ein und wiederholen die oben beschriebene Manipulation. Dabei steigt der linke Manometerschenkel um die Höhe $k'_1, k'_2, k'_3, \dots k'_n$, gegen den h -Werten $h'_1, h'_2, h'_3, \dots h'_n$.

$$\frac{\sum k'_n}{\sum h'_n} = b \quad (2)$$

Diesmal ist b -Wert grösser, weil dieselbe Gasmasse in einen kleineren Raum hineingedrückt wird.

Dann ist das gesuchte Volumen V des Pulvers

$$V = \frac{b-a}{b} v \quad (3)$$

Die Ableitung (3) liegt folgendes Prinzip zugrunde⁽³⁾: Komprimiert man ein unbekanntes Volumen $(v+h)$, das unter Atmosphärendruck p steht, das kleinere bekannte Volumen v , so wächst der Druck um k , und es besteht die Beziehung

$$(v+h)p = v(p+k) \quad (4)$$

Verkleinert man ein unbekanntes Volumen $(v+h')$ um die unbekannte Grösse V , indem man eine bestimmte Gewicht Pulver einfüllt, und komprimiert wieder bis zum gleichen Punkt M , so wächst der Druck um k' , und es besteht die Beziehung.

$$(v-V+h')p = (v-V)(p+k') \quad (5)$$

$$\text{aus (4)} \quad kv = ph \quad (6)$$

$$\text{aus (5)} \quad k'(v-V) = ph' \quad (7)$$

Aus (6), (7), (1) und (2) würde man ableiten

$$V = \frac{b-a}{b} v$$

So ist das wahre spezifische Gewicht s

$$s = \frac{W}{d \cdot V}$$

d : Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur.

Wählt das eingedrückte Gasvolumen h_n, h'_n , so, dass die verfügbare Manometerhöhe voll ausgenutzt wird (z.B. von 13 cm bis zu 9 cm), und V so, dass es grösser als etwa $v/2$ ist, so kann man s in 2 prozentigen Fehler erhalten. Vorbedingung ist, dass die Messung von a, b , unter praktisch gleichen äusseren Temperatur und Druckverhältnissen von sich geht, und zwar soll sich zwischen beiden Messungen die Zimmertemperatur

(3) Vergl. A. Fujita, S. 29 und P. Rona, S. 134.

um nicht mehr als 0.5° , der äussere Luftdruck um nicht mehr als 5 mmHg ändern, Bedingungen, die im allgemeinen leicht einzuhalten sind.

Wenn man das wahre spezifische Gewicht von Gallerte bestimmen will, muss man a und b an leeren, innen feuchten Gefässe bestimmen. Zur genaueren Bestimmung des wahren spezifische Gewicht der Gallerte muss man von der Formel nach Jowett⁽⁴⁾ berechnen.

Es sei dies an einem Beispiel erläutert.

Temperatur des Wasserbades $t=10,0^\circ\text{C}$, Atmosphärendruck; 760.0 mmHg, Gefässvolumen $v=15.67\text{ cm}^3$.

Gewicht von dem löslichen Stärke (Merck) $W=13.1035\text{ g}$.

$$a = 0.751 \pm 0.001$$

$$b = 1.718 \pm 0.001$$

$$\frac{b-a}{b} = 0.563$$

$$V = \frac{b-a}{b}v = 8.820\text{ cm}^3$$

$$s = 1.485 \pm 0.002$$

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass die wahre spezifische Gewicht von quellbaren Pulvern oder Gallerten mit dem Warburgschen Manometer einfach und schnell bestimmt werden kann.

Dem Vorsteher des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. B. Tamamushi möchten wir an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen für die Anregungen zur obigen Studie.

Nedzu-Chemisches Laboratorium, Musashi Hoch Schule,

Itabashi, Tokio.

(4) M. Jowett, *Biochem. J.*, **22**(1928), 717.

The Quantum Mechanical Treatment of Viscosity by Use of the Rigid Elastic Sphere Model. I. The Viscosity Coefficient of Gaseous Helium and Neon.

By Kozo HIROTA.

(Received April 4, 1944.)

Introduction. Now it has been shown necessary by several authors⁽¹⁾ to apply quantum mechanics in the theory of transport phenomena in gaseous substances, as was suggested by Professor Mizushima,⁽²⁾ if the gases were at low temperatures, or if the molecular weights were small. Among the papers within which the problems were dealt quantitatively, the first is due to Massay and Mohr^(1a) who applied the treatment to the viscosity coefficient of helium and hydrogen which can be expected to show the conspicuous difference between quantal and classical method, because of the smallness of the molecular weight. They showed that, in spite of assuming the molecules to be rigid elastic spheres, the temperature variation of the viscosity coefficient can be given more correctly by the quantal method than by the classical ones, though the coincidence left much to be desired from quantitative point of view, especially for hydrogen, the molecule of which was the softer of the two. Using a proper intermolecular potential, this gap was later filled up, as expected, by Massay and Buckingham^(1c) for helium, and by Miyako^(1f) for hydrogen. On the other hand, the similar idea has been applied to another problem, such as in the calculation of the second virial coefficient of the gases by several authors^{(1e) (1f) (3)} and the effectiveness of such quantal method has been confirmed. So it seems now evident that the importance of the method leaves no doubt.

It is aimed in the present paper to treat more extensively the viscosity coefficient by this method, to see to what degree the quantum effect contributes to reconcile the discrepancy hitherto found between the classical theory and the experiment in comparatively heavier gases. To meet this aim, the rigid elastic sphere model was adopted for the simpleness of calculation on one hand, and for the re-examination of the result of Massay and Mohr on the other, because it was criticised by Uehling that it included some numerical errors. So neon, a comparatively light and hard spherical molecule next to the hydrogen and helium, has been selected as well as helium, as the object of the present research.

(1) (a) Massay and Mohr, *Proc. Roy. Soc.*, **A141**(1933), 433; (b) *ibid.*, **144**(1934), 188; (c) Massay and Buckingham, *ibid.*, **168**(1938), 378; (d) Uehling, *Phys. Rev.*, **46**(1938), 917; (e) Halpern and Gwathmey, *ibid.*, **51**(1937), 994; (f) Miyako, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, [3] **24**(1942), 852.

(2) Mizushima, *J. Chem. Soc. Japan*, (in Japanese), **53**(1932), 512.

(3) (a) Gropper, *Phys. Rev.*, **51**(1937), 1108; (b) Beth and Uhlenbeck, *Physica*, **4**(1937), 915.

In case of the rigid sphere model, the general formulation was given by Massay and Mohr, so it was used without any change.⁽⁴⁾ However, their numerical values were insufficient for our purpose in many respects, so it was obliged to extend their calculation of the phases in more details, not only up to the higher overtones but also in more figures.

The General Formulation. According to the classical theory of Chapman and Enskog, the viscosity coefficient η at the temperature T is given as,

$$\eta = \frac{10\kappa^3 T^3}{\mu^2} \left(\frac{4\pi\kappa T}{\mu} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1 + \epsilon}{\pi R}, \quad (1)$$

and
$$S = \frac{1}{2} \int_0^\infty Q_\eta v^7 e^{-\frac{\mu v^2}{\kappa T}} dv, \quad (2)$$

where Q_η = viscosity "cross-section";

κ = Boltzmann's constant;

μ = reduced mass;

v = velocity of the colliding molecules;

ϵ = a small term which denotes the interaction of the molecules.⁽⁵⁾

Q_η is given as,

$$Q_\eta = \frac{2\pi}{k} \sum_n \left\{ (1 + \tilde{\epsilon}(-1)^n) \right\} \left\{ \sin^2 \delta_n \frac{4n^3 + 6n^2 - 2n - 2}{(2n+1)(2n+3)} \right. \\ \left. - \cos(\delta_n - \delta_{n+2}) \sin \delta_n \sin \delta_{n+2} \frac{2(n+1)(n+2)}{2n+3} \right\}, \quad (3)$$

where $\tilde{\epsilon}$ is equal to 0, 1, -1 according as the statistics is Boltzmann's, Bose-Einstein's or Fermi-Dirac's, respectively, and n is the number of the waves and δ_n 's are the phases which are to be determined from the solution u of the Schrödinger equation:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left\{ k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} V(r) \right\} u = 0, \quad (4)$$

where the notations are ordinary ones.

Under the assumption of rigid sphere molecules,

$$V(r) = 0, \text{ if } r > r_0, \text{ and } V(r) = \infty, \text{ if } r \leq r_0, \quad (5)$$

where r_0 is the sum of the radii of the colliding molecules, Q_η which is designated hereafter as Q_{η_0} equals to $2/3\pi r_0^2$ and the solution is given by

(4) See, Chapman and Cowling, "Mathematical Theory of Non-Uniform Cases," Cambridge (1940); Mott and Massay, "Theory of Atomic Collisions," London (1932).

(5) For repulsive force which is proportional to $1/r^n$, $\epsilon=0$, when $n=5$, and as n increases ϵ rises only to 0.016 for $n=\infty$, this limiting case corresponds to the rigid elastic sphere, (cf. Kennard, "Kinetic Theory of Gases", 147, New York (1939), Chapman and Cowling, *ibid.*, 218).

$$u = \sqrt{r} \left\{ A J_{n+1/2}(kr) + B J_{n-1/2}(kr_0) \right\}, \quad (6)$$

and

$$\delta_n = \arctan (-1)^n \left\{ J_{n+1}(kr_0) / J_{n-1/2}(kr_0) \right\}, \quad (7)$$

where k is given by the relation: $v = kh/2\pi\mu$.

Calculation of the Viscosity Cross-section. Phase values δ_n calculated by (7) for various kr_0 are shown in table 1a and 1b. Half order Bessel function $J_{1/2}(x)$ necessary for the procedure was calculated in case that the existing tables of it were inadequate for our purpose.⁽⁶⁾

The viscosity cross-section was then evaluated by (3), putting $\tilde{\epsilon} = +1$, or 0 according as the collision was between similar or dissimilar molecules, respectively. In table 2, Q_η/Q_{η_0} , the ratio of the quantal "cross-section" to that of the classical one, is tabulated against kr_0 , together with those by Massay and Mohr and by Uehling for the purpose of comparison.

As is shown in the table, it has been found that the result of Massay and Mohr is rather correct than that of Uehling, so far as the collision between similar molecules is concerned.⁽⁷⁾ However, it can be concluded that some numerical errors really exist in the result Massay and Mohr in the dissimilar case; i.e., $Q_\eta/Q_{\eta_0} = a$) inclined to coincide in both similar and dissimilar cases when kr_0 is larger than 7 in the present studies, while the reversed result was found in the study of Massay and Mohr.

It is noteworthy that the value of a does not diminish so rapidly, e.g., it is 1.039 even at $kr_0 = 50$; quantum theoretical values are yet larger by 4% than the classical ones.⁽⁸⁾ Therefore it must be remembered that for comparatively small and light molecules such as methane, ammonia and neon the quantum effect will affect the values of molecular diameters slightly, even if they are evaluated from the data at ordinary temperatures. Judging from the tendency of the decrease of the ratio a at larger kr_0 , it was hoped to determine the value when a was larger than 50. However, as it was too tedious to do so, the plan was given up, and the values were determined, if necessary, by the interpolation from the curve and approximated formula, which gave the relation between kr_0 and a . For, over the range from $kr_0 = 7$ to ∞ , the calculated viscosity cross-section can be represented by

$$a = Q_\eta/Q_{\eta_0} = 1 + \frac{A}{kr_0} + \frac{B}{(kr_0)^2}, \quad (8)$$

in which $A = 1.90$, $B = 4.00$ for both similar and dissimilar cases.⁽⁹⁾

(6) The table of $J_{1/2}(x)$ calculated will be published in the Bull. of the Central Laboratory of South Manchuria Railway Co. (in Japanese).

(7) Uehling did not calculate the dissimilar case.

(8) The value of kr_0 calculated from the mean velocity of helium at 100°C corresponds to about 50.

(9) Halpern and Gwathmey^(1e) proposed such an approximate formula but their constants are not concordant with those here obtained, because their source of the determination is probably based upon the results of Massay and Mohr.

Table 1a. Values of the Phases ($-\delta_n$).

$n/k\tau_0$	50	40	30	25	20
0	$16\pi-0.2655$	$13\pi-0.8407$	$10\pi-1.4159$	$8\pi-0.1328$	$6\pi+1.1504$
1	$15\pi+1.3258$	$12\pi+0.7541$	$9\pi+0.1882$	$7\pi+1.4781$	$6\pi-0.3704$
2	$15\pi-0.2055$	$12\pi-0.7657$	$9\pi-1.3159$	$7\pi-0.0127$	$5\pi+1.3004$
3	$14\pi+1.4256$	$11\pi+0.8760$	$8\pi+0.3550$	$7\pi-1.4634$	$5\pi-0.1200$
4	$14\pi-0.0654$	$11\pi-0.5905$	$8\pi-1.0822$	$6\pi+0.2680$	$5\pi-1.4897$
5	$14\pi-1.5361$	$10\pi+1.1056$	$7\pi+0.6550$	$6\pi-1.1012$	$4\pi+0.3334$
6	$13\pi+0.1551$	$10\pi-0.3147$	$7\pi-0.7136$	$5\pi+0.7113$	$4\pi-0.9332$
7	$13\pi-1.2753$	$9\pi+1.4320$	$6\pi+1.0926$	$5\pi-0.5759$	$3\pi+0.9946$
8	$12\pi+0.4561$	$9\pi+0.0625$	$6\pi-0.2086$	$4\pi+1.3202$	$3\pi-0.1655$
9	$12\pi-0.9336$	$9\pi-1.2814$	$6\pi-1.4748$	$4\pi+0.1173$	$*3\pi-1.2706$
10	$11\pi+0.8416$	$8\pi+0.5418$	$5\pi+0.4356$	$4\pi-1.0425$	$2\pi+0.8225$
11	$11\pi-0.5107$	$8\pi-0.7515$	$5\pi-0.7602$	$3\pi+0.9833$	$2\pi+0.1684$
12	$10\pi+1.3024$	$7\pi+1.1250$	$4\pi+1.2220$	$3\pi-0.0876$	$2\pi-1.0973$
13	$10\pi-0.0054$	$7\pi-0.1154$	$4\pi-0.0988$	$3\pi-1.1126$	$\pi+1.1778$
14	$10\pi-1.2925$	$7\pi-1.3283$	$4\pi-0.9871$	$2\pi+1.0514$	$\pi+0.3777$
15	$9\pi+0.5829$	$6\pi+0.6266$	$3\pi+1.1051$	$2\pi-0.7557$	$\pi-0.3514$
16	$9\pi-0.6622$	$6\pi-0.5329$	$3\pi+0.0978$	$\pi+1.5602$	$\pi-1.0060$
17	$8\pi+1.2523$	$5\pi+1.4767$	$3\pi-0.8714$	$\pi+0.7895$	1.5611
18	$8\pi+0.0528$	$5\pi+0.3724$	$2\pi+1.3419$	$\pi+0.0769$	1.0742
19	$8\pi-1.1281$	$5\pi-0.7036$	$2\pi+0.4556$	$\pi-0.5745$	0.6824
20	$7\pi+0.8538$	$4\pi+1.3903$	$2\pi-0.3873$	$\pi-1.1600$	0.3808
21	$7\pi-0.2837$	$4\pi+0.3710$	$2\pi-1.1846$	1.4665	0.1936
22	$7\pi-1.3990$	$4\pi-0.6770$	$\pi+1.2063$	1.0276	0.0817
23	$6\pi+0.6491$	$3\pi+1.5658$	$\pi+0.5051$	0.6702	0.0289
24	$6\pi-0.4208$	$3\pi+0.6379$	$\pi-0.1442$	0.3982	0.0091
25	$6\pi-1.4681$	$3\pi-0.2585$	$*\pi-0.7382$	0.2103	0.0024
26	$5\pi+0.6493$	$3\pi-1.1225$	$\pi-1.2731$	0.0965	0.0005
27	$5\pi-0.3518$	$2\pi+1.1881$	1.3966	0.0380	
28	$5\pi-1.3281$	$2\pi+0.3915$	0.9925	0.0129	
29	$4\pi+0.8611$	$2\pi-0.3698$	0.6607	0.0038	
30	$4\pi-0.0669$	$2\pi-1.0946$	0.4055	0.0010	
31	$4\pi-0.9691$	$\pi-1.3604$	0.2235		
32	$3\pi+1.2957$	$\pi+0.7136$	0.1167		
33	$3\pi+0.4451$	$\pi+0.1084$	0.0519		
34	$3\pi-0.3787$	$\pi-0.4527$	0.0097		
35	$3\pi-1.1750$	$\pi-0.9672$	0.0020		
36	$2\pi+1.1988$	$\pi-1.4321$			
37	$2\pi+0.4597$	1.2974			
38	$2\pi-0.2491$	0.9426			
39	$2\pi-0.9270$	0.6486			
40	$\pi+1.5679$	0.4152			
41	$\pi+0.9567$	0.2444			
42	$\pi+0.3794$	0.1301			
43	$\pi-0.1611$	0.0621			
44	$\pi-0.6629$	0.0265			
45	$\pi-1.1218$	0.0101			
46	$\pi-1.5411$	0.0035			
47	1.2295	0.0012			
48	0.9078				
49	0.6373				
50	0.4208				
51	0.2598				
52	0.1467				
53	0.0656				
54	0.0352				
55	0.0149				
56	0.0058				
57	0.0021				
58	0.0007				
59	0.0002				

* These values differ from those of Massay and Mohr over the range of calculation error.

Table 1b. Values of the Phases ($-\delta_n$).

	15	10	7	5	4
1	$5\pi-0.7080$	$3\pi+0.5752$	$2\pi+0.7168$	$\pi+1.8584$	$\pi+0.8584$
2	$4\pi+0.9294$	$3\pi-0.8959$	$2\pi-0.7121$	$\pi+0.4850$	$\pi-0.4674$
3	$4\pi-0.5079$	$2\pi+0.8752$	$\pi+1.1450$	$\pi-0.6847$	$\pi-1.5387$
4	$3\pi+1.2637$	$2\pi-0.3925$	$\pi+0.0106$	1.5033	0.8091
5	$3\pi-0.0379$	$2\pi-1.5551$	$\pi-0.9653$	0.7863	0.3087
6	$3\pi-1.2699$	$\pi+0.5344$	1.3723	0.3211	0.0780
7	$2\pi+0.7112$	$\pi-0.4013$	0.7559	0.0920	0.0122
8	$2\pi-0.3761$	$\pi-1.2121$	0.3403	0.0175	0.0020
9	$2\pi-1.3871$	1.2544	0.1154	0.0022	
10	$\pi+0.8231$	0.7300	0.0280	0.0002	
11	$\pi-0.0241$	0.3584	0.0048		
12	$\pi-0.7829$	0.1415	0.0006		
13	$\pi-1.4430$	0.0428	0.00007		
14	1.1423	0.0099			
15	0.6996	0.0020			
16	0.3772				
17	0.1719				
18	0.0641				
19	0.0193				
20	0.0048				
21	0.0010				
22	0.0002				

Table 1c. Values of the Phases ($-\delta_n$).

	3	2.5	2	1.5	1	0.5	0.25
1	$\pi-0.1416$	$\pi-0.6416$	$\pi-1.1416$	1.5000	1.0000	0.5000	0.2500
2	$\pi-1.3907$	1.3097	0.8928	0.5172	0.2146	0.0364	
3	0.8412	0.5203	0.2641	0.0944	0.0172	0.00065	
4	0.2908	0.1297	0.0409	0.0075	0.0005		
5	0.0610	0.0174	0.0032	0.00029			
6	0.0072	0.0011	0.00014				
7	0.0005	0.00006					

Table 2. Q_η/Q_{η_0} : Ratio of the quantal viscosity cross-section to that of the classical one, in case of the rigid elastic sphere molecule.

(Sim. C.=Simillar Case; Dis. C.=Dissimilar Case.)

kr_0	Authors					
	Hirota		Massay-Mohr		Uehling	
	Sim. C.	Dis. C.	Sim. C.	Dis. C.	Sim. C.	
0.0	8.000	4.000	—	—	8.00	
0.25	7.834	3.914	—	—	7.82	
0.5	7.342	3.709	—	—	7.32	
1	5.530	3.115	—	—	5.54	
1.5	3.585	2.556	—	—	3.56	
2	2.287	2.168	2.28	2.17	2.28	
2.5	1.866	1.953	—	—	—	
3	1.757	1.780	1.76	1.78	1.76	
4	1.596	1.570	—	—	1.60	
5	1.466	1.468	1.47	1.41	1.48	
7	1.327	1.329	—	—	1.34	
10	1.234	1.229	1.23	1.14	1.22	
15	1.150	1.149	—	—	—	
20	1.113	1.110	1.11	1.06	1.16	
25	1.088	1.097	—	—	—	
30	1.070	1.070	1.07	1.04	1.06	
40	1.049	—	—	—	—	
50	1.039	—	—	—	—	

The Viscosity Coefficient without Any Molecular Interaction. According to (3), η 's of helium and neon were calculated over wide temperature ranges,⁽¹⁰⁾ the term ε , which would be supposed to be small as similarly as in the classical theory, being omitted for the convenience of comparison with those of Massay-Mohr and Uehling.⁽¹¹⁾

Table 3. Viscosity Coefficient of Helium ($\times 10^6$).

T°K	$\eta_{\text{obs.}}$	$\eta_{\text{calc.}}$				
		Hirota		Massay-Mohr	Uehling	Classical
		$r_0 = 2.1 \text{ \AA}$	$r_0 = 2.0 \text{ \AA}$	$r_0 = 2.1 \text{ \AA}$	$r_0 = 2.1 \text{ \AA}$	Method*
1090	471.3	378.8	415.8	—	—	386
879	408.7	337.9	370.7	—	—	347
680	343.6	994.6	323.2	—	—	313
473	267.2	241.2	264.8	—	—	255
273.1	187.0	177.9	194.9	177	193.3	193
170.5	139.2	136.3	148.9	135	129.4	154
88.8	91.8	93.4	101.8	92	89.7	110
15.0	29.5	30.5	32.6	30	29.7	46

* Proportional constant in the relation $\eta \propto \sqrt{T}$ was adjusted from the experimental value at 100°C.

Table 4. Viscosity Coefficient of Neon ($\times 10^7$).

T°K	$\eta_{\text{obs.}}$	$\eta_{\text{calc.}}$				
		Quantal method (Hirota)		Classical method**		Kotani
		(a) $\{C=0\}$ $r_0 = 2.52 \text{ \AA}$	(b) $\{C=55\}$ $r_0 = 2.30 \text{ \AA}$	(c) $C=0$	(d) $C=56$	
1100	721	612	700	599	687	690.9
775	580.2	—	573	503	565	596.1
473	424.8	376	427	392	423	425.2
273	298.1	298	298	(298)	(298)	296.2
195	236.7	250	234	252	236	—

** In (c) and (d), values in parenthesis were used for the determination of the proportional constants.

Helium: Adjusting the molecular diameter, the best result was obtained when it was selected as $2.0 \text{ \AA}$. As is shown in the third column of table 3, it is concordant with experiment within 12% between 15° – 1090°K . For the comparison, the values calculated by use of $r_0 = 2.10 \text{ \AA}$, as similarly as in the studies of Massay-Mohr and Uehling, are shown in the first and second columns. It is evident that the concordance here obtained is clearly better than those obtained according to the law derived classically that η is proportional to $\sqrt{T}$ (the seventh column).

(10) In case of helium, it was obliged to integrate graphically when the temperature was too low. To diminish the error in such cases, Q_{η_0} was separated into Q_{η_0} and $Q_{\eta} Q_{\eta_0}$, and only the term including the latter factor was integrated graphically.

(11) This neglect is equivalent to regard the molecular diameter smaller by 1%.

Neon: Table 4 gives the calculated result for neon. Here, the agreement between the experimental values and the calculated ones was not so good as for helium. Considering that the molecule is regarded to be softer in this case than helium, this is probably due to the inadequateness of the use of the rigid sphere model for the quantitative treatment of the viscosity. Thus it seems necessary, in order to obtain better agreement, to introduce a more proper potential, instead of (5), in the determination of so-called "cross-section" by (3), (4). However, the following conventional method of attack was adopted for the time being to see the contribution of the quantal effect, a rigorous improvement being postponed to the next occasion.

The Viscosity Coefficient with the Sutherland Term. For practical purpose such viscosity formula which includes a factor $1/(1+C/T)$ is often used, C being a constant, because it fairly reproduces the temperature variation of the experiments (Compare the fifth and the sixth columns of table 4). The meaning of the factor usually called Sutherland term is regarded as the introduction of the term due to the attracting potential between molecules, as it is proved theoretically.⁽¹²⁾ However, as is suspected from the incomplete basis of the correction, this improved formula is still incapable for the wide temperature ranges.⁽¹³⁾ The circumstances will be seen in the seventh column of table 3 in case of helium.

Though the corrections due to Sutherland and the quantal effect contribute in such a direction to the viscosity⁽²⁾ that the apparent molecular diameters increase when the temperature lowers, they are not perfectly equal. So the introduction of a term similar to the former into the quantal treatment was then tried, to increase the concordance between the experiment and the theory for neon, the result being given in the fourth column in table 4. The trial was found so successful that the agreement became comparable even with those obtained by Kotani⁽¹⁴⁾ who took also the attracting potential of the Sutherland type: $V(r) = \infty, r < r^0$ and $V(r) = -\mu/r^6, r \geq r_0$ (μ is a constant), into consideration for the calculation, though he did by the classical method. On the other hand, the concordance was not so improved by the same procedure for helium, but a tendency that C must be selected always less than about 20 was found. This latter result seems interesting because C obtained in the classical case has several reasons that it may be too large,⁽¹⁵⁾ considering that the attracting potential of helium is weak.

These conclusions tell us that the rigid elastic sphere model is insufficient to reproduce the experimental value accurately even if both corrections due to the attraction potential and the quantum mechanical effect are added; in other words, the phase values must be determined from (4), putting a proper potential into V .

(12) Kennard, *loc. cit.*, 154.

(13) Jeans, "Dynamical Theory of Gases", 4th Ed., London (1925) 286; Chapman and Cowling, *ibid.*, 222.

(14) Kotani, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, [3] **24**(1942), 76.

(15) Usually the value determined from the data at the ordinary temperature is 56. This discrepancy will be discussed in a following paper.

Summary.

1) According to the formula of Massay and Mohr, the viscosity cross-section has been calculated quantum-mechanically in more details than they did, using the rigid elastic sphere model.

2) The viscosity coefficients of neon and helium have been calculated over wide temperature ranges, and it has been found that the concordance between theory and experiment is yet insufficient, though it is better than the result of the classical method.

3) The agreement has been improved, if the "Sutherland term" is introduced in the formula to take the intermolecular potential in consideration.

4) The criticism of Uehling to Massay and Mohr's result has been found rather inappropriate, so far as the similar collision is concerned.

The author wishes to express his sincere thanks to Dr. Y. Tanaka and to T. Arimori of our laboratory for their encouragement throughout this research.

*Department of Inorganic Chemistry, Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.*

The Quantum Mechanical Treatment of Viscosity by Use of the Rigid Elastic Sphere Model. II. The Sutherland Constant.

By Kozo HIROTA.

(Received April 4, 1944)

Introduction. In part one of the present study in which the viscosity η was treated theoretically from the standpoint of quantum mechanics, it was shown that its temperature variation was reproduced more correctly over the wide ranges than from the classical standpoint, and especially so if the term originated by Sutherland was introduced, when the elastic rigid sphere model was used. These consequences led us to consider that the Sutherland constant C , determined empirically by the classical formula of viscosity:

$$\eta \propto \frac{\sqrt{T^3}}{Q_{\eta 0}(1 + C/T)}, \quad (1)$$

where $Q_{\eta 0}$ denoted the viscosity close-section, included not only the gen-

erally accepted meaning of the degree of the molecular attraction,⁽²⁾ but also the quantum mechanical effect. From such reasons it becomes evident that some of the stoichiometrical studies dealing with the constant would be worthy of reinspection by use of the new constant C_0 which correlates to the degree of the intermolecular potential only. It is the object of the present study to carry it out, and to examine the above conclusion.

Determination of C_0 . The constant C_0 can be obtained, as in the case of neon, by such procedure that the temperature variation of η fits well with the theoretical formula in the previous paper.⁽¹⁾ However, as it is too laborous to carry out the procedure for many substances, the following simplified method was adopted conventionally.

It was assumed that the quantal viscosity cross-section did not depend upon the velocity of molecules but depend only on the temperature. Thus the Sutherland constant C_0 having quantal meaning was given also by (1), on the condition that Q_{η_0} and C must be replaced by Q_η and C_0 , respectively, in the formula. So the C_0 can be determined by the relation:

$$T = H \frac{\sqrt{T^3}}{\eta \alpha} - C_0 \quad (2)$$

graphically, where H denotes the proportional constant.

Sutherland Constant and Boiling-point. It is known that the Sutherland constant of various substances has a close relation with their boiling-points, and consequently also with their critical points. These relations are expressed by the following simple rules:

Rankine's rule $C = T_k/1.12$,

and

Vogel's rule $C = 1.47 \times T_s$,

where T_k and T_s denote the critical and the boiling points expressed in absolute temperature, respectively.

As shown in table 1, these rules reproduce the experimental values fairly well in most of the substances. The theoretical derivation of them has not been succeeded, though they are presumed plausible from the qualitative point of view, showing the correlations of the intermolecular force between the concerned two quantities. To the exceptions belong such gases as acetylene, hydrogen, helium, hydrogen chloride and water.⁽⁵⁾ However, if we examine the table carefully, a tendency of systematic deviation is recognized; i.e., some substances which have smaller molecular weight give too low values as expected from the rules. Now, the discrepancy found in the low molecular gases may be removed, if we substitute the constant C for the new one C_0 calculated as above, considering the

(1) See the previous paper.

(2) Kennard, "Kinetic Theory of Gases", New York (1938) 154.

(3) Rankine, *Proc. Roy. Soc.*, **A84**(1910), 181.

(4) Vogel, *Ann. der Physik*, **43**(1914), 1235.

(5) Most of the figures are indebted to the table given by H. Adzumi ("Kwagaku-Jikkengaku", **2**(1942), 40).

meaning of the rules. The idea was tested as shown in the third column of table 1.

Table 1. Test of the Rankine's and Vogel's Rules.

	Sutherland Constand Calculated by		$\frac{T_K}{1.12}$	$1.47 \times T_S$
	Classical Method	Quantal Method		
He	{ 80 (Schultz) 70 (Vogel)	32 (20-100°C)	4.6	6.2
Ne	{ 61 (Trautz-Binkele) 56 (Rankine)	42 (15-100°C)	40	40
A	{ 142 (Rankine) 147 (Trautz-Binkele)	136 (20- 80°C)	135	124
Kr	188 (Rankine)	—	187	178
H ₂	{ 83 (Schmidt) 83 (Trautz-Stauf) 79 (Adzumi)	31 (20-100°C)	30	30
D ₂	79*	32 (-50- 23°C)	—	24
N ₂	{ 103 (Trautz-Baumann) 118 (Smith)	—	112	114
O ₂	{ 138 (Vogel) 125 (Trautz-Melster)	—	137	132
CH ₄	{ 170 (Adzumi) 198 (Rankine)	147 (40-100°C) 175 (0-100°C)	170	160
C ₂ H ₆	{ 280 (Adzumi) 287 (Titani)	267 (20-100°C) 260 (20-100°C)	275	272
C ₂ H ₄	259 (Titani)	247 (20-120°C)	253	249
C ₃ H ₈	318 (Titani)	—	330	335
HCl	{ 317 (Harle) 360 (Trautz-Narath)	—	289	279
H ₂ O	{ 961 (Braune-Linke) 650 (Schuhgajew)	—	576	548
C ₂ H ₂	{ 196 (Titani) 220 (Adzumi)	—	276	278
CO	{ 118 (Smith) 111 (Trautz-Bauman)	—	120	122
CO ₂	274 (Smith)	—	271	286

* Calculated from the data of Van Cleave and O. Masse (*J. Can. Res.*, 12 (1935), 57).

According to the above procedure, C'_0 s were calculated for several gases, the molecular weights of which were comparatively small. As shown in table 1, the coincidence of the values with the experimental ones became better in most cases,⁽⁶⁾ except such gases as acetylene and water, these exception being probably on account of the same reason as occurred in Trouton's rule. However, the improvement is slight for helium; C_0 is still too large. Such circumstances may be due to the insufficiency of the correction term of Sutherland type, because, if we use the values at

(6) The formula is given by equation (1) times $1/(1+C_0/T)$.

low temperatures, the discrepancy can be improved; i.e., $C_0=4$ from 273–89°K, and C_0 tends to zero from 89° downwards.⁽⁷⁾

Generally speaking, the coincidences seem better if the constants 1.12 and 1.47 were selected slightly larger and smaller, respectively, because these were determined in connection with C , and not with C_0 .

The Sutherland Constant and Electric Moment. As the Sutherland constant is a measure of potential energy between molecules, it can be derived theoretically for simple gases. For nonpolar gases, Debye⁽⁸⁾ has obtained the following formula:

$$\text{The Sutherland constant} = \frac{217}{205} \cdot \frac{7}{20\pi} \cdot \frac{P_0 \tau^2}{R r_0^8}, \quad (3)$$

where P_0 is the molecular polarisation, τ the mean electric moment and R the gas constant. For some quadrapole molecules the equation was tested by himself, comparing the observed τ with those calculated from other values. As shown in table 2, it was found that there lies some disagreement in lighter gases such as in hydrogen and helium. However, as the Sutherland constant which was used for the calculation was C and not C_0 if the notation of this paper was used, considerable disagreement has been observed for the lighter gases, because C has the meaning as pointed above by the author. This idea may be ascertained if the calculation is carried out, using C_0 instead, and the other constants being reserved unvaried. As shown in table 2, the calculated electric moment for He, H₂ and Kr (the fourth column) coincides with the experimental values (the second column), thus the result as expected being obtained.

It becomes thus evident that the Sutherland constant which is determined by the quantum-mechanical formula can be regarded as a reasonable measure of the intermolecular force. This conclusion becomes, in turn, a support to the argument in the introduction of the previous paper; i.e., the necessity of the application of the quantum mechanics in the transport phenomena.

Table 2. Electric Moment and Sutherland Constant.

Gase	τ from the critical data	τ from eq. (1) and from	
		C obtained classically	C_0 obtained quantally
He	2.84	4.33 (75) **	2.83 (32) *
Kr	11.2	11.4 (162)	10.5 (136)
Xe	18.9	20.6 (252)	—
H ₂	3.20	5.60 (182)	3.4 (31)
N ₂	13.3	13.4 (113)	—
O ₂	11.2	11.7 (137)	—

* Considering the temperature range used for comparison, 32 was adopted.

** Numbers in parenthese are the Sutherland constants used.

(7) As it may be expected, the determination of C became easier in this method, because the experimental values lie on a straight line over wider temperature ranges.

(8) P. Debye, *Physik. Zeit.*, **21** (1921), 179.

Summary.

1) According to the conclusion of the previous paper, the "Sutherland constant" in the viscosity coefficient for various substances has been calculated quantum-mechanically by a simple procedure.

2) The Sutherland constant C_0 thus calculated has been found to obey Rankin's and Vogel's rules even in the substances of low molecular weight.

3) The disagreement in the Debye's formula between electric moment and Sutherland constant has been shown to disappear if C_0 was used instead of the classically determined Sutherland constant.

The author wishes to express his sincere thanks to Dr. T. Arimori and to Dr. Y. Tanaka of our laboratory for their encouragement throughout this research.

*Inorganic Department, Central Laboratory, South Manchuria
Railway Company, Dairen.*

Biochemische Studien über den Guanidinkörper. II. Weitere Studien über eine Reaktion zwischen Ammoniak und Amino- verbindung in Gegenwart von Kohle.

Von Shinichi SHIBUYA.

(Eingegangen am 1. Juni 1944.)

Aus den bisherigen Untersuchungen über die Kreatinbildung im Tierkörper hat der Bildungsmechanismus die Neigung gezeigt, dass Kreatin, eine methylierte Guanidoverbindung, aus Glycin über Glykozyamin entsteht; folglich dürfte es nicht unmöglich sein, dass auch andere natürlich vorkommende Guanidoverbindungen aus den ihnen zugrunde liegenden Aminoverbindungen synthetisiert werden. In der vorherigen Arbeit hat der Verfasser (1942) beobachtet, dass sich nur die ω -Aminosäure wie Glycin durch Ammoniak unter katalytischer Wirkung der Kohle guanylieren lässt. Aus dieser Tatsache scheint hervorzugehen, dass die ω -Aminogruppe für die Guanylierung wesentlich ist. Daher wurde in dieser Arbeit eine Reihe von Versuchen mit unten beschriebenen Bedingungen ausgeführt, um zu bestätigen ob dies auch bei anderen Aminoverbindungen der Fall ist oder nicht. Die Bedingungen waren folgende: Abgesehen von besonderen Fällen war die Reaktionszeit stets 24 Stunden, die Menge der Probesubstanzen 1 m. Mol und das pH des Reaktionsmediums etwas grösser als 9.8. Übrigens diente die in der ersten Mitteilung berichtete Bedingung dazu, ein Gemisch von ammoniakalischer Lösung der Probesubstanz und Kohle oder Cyanamid anstatt der Kohle bei 37° stehen zu lassen. Hierbei wurde auch der Einfluss von einigen Substanzen auf die Guanylierung des Glycins in der Phosphatpufferlösung (30 ccm) ohne Zusatz von freien Ammoniak untersucht. Da allerdings zur Elution des gebildeten Guanidinkörpers 60% iger Äthanol in allen Fällen nicht anwendbar war, verwandte man in diesen Versuchen die geeigneten Elutionsmethoden, deren Einzelheiten in den betreffenden Stellen ausführlich beschrieben werden. Der Guanidinkörper im Eluat wurde kolorimetrisch nach der gleichen Methode wie die in der vorigen Arbeit bestimmt.

Experimenteller Teil.

I. Materialien.

1. Kohle (Merck, gepulvert, für medizinische Zwecke).
2. Ammoniak (10%, Japanisches pharmazeutisches Präparat).
3. Methylaminhydrochlorid (Kahlbaum).
4. Äthylaminhydrochlorid: Aus Acetamid nach M. Guerbet (1899).
5. n-Propylaminhydrochlorid (Kahlbaum).
6. Isobutylamin (Schuchardt).
7. n-Amylaminhydrochlorid: Es wurde nach P. Mendius (1862) von Dr. Y. Muto in hiesigem Institut hergestellt.

8. Äthylendiaminhydrat: Aus Äthylenbromid nach P. Rhoussopoulos und F. Meyer (1882).
9. Glycin (Takeda).
10. α -Alanin (Takeda).
11. β -Alanin (Schuchardt).
12. Phenylalanin (Takeda).
13. Taurin (Takeda).
14. Ornithindihydrochlorid: Aus Arginin nach M. Bergmann und L. Zervas (1926).
15. Lysindihydrochlorid (Takeda).
16. ϵ -Aminocapronsäure: Es wurde nach O. Wallach (1900) von Dr. Y. Muto in hiesigem Institut dargestellt.
17. Tryptophan (Takeda).
18. Hydantoinsäure: Aus Glycin nach R. Andreasch (1902).
19. Asparagin (Kahlbaum).
20. Glycylglycin (Fränkel & Landau).
21. Natriumcyanamid (Schuchardt).
22. Acetamid: Aus Ammoniumacetat nach W. A. Noyes und W. F. Goebel (1922).
23. Ammoniumcarbamat (Fränkel & Landau).
24. Ammoniumsulfat (Kahlbaum).
25. Kaliumcyanat: Aus Ferrocyankalium nach H. Erdmann (1893).
26. Harnstoff (Kahlbaum).

II. Ergebnisse.

(1) *Bildung des Guanidinkörpers aus Amin.*

Da der gebildete Guanidinkörper im Verlaufe von Versuchen an Kohle adsorbiert worden ist, wird vor seiner Elution zur Beseitigung des mitanhaftendenamins die Kohle erst mit Wasser, dann 90%igem Äthanol so gut wie möglich ausgewaschen, weil sich solcher an Kohle adsorbierte Guanidinkörper nach der Probeuntersuchung mit Methylguanidin durch die Behandlung mit obigen Waschmitteln nicht befreien lässt. Nach dem Auswaschen wird der Guanidinkörper mit Essigsäure-Äthanollösung (Zusammensetzung: 5 ccm 30% Essigsäure+10 ccm Wasser+15 ccm 90% Äthanol) von der Kohle eluiert und dann bestimmt. Wenigstens bei der Probebestimmung von Methylguanidin an sich kann man mittels dieser Technik ganz guten Erfolg erhalten.

Aus Tabelle I ergibt sich, dass in dieser Bedingung die Glykocyaminäquivalenz des gebildeten Guanidinkörpers aus Methylamin weit grösser ist als die aus anderen Aminen. Obwohl diese Ursache unklar ist, konnte man feststellen, dass die endständige Aminogruppe an der Kette immerhin guanyliert wird.

(2) *Bildung des Guanidinkörpers aus Aminosäure.*

Auf Grund der Tatsache, dass die an Kohle adsorbierte Guanidosäure wie Glykocyamin oder Arginin mit der Essigsäure-Äthanollösung völlig eluiert werden kann, liessen sich die Guanidinkörper aus verschiedenen Aminosäuren hauptsächlich mit diesem Elutionsmittel befreien. Aber ausser besonderem Falle vor der Elution wurde die Kohle nicht mit

Äthanollösung ausgewaschen. Infolge von Bestimmung war die Glykocyaminäquivalenz des Guanidinkörpers aus β -Alanin viel grösser als die aus Glycin, dagegen fiel die aus α -Alanin fast negativ in gleicher Bedingung aus.

Tabelle 1. Bildung des Guanidinkörpers aus Amin.

Probesubstanz	Wasch- und Elutionsmethode	Glykocyaminäquivalenz (mg)
Methylamin-HCl	9A.-E.A.	0.0439
Äthylamin-HCl	"	0.0046
n-Propylamin-HCl	"	0.0030
Isobutylamin	"	0.0028
n-Amylamin-HCl	"	0.0025
Äthylendiaminhydrat	"	0.0040

Das Symbol 9A.-E.A. bedeutet, dass der Guanidinkörper mit der Essigsäure-Äthanollösung von der Kohle eluiert wird, die vorher erst mit Wasser, dann 90%igem Äthanol ausgewaschen worden ist.

Tabelle 2. Bildung des Guanidinkörpers aus Aminosäure.

Probesubstanz	Wasch- und Elutionsmethode	Glykocyaminäquivalenz (mg)
Glycin	E.A.	0.0094
α -Alanin	"	Spur
β -Alanin	"	0.0290
Phenylalanin	"	0
Taurin	6A.	0.0046
Taurin	E.A.	0.0055
Ornithin-2HCl (0.5 m.M.)	"	(Entstehung von violettrotem Farbstoff) ⁽¹⁾
Ornithin-2HCl (0.5 m.M.)	2(6A.-E.A.)	0.0032
Lysin-2HCl (0.5 m.M.)	E.A.	(Entstehung von orangem Farbstoff) ⁽²⁾
Lysin-2HCl (0.5 m.M.)	2(6A.-E.A.)	unklar
ϵ -Aminocapronsäure	E.A.	unklar
ϵ -Aminocapronsäure	9A.-E.A.	0
Tryptophan (0.5 m.M.)	E.A.	(Entstehung von schwarzbraunem Farbstoff) ⁽³⁾

(1), (2) Diese Farbstoffe entstehen aus dem entsprechenden Eluate bei zeitweiligem Stehenbleiben unter Zimmertemperatur in der Luft.

(3) Dieser Farbstoff entsteht aus dem Eluat beim Abdampfen auf dem siedenden Wasserbade.

Das Symbol E.A. drückt aus, dass der Guanidinkörper mit der Essigsäure-Äthanollösung von der Kohle eluiert wird, die vorher nur mit Wasser ausgewaschen worden ist.

Das Symbol 6A. zeigt, dass anstatt der Essigsäure-Äthanollösung als Elutionsmittel in E.A. 60% iger Äthanol gebraucht wird.

Das Symbol 2(6A.-E.A.) bedeutet, dass der 90% ige Äthanol als Waschmittel in 9A.-E.A. durch 60% igen Äthanol ersetzt, dann der aus dem Eluat nach dem Abdampfen erhaltene Rückstand wieder in ammoniakalischem Wasser gelöst und noch einmal die Adsorption an Kohle, Waschung, und Elution nacheinander ausgeführt wird.

Da die Entstehung von Farbstoffen aus Ornithin, Lysin, und Tryptophan interessant ist, wünscht der Verfasser darüber in Zukunft weitere Untersuchungen durchzuführen. Aber diese Tatsache hindert die Kolorimetrie von Guanidinkörper aus den obigen Aminosäuren. Daher wurde vor der Bestimmung des Guanidinkörpers aus Ornithin oder Lysin das unten beschriebene Verfahren eingeführt. Nach dem Abfiltrieren vom Reaktionsgemisch wird der Rückstand zuerst mit Wasser, dann 60%igem Äthanol ausgewaschen und zuletzt mit der Essigsäure-Äthanollösung als Elutionsmittel behandelt. Das so erhaltene und Farbstoff enthaltene Eluat (siehe die Fussnote von Tabelle 2) dampft man bis zur Eintrocknung auf dem siedenden Wasserbade ab. Da aber die beiden Farbstoffe aus Ornithin und Lysin mit dieser Behandlung gleich zur bräunlichen verfärben, könnten diese eventuell zerstört werden. Zu dem in 30 ccm Wasser gelösten Rückstand werden 1 ccm 10%iges Ammoniak und 1 g Kohle hinzugefügt. Nach der Schüttelung (5 Minuten bei Zimmertemperatur) dieses Gemisches wird es abfiltriert, um nachfolgend nochmalige Waschung und Elution auszuführen. Infolge der Bestimmung konnte man die Bildung des Guanidinkörpers aus Ornithin erkennen, aber die aus Lysin nicht. Diese Ursache beruht darauf, dass trotz der obenerwähnten Behandlung sich das wieder gewonnene Eluat aus dem letzteren beim Abdampfen noch bräunlich schmutzig färbte und diese Färbung die Farbenreaktion von Sakaguchi unmöglich machte. Aber man muss beachten, dass auch die Reaktion von Guanidinkörper aus ϵ -Aminocapronsäure negativ ausfiel. Da jedoch die eine lange Kette habende Aminosäure wie ϵ -Aminocapronsäure ziemlich stark an Kohle adsorbiert wird, findet sich die Möglichkeit, dass solche Aminosäure mit daraus gebildetem Guanidinkörper bei der Elution in das Eluat übergehen könnte. Deshalb mag bei von leicht adsorbierbarer Aminoverbindung herstammendem Guanidinkörper diese Möglichkeit die Ursache des negativen Ausfalls von Sakaguchi probe sein (C. J. Weber, 1930), obwohl aus solcher Aminoverbindung die Bildung des Guanidinkörpers nicht unmöglich sein dürfte.

(3) *Bildung des Guanidinkörpers aus anderer Aminoverbindung.*

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, bildet sich kein Guanidinkörper aus Hydantoinsäure, ungeachtet die Säure als ein Zwischenprodukt, wie Citrullin aus Ornithin (Krebs und Henseleit, 1932), bei der Guanylierung des Glycins vermutet wird, wenn man voraussetzt, dass sich im Organismus Glycocyamin durch Einwirkung von NH_3 und CO_2 auf Glycin darstellt. Ausserdem übt diese Säure keinen Einfluss auf die Guanylierung des Glycins aus. Daraus folgt, dass unter dieser Bedingung die Hydantoinsäure nicht als ein Zwischenprodukt beim Übergang von Glycin in Glycocyamin betrachtet werden kann. Dieses Resultat stimmt mit dem von S. Schoenheimer u. a. (1940) im Organismus beobachteten überein. Ferner ergibt Asparagin keinen mit der Essigsäure-Äthanollösung zu eluierenden Guanidinkörper. Interessant ist, dass ein roter Farbstoff beim Abdampfen von aus Glycylglycin gewonnenem Eluat entstand. Aber aus dieser Tatsache liess sich der Guanidinkörper aus Glycylglycin nicht bestimmen.

Tabelle 3. Bildung des Guanidinkörpers aus anderer Aminoverbindung, insbesondere aus Hyantoinsäure.

Probesubstanz	Wasch- und Elutionsmethode	Glykocyaminäquivalenz (mg)
Hydantoinsäure	E.A.	0
Glycin + Hydantoinsäure	„	0.0095
Glycin	„	0.0094
Asparagin	„	0
Glycylglycin	„	(Entstehung von rotem Farbstoff)*
Glycylglycin	6A.-E.A.	0
Glycylglycin	9A.-E.A.	unklar

* Dieser Farbstoff entsteht aus dem Eluat beim Abdampfen auf dem siedenden Wasserbade.

Das Symbol 6A.-E.A. zeigt, dass der 90% ige Äthanol als Waschmittel in 9A.-E.A. durch 60% igen Äthanol ersetzt wird.

(4) *Vergleichung zwischen zweierlei Guanylierungen durch Cyanamid und Kohle.*

Ganz analog wie bei Kohle wird Hydantoinsäure durch Cyanamid auch nicht guanyliert. In der ersten Mitteilung hat der Verfasser berichtet, dass die Guanylierung des Glycins durch Kohle keineswegs auf

Tabelle 4. Vergleichung zwischen zweierlei Guanylierungen durch Cyanamid und Kohle.

Probesubstanz	Cyanamid		Kohle	
	Wasch- und Elutionsmethode	Glykocyamin-äquivalenz (mg)	Wasch- und Elutionsmethode	Glykocyamin-äquivalenz (mg)
Acetamid	E.A.	0	—	—
Hydantoinsäure	„	0	E.A.	0
Glycylglycin	„	0.0029	9A.-E.A.	unklar
Taurin	6A.	0.0247	6A.	0.0046

Bei Versuche durch Cyanamid wurde 1 ccm 0.024% ige Cyanamidlösung gebraucht.

Cyanamid beruht, welches in der Kohle vorher als unreiner Bestandteil enthalten ist. Aber Tabelle 4 zeigt, dass sich eine Ähnlichkeit zwischen zweierlei Guanylierungen durch Cyanamid und Kohle findet. Daher kann man die Möglichkeit nicht verneinen, dass die Aminoverbindung durch im Verlaufe von Versuche unter Wirkung von Kohle je kleine Menge neu zu bildendes Cyanamid langsam guanyliert wird.

(5) *Einfluss von einigen Substanzen auf die Guanylierung des Glycins durch Kohle in Phosphatpufferlösung.*

Eine Reihe von Versuchen wurde in 30 ccm 0.1 M. Phosphatpufferlösung (pH 7.4) unter in Tabelle 5 beschriebenen Bedingungen ohne Zusatz von freiem Ammoniak ausgeführt.

Wie in Tabelle 5 gezeigt ist, wird Glycin einerseits beim Stehenlassen vom Reaktionsgemisch ohne Zusatz von freiem Ammoniak guanyliert, andererseits geben Ammoniumcarbamat (geht in Wasser in Ammoniumcarbonat über), Kaliumcyanat, Kaliumcyanat + Ammoniumsulfat (sie sind

reversibel in Ammoniumcyanat überzuführen), und Harnstoff in diesen Bedingungen keinen Einfluss auf die Guanylierung des Glycins, während nur Ammoniumsulfat diese Reaktion beschleunigt, so dass die Glyko-

Tabelle 5. Einfluss von einigen Substanzen auf die Guanylierung des Glycins durch Kohle in Phosphatpufferlösung.

Probesubstanz	Reaktionszeit (in St.)	pH von Filtrat	Wasch- und Elutions- methode	Glykocyanin- äquiv. (mg)
Glycin	21	7.3	E.A.	Spur
Glycin + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	"	7.3	"	0.0039
Glycin + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 m.M.) + KNCN	"	7.4	"	Spur
Glycin + Harnstoff	"	7.3	"	Spur
Glycin + KNCN (2 m.M.)	"	7.8	"	Spur
Glycin	48	7.2	"	0.0038
Glycin + $\text{NH}_2\text{COONH}_4$	"	7.6	"	0.0036
Glycin + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	"	7.2	"	0.0076
Glycin + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 m.M.) + KNCN	"	7.3	"	0.0037
Glycin + Harnstoff	"	7.2	"	0.0036

cyaminäquivalenz beträchtlich gross ist. Ferner ist es mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die Guanylierung des Glycins ohne Zusatz von Ammoniumsulfat auf der Einwirkung der von einem Teile Glycin desaminierten Aminogruppe beruht.

Diskussion.

Methylguanidin im Organismus scheint sich durch Spaltung von Methylguanidinderivat wie Kreatin zu bilden, aber noch ist kein sicherer Beweis dafür erbracht. Wenn man also annimmt, dass der Bildungsmechanismus von Methylguanidin im Organismus analog ist wie der durch Kohle, ist es möglich, dass beim Vorhandensein von Methylamin im Organismus Methylguanidin aus dieser Substanz entsteht. Von ω -Aminosäuren wurde Ornithin guanyliert, während Lysin schwer guanyliert zu werden wäre wie im Falle von ϵ -Aminocapronsäure, obwohl die Bestimmung von Guanidinkörper aus ersterem unmöglich war. Diese Tatsache dürfte damit zusammenhängen, dass im Organismus Arginin, eine Guanidoverbindung aus Ornithin, gefunden ist, jedoch Guanyllysin, eine Guanidoverbindung aus Lysin, nicht. Nach E. Winterstein und A. Küng (1909) erfolgt auch die Guanylierung von Lysin mit Cyanamid nicht so glatt wie bei Ornithin. Weiter folgte aus diesen Versuchsergebnissen, dass Glycin direkt (ohne über Hydantoinsäure) die Guanylierung durch Ammoniak erhält. Folglich scheinen sich auch andere Guanidoverbindungen direkt aus betreffenden Aminoverbindungen darzustellen. Aber es ist noch unklar, auf welchen Mechanismus Glycin durch Ammoniak guanyliert wird. Weitere Studien über diesen Bildungsmechanismus werden in Zusammenhang mit der Harnstoffbildung durchgeführt werden, da M. Arai (1930) gefunden hat, dass Harnstoff aus Aminosäurelösung durch Einwirkung von Kohle entsteht.

Zusammenfassung.

(1) Von Aminen, welche endständige Aminogruppe besitzen, wurde Methylamin am beträchtlichsten guanyliert.

(2) Von zu diesem Versuche benutzten ω -Aminosäuren bestätigte sich die Guanylierung von Glycin, β -Alanin, Taurin, und Ornithin, aber die von Lysin und ε -Aminocapronsäure nicht.

(3) Glycin wurde direkt ohne über Hydantoinsäure durch Ammoniak guanyliert.

(4) Farbstoffe entstanden aus Ornithin, Lysin, Tryptophan, und Glycylglycin.

Herrn Prof. Dr. S. Kakiuchi möchte ich für seine freundlichen Ratschläge und seine Kritik bei diesen Versuchen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur.

- R. Andreasch, *Monatsch.*, **23**(1902), 810.
M. Arai, *Biochem. Z.*, **226**(1930), 233.
M. Bergmann und L. Zervas, *Z. Physiol. Chem.*, **152**(1926), 282.
K. Bloch und R. Schoenheimer, *J. Biol. Chem.*, **133**(1940), 633; **134**(1940), 785.
H. Erdmann, *Ber.*, **26**(1893), 2438.
M. Guerbet, *J. pharm. Chim.*, (6) **10**(1899), 160.
H. A. Krebs und K. Henseleit, *Z. physiol. Chem.*, **210**(1932), 33.
O. Mendius, *Ann.*, **121**(1862), 129.
W. A. Noyes und W. F. Goebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**(1922), 2286.
O. Rhoussopoulos und F. Meyer, *Ann.*, **212**(1822), 254.
S. Shibuya, *J. Biochem.*, **35**(1942), 379.
O. Wallach, *Ann.*, **312**(1900), 188.
C. J. Weber, *J. Biol. Chem.*, **86**(1930), 217.
E. Winterstein und A. Kung, *Z. physiol. Chem.*, **59**(1909), 141.

Biochem. Institut der Med. Fakultät der Kaiserlich. Universität zu Tokyo.

Direktor: Prof. Dr. S. Kakiuchi.

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. IV. Hochdruckhydrierung von Benzol durch Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 9. Juni 1944.)

Einleitung. Benzol ist verhältnismässig schwer zu hydrieren. Man kann kein Benzol ohne Anwendung eines Katalysators hydrieren, wenn es auch bei 480°C unter Druck von 250 at. 3 Stunden lang gehalten wird.⁽¹⁾ Dies ist sehr abweichend von der Äthylen-Doppelbindung. Aber bei Anwendung eines geeigneten Katalysators erfolgt die hydrierende Reaktion unter normalen Druck bei niedrigen Temperaturen und es bildet sich wie bekannt Cyclohexan: $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$. Freie Energie zur Hydrierung von Benzol wird in der folgenden Formel dargestellt:⁽²⁾ $\Delta F^\circ = -53.700 + 96.6T$. Daraus ergibt sich, dass die dehydrierende Reaktion dagegen bei Temperaturen von über 285°C entsteht. In anderen Worten wird Cyclohexan durch dehydrierende Reaktion zu Benzol und Wasserstoff umgekehrt oder gegebenenfalls unter Bildung von komplizierten Reaktionen zu niedrigen Paraffin- oder Olefinkohlenwasserstoffen zersetzt.⁽³⁾ Wasserstoff unter hohem Druck fördert die Hydrierung von Benzol. Die Veränderung von freier Energie bei Wasserstoffdruck P. at. wird in der folgenden Formel gezeigt:⁽⁴⁾ $\Delta F = -3RT \ln P$. Wenn der Wasserstoffdruck sich also erhöht, ist die Hydrierung auch bei höheren Temperaturen möglich. So ist z.B. bei Wasserstoffdruck von über 100 at. freie Energie bei Temperaturen von über 500°C auch noch negativ und deshalb eine Hydrierung thermodynamisch durchführbar. Bei Verwendung von höheren Temperaturen ist Hochdruckwasserstoff erforderlich, um die Hydrierung zu beschleunigen. Bei Hochdruckhydrierung von Benzol ist Nickeloxyd nach der Untersuchung von Ipatieff⁽⁵⁾ in der Hydrierungsgeschwindigkeit höher als reduzierendes Nickel und in der Eigenschaft des Produktes auch besser als dieses. Der Grund dafür soll darin liegen, dass reduzierendes Nickel teilweise Cyclohexan zu Methan, Benzol u.a. zersetzt, während Nickeloxyd eine solche Zersetzungsfähigkeit nicht besitzt. Wie der Verfasser im vorigen Bericht⁽⁶⁾ mitgeteilt hat, weisen Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren bei der Normaldruckhydrierung von Benzol eine vorzügliche Aktivität auf. Die vorliegende Arbeit bezweckt festzustellen, welche Ergebnisse diese Katalysatoren bei der Hochdruckhydrierung gegenüber dem Nickelkatalysator allein zeigen.

Versuchsmethode. Als Benzolprobe wurde Handelsbenzol durch die

(1) F. Hofmann und K. Lang, *Brenn. Chem.*, **10**(1929), 208.

(2) A. N. Sachanen, "Conversion of Petroleum" (1940), 86.

(3) P. Sabatier und J. B. Senderens, *Compt. rend.*, **132**(1901), 210.

(4) A. N. Sachanen, *loc. cit.*

(5) V. N. Ipatieff, "Catalytic Reaction at High Pressures and Temperatures" (1936), 194.

im ersten Bericht⁽⁶⁾ erwähnte Raffiniermethode raffiniert und verwendet. Jeder Katalysator wurde durch die im ersten Bericht erwähnte Methode hergestellt. Nickelhydroxyd wurde hergestellt, indem die Nickelnitratlösung, zu der äquivalente Ätznatronlösung bei 60°C unter Schütteln zugesetzt wurde, 4 Stunden lang gekocht, dann nach dem Dekantieren gewaschen und nach Filtration getrocknet wurde. Nickeloxyd wurde hergestellt, indem Nickelnitrat auf dem Wasserbad erhitzt und nach Entfernung des Bindungswassers in der Luft bei 600°C gesintert wurde. Bei der Herstellung des Nickelformiats wurde basisches Nickelcarbonat, zu dem überschüssige Ameisensäure zugesetzt wurde, nach Entfernung der Ameisensäure auf dem Wasserbad bei 100°C 10 Stunden lang getrocknet. Der Wasserstoff wurde raffiniert, indem Elektrolytwasserstoff aus der Bombe durch die Alkalilösung der Pyrogallols und den Platinasbestofen durchgeführt wurde. Der so raffinierte Wasserstoff wurde in den Gasbehälter eingebracht und in den Autoklaven von 645 ccm Inhalt, der Benzol und Katalysator enthält, durch eine kleine Kompressionspumpe eingepresst.

Zuerst wurden 50 ccm Benzol in den Autoklaven eingenommen, 5% Katalysator (Gewichtsprozent des Metalls zu Benzol) zugleich zugesetzt, und der Wasserstoff durch die schon erwähnte Methode eingepresst. Jeder Ausgangsdruck beträgt bei Zimmertemperatur 100 kg/cm². Die Temperatur erhöhte sich um jeweils 7°C in je 3 Minuten, indem dieser Autoklav mit der Drehzahl 70/min. geschüttelt und elektrisch erhitzt wurde. Sobald die Absorption des Wasserstoffes beginnt und der Zeiger des Manometers sinkt, wird der elektrische Rheostat geregelt, diese Temperatur gehalten, 30 Minuten lang geschüttelt und dann die Temperatur und der Druck aufgezeichnet. Nach einer halben Stunde wird der elektrische Strom zur Abkühlung ausgeschaltet. Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit wurde der maximale Absorptionsdruck des Wasserstoffes in 1 Minute gewählt. Nach der Messung des spezifischen Gewichts des produzierten Öls wurde der Hydrierungssatz bestimmt.

Versuchsergebnisse. (1) Die hydrierende Fähigkeit von Nickel-, Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Katalysatoren, bei verschiedenen Temperaturen reduziert, wurde verglichen.

(a) *Nickel-Katalysator.*

Tafel 1.

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktionsbedingung		Anfangsdruck	Maximaldruck	Enddruck	Absorptions-temp. von H ₂	Hydrierungsgrad	(dP/dT) _{max}
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)						
1	NiCO ₃	200	4	100	171	76	235	44	1.0
2	„	250	„	„	243	100	—	0	—
3	„	300	„	„	244	„	—	„	—
4	„	Autoklav		„	144	32	166	91	4.0
5	Ni(OH) ₂	200	4	„	165	29	191	„	5.0
6	„	250	„	„	139	55	150	64	1.6
7	„	300	„	„	147	44	„	78	2.6
8	„	350	„	„	151	63	182	55	1.2
9	„	400	„	„	159	67	190	48	„
10	„	450	„	„	240	99	—	1	—

Tafel 1. (Continued)

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck	Maximal- druck	End- druck	Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)				(°C)	(%)	
11	Ni(OH) ₂	Autoklav		100	184	24	237	93	5.0
12	Ni-Oxyd	200	4	„	146	63	160	55	1.2
13	„	250	„	„	148	54	173	64	1.6
14	„	300	„	„	154	66	183	49	1.2
15	„	350	„	„	209	73	—	40	—
16	„	400	„	„	246	99	—	1	—
17	„	Autoklav		„	189	23	259	93	10.2
18	Ni(HCO ₂) ₂	200	4	„	177	96	233	24	0.6
19	„	250	„	„	157	55	192	66	1.8
20	„	300	„	„	166	70	215	47	1.4
21	„	350	„	„	243	97	—	1	—
22	„	Autoklav		„	187	80	245	37	2.8

(b) Nickel-Molybdän-Katalysator.

Tafel 2.

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck	Maximal- druck	End- druck	Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)				(°C)	(%)	
1	Ni-Mo 15	200	4	100	133	39	140	86	2.6
2	„	250	„	„	127	34	134	90	2.4
3	„	300	„	„	121	31	112	97	2.8
4	„	350	„	„	„	40	113	86	1.8
5	„	400	„	„	124	27	124	94	„
6	„	450	„	„	133	49	148	76	„
7	„	Autoklav		„	163	23	207	96	4.6

Dieser Katalysator, bei dem 15 Atome Molybdän zu 100 Atomen Nickel zugesetzt wurden, besitzt die grösste Aktivität bei Normaldruckhydrierung von Benzol, wie im ersten Bericht⁽⁶⁾ mitgeteilt wurde. Die optimale Reduktionstemperatur dieses Katalysators beträgt 300°C. Die Autoklav-Reduktion führt bei diesem Katalysator zu ungünstigen Ergebnissen.

(c) Nickel-Wolfram-Katalysator.

Tafel 3.

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktions- bedingung		Anfangs- druck	Maximal- druck	End- druck	Absorptions- temp. von H ₂	Hydrier- ungsgrad	$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max}$
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)				(°C)	(%)	
1	Ni-W5	200	4	100	157	29	175	94	6.4
2	„	250	„	„	158	53	188	71	2.4
3	„	300	„	„	135	39	150	84	2.8
4	„	350	„	„	138	49	177	79	1.6
5	„	400	„	„	156	72	190	46	1.0
6	„	450	„	„	188	67	—	52	—
7	„	Autoklav		„	146	43	174	80	3.8

(6) S. Tanida, dieses Bulletin, 18 (1943), 30.

Dieser Katalysator, bei dem 5 Atome Wolfram zu 100 Atomen Nickel zu gesetzt wurden, besitzt die grösste Aktivität bei Normaldruckhydrierung von Benzol, wie im ersten Bericht⁽⁶⁾ mitgeteilt. Die optimale Reduktionstemperatur beträgt 300°C. Die Autoklav-Reduktion führt bei diesem Katalysator zu ungünstigen Ergebnissen.

(2) Die Reduktion verschiedener Katalysatoren wurde durch das Mischgas von Wasserstoff und Benzoldampf oder Wasserstoff und Äthylen an Stelle von Wasserstoff durchführt, wobei die Aktivität verglichen wurde.

(a) *Nickel-Katalysator.*

Tafel 4.

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktionsbedingung			Anfangsdruck	Maximaldruck	Enddruck	Absorptionstemp. von H ₂ (°C)	Hydrierungsgrad (%)	(dP/dT) _{max}
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Gas						
1	NiCO ₃	200	4	H ₂ +10% C ₆ H ₆	100	152	80	184	35	0.8
2	"	250	"	"	"	140	67	160	63	1.4
3	"	300	"	"	"	172	58	—	58	—
4	"	200	"	H ₂ +10% C ₂ H ₄	"	149	53	163	60	2.2
5	"	250	"	"	"	235	95	—	11	—
6	"	300	"	"	"	228	"	—	10	—

(b) *Nickel-Molybdän-Katalysator.*

Tafel 5.

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktionsbedingung			Anfangsdruck	Maximaldruck	Enddruck	Absorptionstemp. von H ₂ (°C)	Hydrierungsgrad (%)	(dP/dT) _{max}
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Gas						
1	Ni-Mo 15	200	4	H ₂ +10% C ₆ H ₆	100	127	42	120	87	2.4
2	"	250	"	"	"	128	25	125	99	4.4
3	"	300	"	"	"	119	36	113	89	2.4
4	"	350	"	"	"	129	77	147	79	2.0
5	"	200	"	H ₂ +10% C ₂ H ₄	"	131	31	135	94	3.4
6	"	250	"	"	"	"	52	130	72	1.8
7	"	300	"	"	"	123	34	128	94	2.2
8	"	350	"	"	"	132	52	140	74	1.8

(c) *Nickel-Wolfram-Katalysator.*

Tafel 6.

Vers. Nr.	Katalysator	Reduktionsbedingung			Anfangsdruck	Maximaldruck	Enddruck	Absorptionstemp. von H ₂ (°C)	Hydrierungsgrad (%)	(dP/dT) _{max}
		Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Gas						
1	Ni-W5	200	4	H ₂ +10% C ₆ H ₆	100	148	29	160	96	4.6
2	"	250	"	"	"	164	50	205	71	2.2
3	"	300	"	"	"	155	63	195	61	1.4
4	"	350	"	"	"	145	"	187	59	1.0
5	"	200	"	H ₂ +10% C ₂ H ₄	"	163	58	190	62	1.8
6	"	250	"	"	"	143	44	180	82	2.6
7	"	300	"	"	"	132	40	130	85	2.0
8	"	350	"	"	"	171	87	—	27	—

Betrachtung der Versuchsergebnisse.

(1) *Einfluss der Reduktionstemperatur.* Sabatier⁽⁷⁾ hat bestätigt, dass der bei niedrigen Temperaturen reduzierte, in der Aktivität sehr grosse Nickel-Katalysator Benzol hydrieren kann, während der bei höheren Temperaturen reduzierte, in der Aktivität kleine Nickel-Katalysator den Benzolkern nicht zur Kontakthydrierung bringen kann. Ferner hat er bewiesen, dass Äthylenradikal leicht zu kontakthydrieren ist. Man weiss also, dass der Benzolkern gegenüber dem Äthylenradikal nur von der aktiven Zentrale, deren Aktivität auf der Kontaktfläche gross ist, zu kontakthydrieren ist.

Beim Zusatz von Molybdän bzw. Wolfram zum Nickel-Katalysator entsteht eine sehr hohe Hitzebeständigkeit. Der Nickel-Katalysator allein verliert die Fähigkeit zur Hydrierung von Benzol bei der Reduktionstemperatur von 250–350°C, obwohl er von den Urverbindungsarten abhängig ist. Dagegen behält der Nickel-Katalysator, zu dem eine kleine Menge von Molybdän oder Wolfram zugesetzt wird, auch bei 450°C die hohe Hydrierungsfähigkeit bei. Eine Ursache dafür kann darin bestehen, dass Molybdän oder Wolfram sowohl das Sintern des Nickel-Katalysators als auch Wachstum und Zusammenballung von Nickelkristallen verhindert. Deshalb kann man vermuten, dass die Promotorwirkung von Molybdän bzw. Wolfram zu Nickel nicht nur im Schutz der aktiven Zentrale des Nickel-Katalysators besteht, sondern auch der Zusatz von diesen Promotoren zur Neubildung der Oberfläche bzw. aktiven Zentrale führt.

(2) *Einfluss des Reduktionsgases.* Wenn die Vorreduktion des Katalysators durch das Mischgas von Wasserstoff und Benzoldampf bzw. Wasserstoff und Äthylen u.s.w. an Stelle des Wasserstoffgases erfolgt, wird sie bei den weitaus niedrigeren Temperaturen als bei Wasserstoff allein ausgeführt, so dass man einen Katalysator mit sehr grosser Aktivität gewinnen kann. Als Ursache hierfür ist hauptsächlich zu vermuten, dass die Reduktion wegen des Vorhandenseins von Benzol oder Äthylen im Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen vor sich geht. Nach Tanaka u.a.,⁽⁸⁾ welche die Hochdruckhydrierung von Benzol erforschten, ist leichte Reduktion von Nickeloxyd im Benzol durch Wasserstoff auf eine Art gegenseitiger Kontaktreaktion zurückzuführen. In andern Worten behaupten sie, dass die hydrierende Wirkung von Benzolmolekül und die Reduktionswirkung von Nickeloxyd-molekül, die von aus dem Nickeloxyd zuerst wenig erzeugten reduzierten Nickel ausgehen, periodisch und gegenseitig fördernd entstehen, da die hydrierende Reaktion von Benzol zu grosser Wärmemenge führt. Vorliegende Versuchsergebnisse können ebenfalls in ähnlicher Weise erklärt werden. Hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Aktivität des Katalysators und seinem Kristallaufbau ist die Aktivität um so grösser, je ungenügender die Bildung der Kristalle, je unvollkommener das Wachstum der Kristalle ist. Viele Untersuchungen zeigen, dass der Katalysator in der Aktivität gross ist, wenn er bei möglichst niedrigen Temperaturen reduziert wird, um Wachstum und Zusam-

(7) P. Sabatier, "Le Catalyse en Chimie Organique" (1927).

(8) Y. Tanaka und R. Kobayashi, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37**(1934), 1236; 1240.

menballung der Mikrokristalle zu verhüten.⁽⁹⁾ Wenn die Reduktionstemperatur niedrig ist, ist vermutlich die Kristallbildung unvollkommen, der von Smekal⁽¹⁰⁾ vorgeschlagene "Baufehler" und somit die Aktivität gross. Wenn das Wasserstoffgas Benzoldampf oder Äthylen u.a. enthält, wird die Hydrierung von Benzol- oder Äthylenmolekül an der Oberfläche vom aktiven Nickel auch bei der niedrigen Temperatur von 200°C, bei der die Reduktionsreaktion des Nickel-Katalysators bei Wasserstoffgas allein nicht genügend vor sich geht, durchgeführt, sobald Nickeloxyd allmählich zum aktiven Nickel reduziert wird. Da diese hydrierende Reaktion zu den Wärmemengen von 49.7 kcal.,⁽¹¹⁾ 32.8 kcal. führt,⁽¹²⁾ wird das Nickeloxyd-molekül, das in der Nähe des reduzierten Nickelmoleküls liegt, reduziert und die Hydrierung an seiner Oberfläche durchgeführt. Weil also die hydrierende Wirkung von Benzol- und Äthylenmolekül und die Reduktion vom Nickeloxymolekül von dem allmählich reduzierten aktiven Nickel aus in einer Folge entstehen, wird ein Katalysator mit grosser Aktivität gewonnen. Wenn der Katalysatorbehälter nach der Reduktion von Oxyd bei bestimmter Temperatur aus dem Elektroofen herausgenommen und im Gasstrom abgekühlt wird, fordert die Abkühlung bis zur Zimmertemperatur bei Mischgas mit Benzol oder Äthylen gegenüber Wasserstoff allein sehr lange Zeit. Dieses beweist die Richtigkeit der oben genannten Vermutung. Daraus ergibt sich, dass die Reduktion mit dem Mischgas von Wasserstoff und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Äthylen, also z.B. Acetylen, Propylen u.a., ebenfalls zu guten Ergebnissen führt.

Zusammenfassung.

Der Nickelkatalysator hat mit Zusatz von Molybdän oder Wolfram eine so grosse Hitzebeständigkeit, dass ein Katalysator mit ziemlich grosser Aktivität zu gewinnen ist. Die Reduktion des Katalysators muss bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, um einen Katalysator mit grosser Aktivität zu gewinnen. Wenn hier das Mischgas des Wasserstoffes und der leicht zu hydrierenden Gase, wie z.B. Benzol und Äthylen usw., bei denen im allgemeinen grosse Reaktionswärme entstehen soll, an Stelle von nur Wasserstoff Anwendung findet, um ihre grosse Reaktionswärme zu benutzen, geht die Reduktion leicht vor sich, sodass ein Katalysator mit genügend grosser Aktivität bei weit niedrigeren Temperaturen und in kürzer Zeit als üblich hergestellt werden kann.

Herrn Dr.-Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts, sei an dieser Stelle für die Unterstützung und den Ansporn, sowie die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Arbeit bestens gedankt.

Laboratorium der Shôwa-Stahlwerke A. G. Anzan,
Abteilung für Physik und organische Chemie.

(9) M. C. Boswell und R. K. Iler, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 924.

(10) A. Smekal, *Z. Physik*, **45**(1927), 869; **55**(1929), 289; **56**(1930), 579; *Z. phys. Chem.*, **5B**(1929), 67; **6**(1929), 103; *Z. Elektrochem.*, **35**(1929), 567.

(11) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith und W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 146.

(12) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith und W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(1935), 65.

Untersuchungen über Mischkatalysatoren. V. Promotorwirkung von Molybdän und Wolfram in den Legierungsskeletten für Hydrierung.

Von Shigeo TANIDA.

(Eingegangen am 14. Juli 1944.)

Einleitung. Unter den Legierungsskeletten verstehen wir den speziellen Hydrierungskatalysator, der 1929 von Raney⁽¹⁾ gefunden wurde. Dieser fand in erster Linie für die Fetthärtung Anwendung, woraus erhellt, dass er gegenüber den bisherigen Katalysatoren für die Fetthärtung manchen Vorzug hat. Bei Herstellung dieser Legierungsskelette wird das Metall, wie z.B. Nickel, das unter den Reaktionsbedingungen eine hydrierende Fähigkeit hat, mit einem andern Metall wie z.B. Aluminium, Silicium usw., welches diese Fähigkeit nicht besitzt, legiert und das letztere, also z.B. Aluminium, Silicium usw., mit Hilfe von Ätznatron aus dieser Legierung herausgelöst und entfernt, wodurch man einen porigen Katalysator gewinnen kann. Über die Promotorwirkung anderer Stoffe für die Legierungsskelette stellten Fischer und Meyer⁽²⁾ fest, dass die Nickel-Aluminium-Legierungsskelette, welche nach ihrer Herstellung mit Natriumnitrat imprägniert wurden, bei Benzin-Synthese grosse Aktivität aufweisen. Von Delepine und Horeau⁽³⁾ wurde mitgeteilt, dass die Raney'schen Nickel-Katalysatoren in ihrer Aktivität durch Platin, das aus der alkalischen Platinchlorürlösung niederschlag, verstärkt werden. Lieber und Smith⁽⁴⁾ fanden, dass die Nickel-Legierungsskelette in ihrer Aktivität bei Vorhandensein von Platinchlorid gross werden. Dagegen liegen Forschungen über die Drei-Metall-Legierungsskelette sehr selten vor. Raney⁽⁵⁾ behauptet, dass die Katalysatoren für die Fetthärtung, welche in ihrer Aktivität besonders gross sind, aus der ternären Legierung aus 50% Nickel, 40% Silicium und 10% Aluminium zu gewinnen sind. Fischer und Meyer⁽⁶⁾ teilen mit, dass die Katalysatoren, welche durch das Herauslösen und Entfernen des Siliciums aus den Legierungen, in denen die Konzentrationsverhältnisse Ni:Co:Si Werte von 1:1:2 aufweisen, gewonnen wurden, bei Benzin-Synthese eine sehr grosse Aktivität zeigen. Bei einer ähnlichen Untersuchung bestätigte Tsuneoka⁽⁷⁾ die Ergebnisse

(1) Amerikan. Pat. Nr. 1563587 (1924); 1628190 (1926).

Canad. Pat. Nr. 266469 (1926).

Franz. Pat. Nr. 729357 (1932).

(2) F. Fischer und K. Meyer, *Ber.*, **67**(1934), 253; *Brennstoff-Chem.*, **15**(1934), 84 und 107.

(3) M. Delepine und A. Horeau, *Compt. rend.*, **201**(1935), 1301; **202**(1936), 995; *Bull. soc. chim.*, [5] **4**(1937), 31.

(4) E. Lieber und G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**(1936), 1417; J. R. Reasenbergh, E. Lieber und G. B. L. Smith, *ibid.*, **61**(1939), 384.

(5) Amerikan. Pat. Nr. 1628190 (1926).

(6) F. Fischer und K. Meyer, *Ber.*, **67**(1934), 253.

(7) T. Tsuneoka, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **37**(1934), 1608.

von Fischer u.a. Der Verfasser⁽⁸⁾ teilte früher mit, dass Molybdän und Wolfram eine erhebliche Promotorwirkung auf den Nickel-Fällungskontakt aufweisen und führte hier die Versuche durch, um klarzumachen die Einflüsse dieser Metalle auf den Legierungsskeletten.

Versuchsmethode. I. Bereitung der Legierungsskelette. Über die Herstellung der Legierung und die Bereitung der Skelette sind verschiedene Methoden⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾ mitgeteilt worden, und zwar ohne wesentliche Verschiedenheit. Bei vorliegender Arbeit wurde folgende Methode aufgenommen.

(1) *Herstellung der Legierung.* 25 g Aluminium wurden mit Hilfe eines Tiegelofens in einer Schamotte-Röhre geschmolzen. Nach Erreichen einer Temperatur von 1200 bis 1300°C wurden 25 g Nickel in kleinen Menge allmählich zugesetzt. Das Mischen wurde mit einem Stab aus Tonerde durchgeführt, um eine homogene Legierung zu erhalten. Bei Verwendung von Silicium an Stelle von Aluminium wurden 15 g Nickel geschmolzen und dazu 30 g Silicium unter Mischen mit einem Stab aus Quarz zugesetzt. Wenn man das dritte Element wie Molybdän zusetzte, wurde die ternäre Legierung durch den Zusatz der berechneten Menge jeden Metalls hergestellt. Weiter wurde Bariumchlorid als Schmelzsatz verwendet, um eine Oxydation zu verhüten.

(2) *Herauslösen von Aluminium oder Silicium.* Zum Herauslösen des Aluminiums aus der Legierung wird die Legierung zerstampft, durch ein Sieb von 60 Mesh gesiebt und 20%-ige Natronlauge im Kolben in kleinen Mengen allmählich zugesetzt, wobei der Kolben infolge der erheblichen Wärmeentwicklung in Wasser oder Eis abgekühlt werden muss. Wenn der Zusatz der gesamten Legierung in etwa einer Stunde zu Ende kommt, wird der Kolben stehen gelassen und erst dann mit Hilfe eines Rückflusskühlers 24 Stunden lang gekocht, nachdem die Wasserstoffentwicklung zum Stillstand gebracht worden ist. Die Reaktion von Aluminium auf die Natronlauge geschieht in folgender Beziehung: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{ONa}) + 3\text{H}_2$. Beim Herauslösen des Siliciums aus der Legierung wird die Pulverlegierung, welche durch ein Sieb von 60 Mesh gesiebt wurde, in gleicher Weise zur 20%-igen Natronlauge zugesetzt. Die Reaktion des Siliciums auf die Natronlauge folgt der nachstehenden Beziehung: $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$. Da diese Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam vor sich geht, wird das Kochen 24 Stunden lang mit Hilfe eines Rückflusskühlers durchgeführt, um zur genügenden Reaktion zu führen. Auf diese Weise bleiben 10 bis 20% Aluminium oder Silicium zurück, welche noch nicht herausgelöst wurden.

(3) *Entnahme von Alkali.* Die Pulverlegierung, bei der das Herauslösen von Aluminium oder Silicium beendet ist, wird mehrmals nach der Dekantierung gewaschen und dann in die Soxhlet-Apparate gebracht. Darin werden die Restalkalien mit Äthylalkohol 24 Stunden lang abgeschieden. Nach der Beendigung der Abscheidung werden die Legierungsskelette

(8) S. Tanida, dieses Bulletin, **18**(1943), 30.

(9) L. W. Covert, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**(1932), 4116.

(10) T. Tsuneoka und Y. Murata, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **38**(1935), 493; 499.

(11) J. Yasumura und I. Totani, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **44**(1941), 43C.

(12) J. Yasumura, *ibid.*, **45**(1942), 60C.

(13) J. Yasumura und T. Kubomatsu, *ibid.*, **46**(1943), 132C.

mehrmals nach der Dekantierung ausgewaschen.

(4) *Aufbewahrung und Wiegen der Legierungsskeletten.* Da die so gewonnenen Legierungsskelette leicht oxydieren, werden sie in Äthylalkohol aufbewahrt. Wenn man sie in Äthylalkohol aufbewahrt, wird ihre Aktivität nach einer gewissen Mitteilung erheblich schwächer⁽¹³⁾. Immerhin ist zu vermeiden, Katalysatoren, welche nach der Herstellung lange Zeit aufbewahrt wurden, in ihrer Aktivität zu vergleichen. Bei diesen Legierungsskeletten, die leicht der Oxydierung unterworfen sind, ist besondere Aufmerksamkeit beim Wiegen nötig. Bei vorliegender Arbeit wurden diese Legierungsskelette im Glasbehälter mit einseitiger Einströmung von Wasserstoff getrocknet, rasch in das Wasser der vorher gewogenen Wägeflasche gebracht und gewogen. Auch auf diese Weise wurde die Oxydation nicht verhütet. Wie im Analysenergebnis gezeigt, beträgt die Summe des Analysenwertes jedes Katalysators ungefähr 90 bis 97% und der Fehlbetrag 10 bis 3%. Dieser Fehlbetrag ist zu gross, um als Analysenfehler zu gelten. Deshalb ist er auf die teilweise Oxydation der Probe beim Wiegen zurückzuführen. Dasselbe bemerkte auch Tsuneoka⁽¹⁴⁾.

II. Vergleich der hydrierenden Fähigkeiten der Legierungsskelette. Es wurde die Wasserstoffabsorptionsmenge des Nitrobenzols oder des Azetons bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck bestimmt, um die hydrierende Fähigkeit jedes Katalysators zu vergleichen. Dazu werden 2 ccm Nitrobenzol oder Azeton in den Schüttelapparat gebracht, 10 ccm Äthylalkohol eingegossen, 0.5 g Legierungsskelette als Nickel zugesetzt und die Wasserstoffabsorptionsmenge im Verlaufe der Zeit bei Zimmertemperatur mit der Gasbürette, die an dem Apparat angebracht ist, abgelesen. Die Schüttelzahl war 130/min.

III. Zusammensetzung des Rohmetalls der Legierung. Der Analysenwert des Rohmetalls der Legierung ist folgender.

Tafel 1.

Rohmetall	Zusammensetzung (%)						
	Ni	Al	Fe	Si	Cu	Ca	Mg
Nickel	98.69	—	0.81	—	Spur	—	—
Aluminium	—	99.70	0.12	0.18	—	—	—
Silicium	—	0.08	0.47	99.16	—	0.06	Spur

Der Analysenwert jedes Zusatzmetalls ist folgender.

Tafel 2.

Metall	Zusammensetzung (%)							
	C	Si	Fe	Mo	W	Mn	P	Co
Molybdän	0.19	0.05	0.18	98.70	—	—	—	—
Wolfram	0	—	0.10	—	99.50	0	—	—
Eisen	—	Spur	99.50	—	—	0	0.01	0.04

(14) T. Tsuneoka und R. Kuroda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **40**(1937), 955.

Versuchsergebnisse.

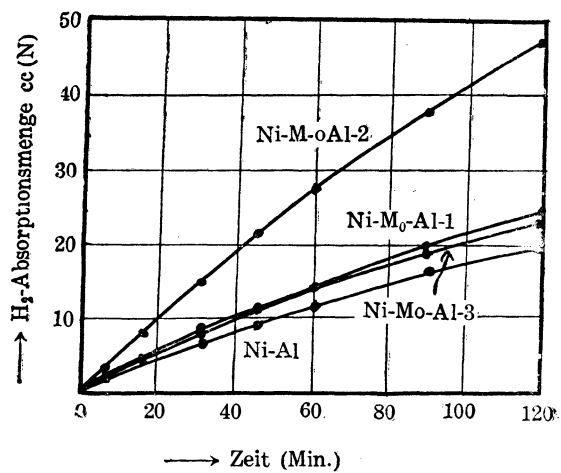


Abb. 1. Nitrobenzol.

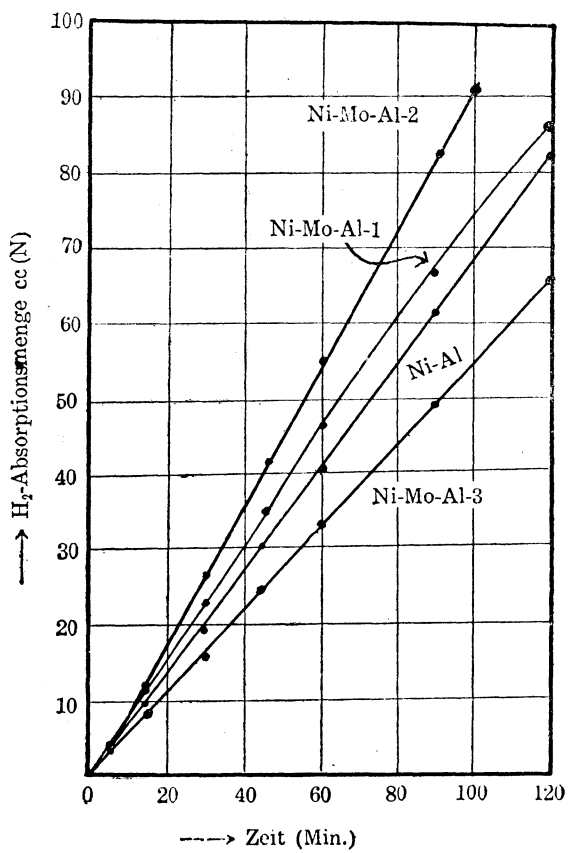


Abb. 2. Azeton.

(1) Ni-Mo-Al-Legierungsskelette.

Analysenwert.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	Mo	Al
Ni-Al	84.5	—	12.8
Ni-Mo-Al-1	72.3	6.8	17.0
Ni-Mo-Al-2	66.3	13.2	17.7
Ni-Mo-Al-3	54.5	19.5	21.0

Es bedeuten; Ni-Mo-Al-1, Ni-Mo-Al-2 und Ni-Mo-Al-3=Zusatz von 5, 15 und 25 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

Die Nickel-Aluminium-Legierungsskelette, zu denen molybdänsaures Ammonium nachträglich zugesetzt wurde, sind in ihrer Aktivität sehr klein.

(2) Ni-W-Al-Legierungsskelette.

Analysenwert.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	W	Al
Ni-W-Al-1	71.4	3.8	15.2
Ni-W-Al-2	66.1	6.3	19.3
Ni-W-Al-3	46.2	17.5	27.9

Es bedeuten: Ni-W-Al-1, Ni-W-Al-2 und Ni-W-Al-3=Zusatz von 3, 5 und 15 Atome Wolfram zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

(3) Ni-Fe-Al-Legierungsskelette.

Zuletzt wurde der Einfluss von Eisen untersucht. Dies führte zum Ergebnis, dass Eisen die hydrierende Fähigkeit herabsetzt.

Analysenwert.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	Fe	Al
Ni-Fe-Al-1	73.0	7.2	15.2
Ni-Fe-Al-2	70.2	14.2	12.8

Es bedeuten: Ni-Fe-Al-1 und Ni-Fe-Al-2=Zusatz von 10 und 20 Atome Eisen zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

(4) Ni-Mo-Si-Legierungsskelette.

Analysenwert.

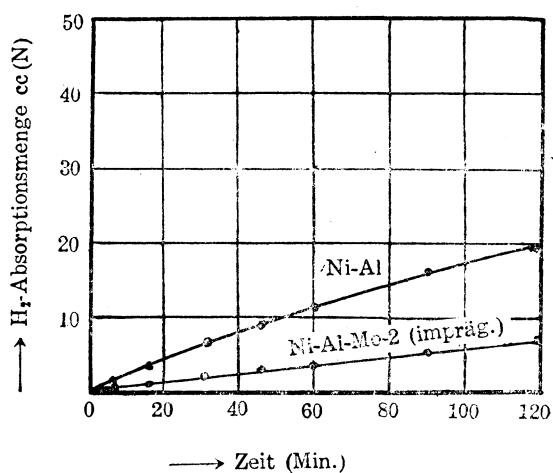


Abb. 3. Nitrobenzol.

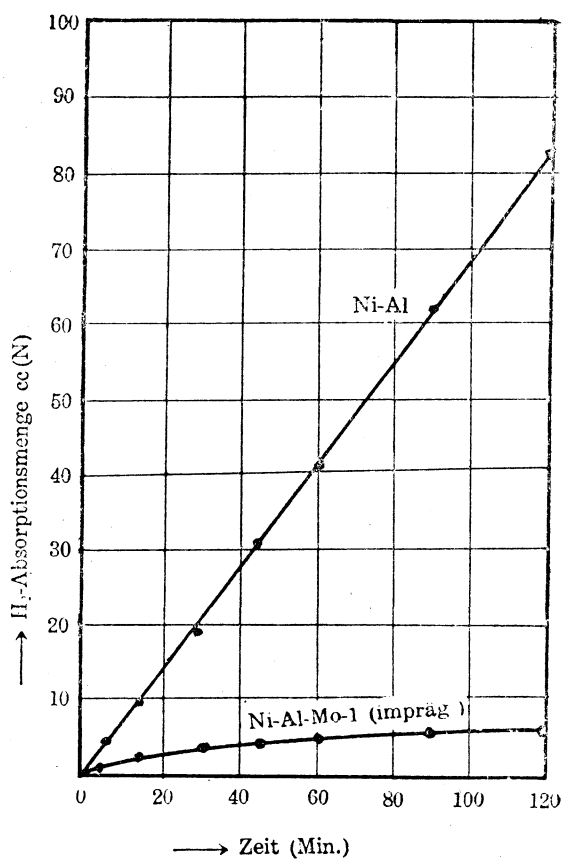


Abb. 4. Azeton.

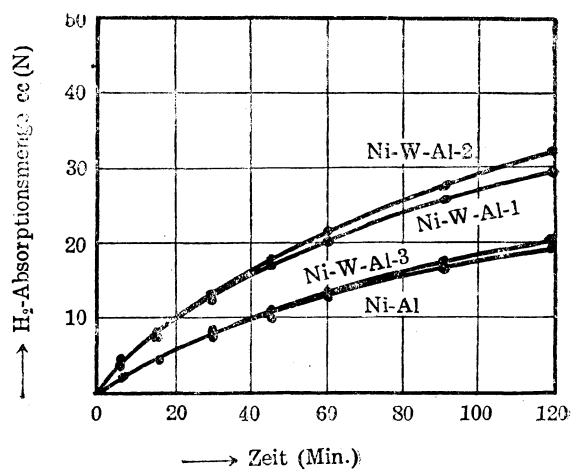


Abb. 5. Nitrobenzol.

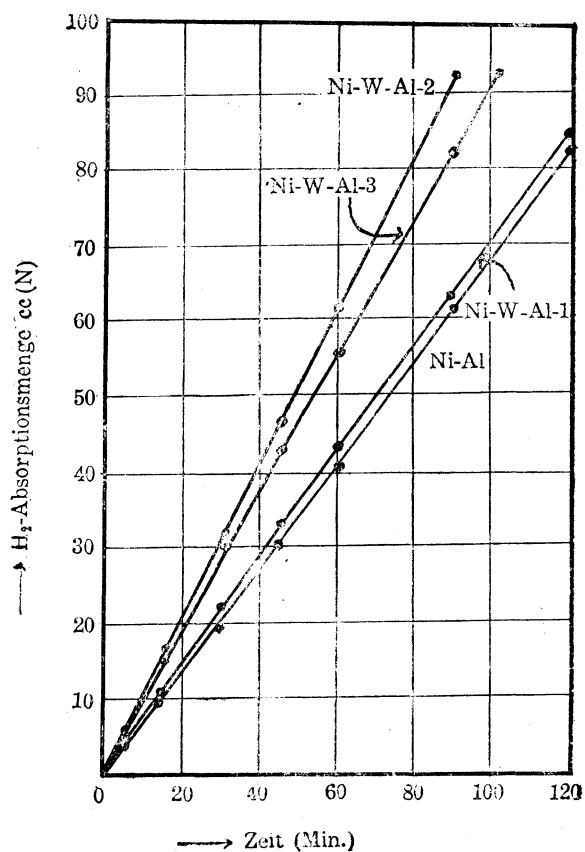


Abb. 6. Azeton.

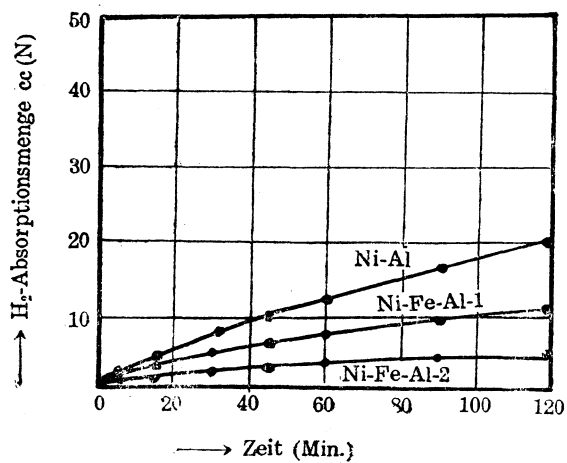


Abb. 7. Nitrobenzol.

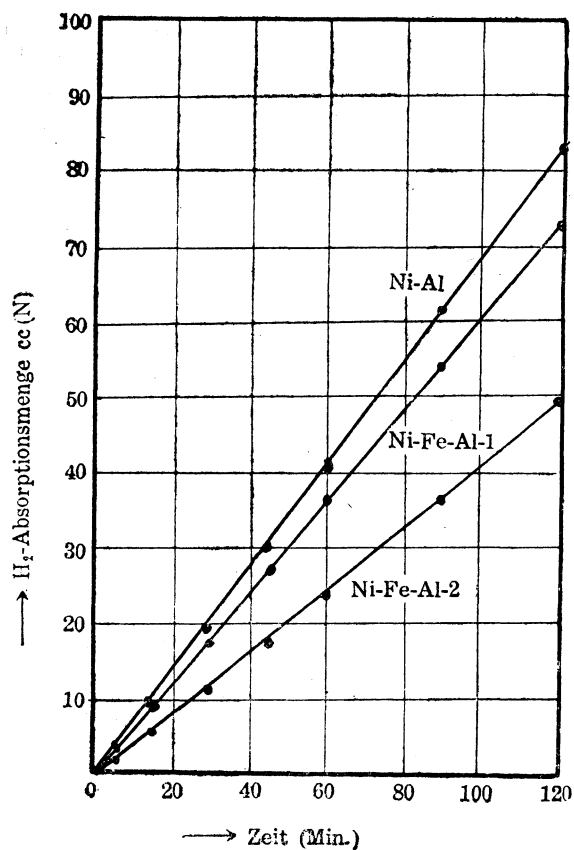


Abb. 8. Azeton.

Katalysator	Zusammensetzung (%)		
	Ni	Mo	Si
Ni-Si	81.0	—	9.6
Ni-Mo-Si-1	78.0	6.9	9.6
Ni-Mo-Si-2	67.5	13.0	14.2
Ni-Mo-Si-3	60.3	18.8	17.5

Es bedeuten: Ni-Mo-Si-1, Ni-Mo-Si-2 und Ni-Mo-Si-3 = Zusatz von 5, 15 und 25 Atome Molybdän zu je 100 Atomen Nickel.

Wasserstoffabsorptionsmenge.

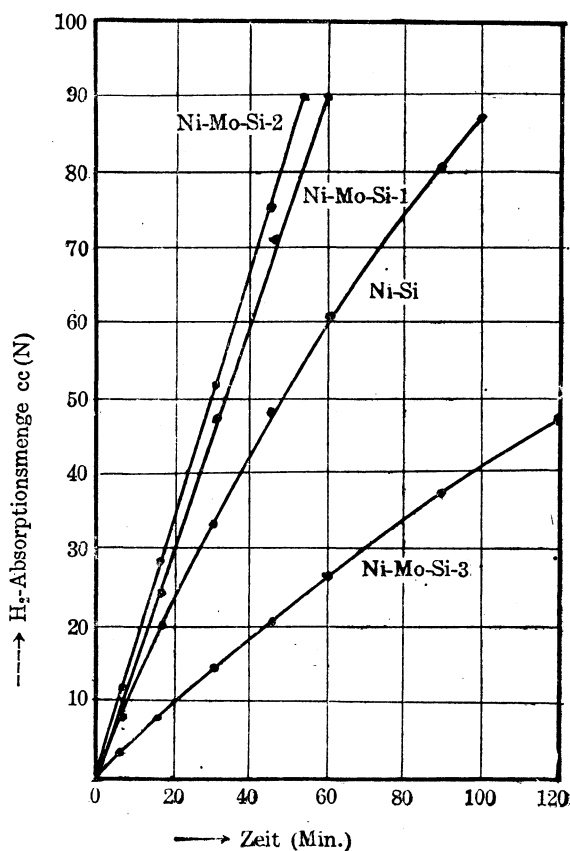


Abb. 9. Nitrobenzol.

Diskussion über die Versuchsergebnisse. Es wurde bereits im ersten Bericht⁽¹⁵⁾ mitgeteilt, dass Molybdän und Wolfram als Fällungskontakt einen erfolgreichen Promotor auf den Nickelkatalysator bedeuten. Durch die vorliegende Arbeit wurde bestätigt, dass diese Metalle ebenfalls eine erhebliche Promotorwirkung auf die Legierungsskelette aufweisen. Hier

(15) S. Tanida, dieses Bulletin, loc. cit.

ist es von Interesse, dass die Einflüsse der Zusatzmenge des Molybdäns oder Wolframs zum Nickel auf die hydrierende Fähigkeit des Katalysators bei dem Fällungskontakt und den Legierungsskeletten in vollständigen Parallelbeziehungen stehen.

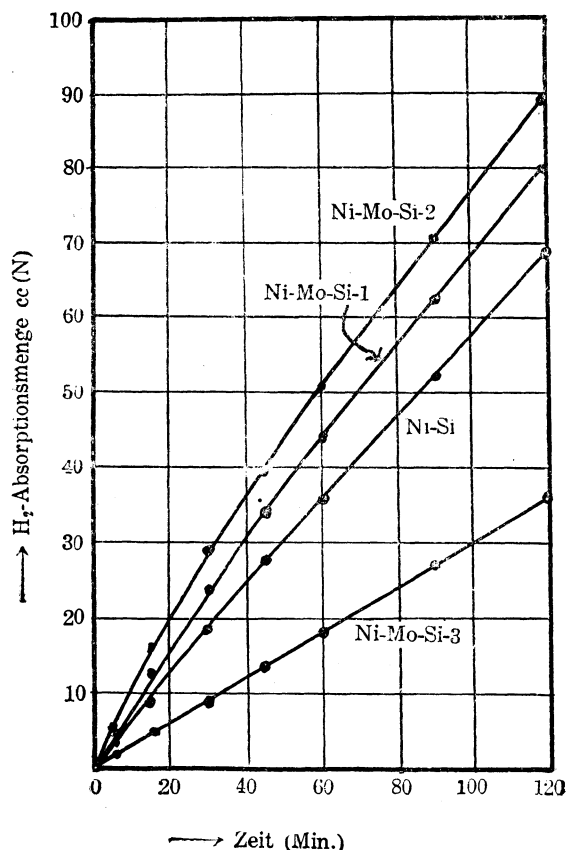


Abb. 10. Azeton.

Beim Fällungskontakt ist der Fall vorhanden, dass diese Metalle wie Molybdän sich, wie der Verfasser im zweiten Bericht⁽¹⁶⁾ mitgeteilt hat, an dem Kristallaufbau von Nickel beteiligen, und dass sie wie bei Wolfram scheinbar keinen erheblichen Einfluss auf den Kristallaufbau von Nickel ausüben. Im ersten Falle kann auch vermutet werden, dass das Wesen der Promotorwirkung des Molybdäns wirklich in keiner Beziehung zu diesen Erscheinungen steht, sondern in der Verhütung des Wachstums, der Vollendung, der Zusammenballung und des Sinterns vom Nickelkristallen liegt. Es besteht die Ansicht, dass das Wesen der Promotorwirkung von Molybdän hauptsächlich dem der Dispersionswirkung, d.h. Kontakt-trägerwirkung von Kieselguhr usw. gleich ist. Dagegen wäre es bei den Legierungsskeletten ungerechtfertigt, die Wirkung dieser Metalle auf

(16) S. Tanida, dieses Bulletin, 18(1943), 36.

Nickel als die Dispersionswirkung des blossen Nickelkristalls gelten zu lassen. Es ist natürlich anzunehmen, dass diese Metalle in gleicher Form von Einfluss auf das Kristallgitter des Nickels sind. In anderen Worten ist zu vermuten, dass diese Metalle durch ihren Zusatz zu Nickel eine Gitterdeformation hervorrufen und die Bildung der aktiven Stelle fördern. Über die Beziehung zwischen der katalytischen Wirksamkeit des Katalysators und dem Kristallaufbau liegen Untersuchungen bereits vor, bei denen Taylor⁽¹⁷⁾ die aktive Zentrale des Katalysators als das Atom, Schwab⁽¹⁸⁾ als die Grenzlinie der Endfläche des Katalysators und Smekal⁽¹⁹⁾ als den Baufehler des Kristalls gelten lassen. Danach ist die Aktivität um so grösser, je unvollständiger das Kristallgitter ist. Nach Audibert und Raineau⁽²⁰⁾ tritt die Aktivität dann in Erscheinung, wenn der Kristallaufbau eine lokale Unregelmässigkeit erfährt. Eckells⁽²¹⁾ behauptet, dass die Veränderung der Gitterstruktur der Hauptfaktor der katalytischen Aktivität ist und leicht durch Zusatz anderer Stoffe entsteht. Nach Fischer⁽²²⁾ sind die Atome von Nickel und Kobalt bei der Abscheidung des Siliciums aus der Nickel-Kobalt-Silicium-Legierung abweichend vom normalen Zustand getrennt vorhanden und einzelne Atome werden durch die benachbarten nur teilweise gesättigt, d.h. die grosse Aktivität wird darum ausgewiesen, weil das Raumgitter, welches im ungesättigten Zustand liegt, entsteht. Über das Wesen der aktiven Stelle sind noch weitere Forschungen nötig. Der Verfasser glaubt, dass die von ihm gewonnenen Versuchsergebnisse einen Beitrag zur Forschung in dieser Richtung darstellen.

Den Fachleuten im metallurgischen Laboratorium unseres Instituts möchte der Verfasser seinen Dank dafür aussprechen, dass sie die Arbeit durch Herstellung der Legierung ermöglicht haben. Herrn Dr.-Ing. M. Akita, dem Direktor unseres Instituts, sei an dieser Stelle für die Unterstützung und den Ansporn, sowie die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Arbeit bestens gedankt.

*Laboratorium der Shôwa-Stahlwerke A.G. Anzan,
Abteilung für Physik und organische Chemie.*

(17) H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **30**(1926), 145.

(18) G.-M. Schwab, *Z. physik. Chem.*, (B) **1**(1929), 385.

(19) A. Smekal, *Z. Elektrochem.*, **35**(1929), 567.

(20) E. Audibert und A. Raineau, *Compt. rend.*, **197**(1933), 596.

(21) J. Eckell, *Z. Elektrochem.*, **39**(1933), 855; 433.

(22) F. Fischer und K. Meyer, *Ber.*, **67**(1934), 253.

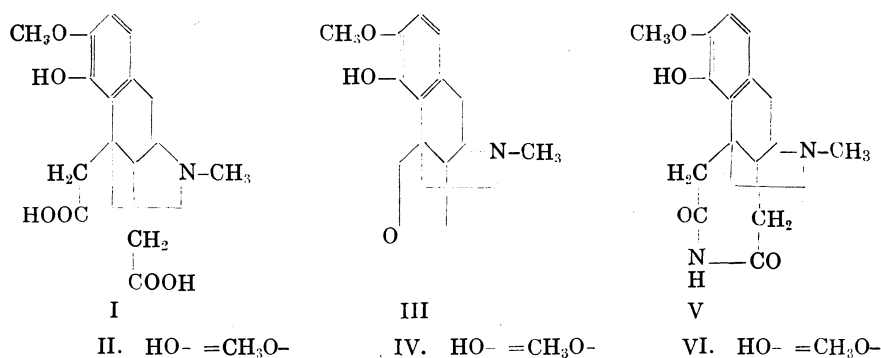
Darstellung von Methyl-dihydro-sinomenilon aus Methyl-sinomeninsäure⁽¹⁾.

Von Kakuji GOTO und Kimiyo MICHII.

(Eingegangen am 18. Juli 1944.)

In der Hoffnung Methylsinomeninsäure⁽²⁾ ins Imid überzuführen, haben wir diese Säure mit Essigsäureanhydrid gekocht, den vom Dehydrierungsmittel befreiten Rückstand mit Ammoniak erhitzt und dann unter vermindertem Druck zu sublimieren versucht. Aber in dieser Reaktion, haben wir, ganz unerwartet, Methyl-dihydrosinomenilon erhalten. Dass zu dieser Substanz wirklich die Konstitution (IV) zukommt, wurde durch die Darstellung von derselben aus Dihydro-sinomenilon⁽³⁾ mittelst Diazomethan bestätigt. Es ist sicher daher dass das gebildete Anhydrid, das Siebenring, die Blancsche Umwandlung erleidet haben musste.

Sinomeninsäure (I) verhält sich aber ganz verschieden. Selbst bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, scheint sie nur in ihres Anhydrid zu übergehen, weil der Rückstand von Essigsäureanhydrid, beim Behandeln mit Wasser, nur Sinomeninsäure gibt.



Methylsinomeninsäure (II) wird durch Thionylchlorid, nicht in ihres Dichlorid oder Anhydrid, wohl aber ins Dichlorid oder Anhydrid von Sinomeninsäure umwandelt. Das Reaktionsprodukt lieferte, beim Behandeln mit Ammoniak, ein Säureimid, dessen Konstitution, nach Analyse, dem Imid von Sinomeninsäure entspricht. Das 4-ständige Methoxyl scheint also leichter als das 3-ständige abspaltbar zu sein. Diese Methyl-Abspaltung wird aber vermieden, wenn man Methylsinomeninsäure im Vor-

(1) LVIII. Mitteilung über Sinomenin.

(2) K. Goto, K. Takubo und S. Mitsui, *Ann.* **494**(1932), 1.

(3) K. Goto und K. Takubo, *Ann.* **499**(1932), 289.

handensein von Marmorpulver mit Thionylchlorid behandelt, und man kann darüber das Methyl-sinomeninsäure-imid, in der oben erwähnten Weise, darstellen.

Sinomeninsäure-imid (V) wurde, indessen, bisher nicht direkt aus Sinomeninsäure dargestellt.

Elementäranalysen an C und H wurden im Institute for Physical and Chemical Research ausgeführt, dafür möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

Versuche.

(Bearbeitet von K. Michi)

Methyl-dihydro-sinomenilon (IV). 2 g Methylsinomeninsäure (II) und 15 ccm Essigsäureanhydrid wurden bei 100–120° drei Viertelstunden gekocht. Das Essigsäureanhydrid wurde bei 100–110° i.V. abdestilliert und der Rückstand noch weitere $1\frac{1}{3}$ Stunden bei derselben Temperatur erhitzt. Er wurde in Chloroform aufgenommen und der Chloroform abgedampft, nach 3-maligem Waschen mit Wasser. Der Rückstand wurde als Chlorhydrat aus Aceton kristallisiert und aus Methanolaceton umgelöst. Schmp. 140–152°, Tafeln. Ausbeute 0.7 g. Freie Base kristallisiert aus Methanol. Schmp. 99–104°. Gefunden: C, 71.96; H, 7.54; N, 4.76; CH_3O –20.47. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$ (301): C, 71.80; H, 7.64; N, 4.65; CH_3O –20.60%. Spec. Drehung: Subst.=0.0518 g; CHCl_3 =10 ccm; 1 dm–Rohr; α =+1,087°; $[\alpha]_{\text{D}}^{26}$ =+209.84°.

Jodmethylat. Tafeln. Schmp. 240–242° aus Methanol. Gefunden: J=28.68. Berechnet für $\text{B}\cdot\text{JCH}_3$ (443): 28.67%.

Oximchlorhydrat. Dargestellt wie üblich. Schmp. 283–286°. Gefunden: N, 7.65. Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{HCl}$: N, 7.94%.

Dasselbe Methyl-dihydrosinomenilon wurde durch Methylierung von Dihydrosinomenilon mit Diazomethan in ätherischer Lösung dargestellt. Schmp. von Chlorhydrat 140–147° (auch die Mischprobe). Das Jodmethylat schmilzt bei 238–240° (auch die Mischprobe).

Methyl-sinomeninsäure-imid (VI). 2 g Methylsinomeninsäure wurden in 10 ccm Chloroform fein verteilt und unter Zusatz von 2 g Marmorpulver und Wasserkühlung mit 2.8 g Thionylchlorid behandelt. Nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur, wurden der Chloroform und überschüssiges Thionylchlorid i.V. abdestilliert, der Rückstand wieder in Chloroform aufgenommen und in 40 ccm Ammoniak ($d=0.8$; +1.5 g NaOH) gegossen. Nach einem Tage, wurden der Chloroform und Ammoniak i.V. abdestilliert, der Rückstand neutralisiert mit Essigsäure und wieder zum Trocknen abgedampft. Das Imid wurde dann aus dem Rückstand mit Alkohol extrahiert, und einmal mit Aceton, noch zweimal mit Äthanol umgelöst. Nadeln. Schmp. 239–241°. Ausbeute 0.3 g. L. l. in CCl_3H Schwerl. in Aceton und Benzol. Keine Diazoreaktion. Gefunden: C, 65.76; H, 6.83; N, 8.16; CH_3O –, 18.02. Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ (344): C, 66.28; H, 6.97; N, 8.17; CH_3O –, 18.02%. Spec. Drehung: Subst.=0.0498 g; CH_3OH =10 ccm; 1 dm–Rohr; α =–0.272°; $[\alpha]_{\text{D}}^{31}$ =–54.62°.

Sinomeninsäure-imid (V).⁽⁴⁾ 3.3 g Methylsinomeninsäure wurden mit 4.5 g Thionylchlorid übergossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachherige Behandlung wie bei Methylsinomeninsäure-imid. Tafeln aus Methanol. Ausbeute ca. 1.6 g. Schmp. 130–142° (Zers). Schwl. in Wasser und Äthanol. Diazoreaktion bis 2,000,000 facher Verdünnung. FeCl₃-Reaktion negativ. Gefunden: C, 64.92; H, 6.57; N, 8.83; CH₃O-, 9.32. Berechnet für C₁₈H₂₂O₄N₂ (330): C, 65.45; H, 6.6; N, 8.5; CH₃O- 9.39%. Spec. Drehung: Subst.=0.0490 g; CH₃OH=10 ccm; 1 dm-Rohr; α =+0.437°; $[\alpha]_D^{26}$ =+89.18°.

Sinomeninsäure (I). 2 g Methylsinomeninsäure⁽⁵⁾ wurden wie oben mit Thionylchlorid behandelt. Da das Reaktionsprodukt nicht kristallisierend war, wurde es ohne weiteres hydrolysiert und die entstandene Säure (ca. 1 g) wurde in Ammoniakalischem Methanol gelöst und mit Essigsäure gefällt. Viereckige Tafeln. Schmp. 286–292° (Zers.) (Auch die Mischprobe mit Sinomeninsäure). Gefunden: CH₃O-, 9.22. Berechnet für C₁₈H₂₁O₅N (331): 9.36%.

Kitasato Institut, Tokyo.

(4) Dieser Substanz mag eine isomerische Konstitution, ein Laktam-amid,
$$\text{R} \begin{cases} \text{—O—CO} \\ \text{—CH}_2 \\ \text{—CH}_2\text{—CO—NH}_2 \end{cases}$$
 zukommen, besonders in Angesicht der Tatsache dass sie nach rechts dreht. Aber wir können z.Z. nicht darüber entscheiden. Methylsinomeninsäure-imid dreht nach links (s.o.).

(5) Methoxyl-gehalt kontrolliert. Gefunden: 16.73. Berechnet für C₁₉H₂₅O₆N: 17.08%.

A View on the Formation of Heteroboric Acid.

By Yojiro TSUZUKI and Iso HAYAKAWA.

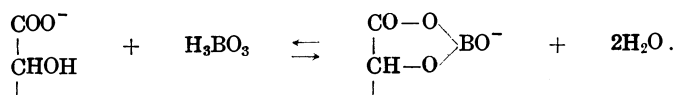
(Received August 8, 1944.)

Introduction. It has been shown in previous papers that the so-called heteroboric acid can be favourably formed only when one of the reactants is in ionic state.⁽¹⁾⁽²⁾ Thus free boric acid combines only to a small extent with non-dissociable polyoxy compounds such as mannitol⁽³⁾ and glucose.⁽⁴⁾ Hence it is conceivable that boric acid combines only slightly with tartaric esters, but much more freely with tartaric acid and its salts.⁽²⁾⁽⁵⁾ The authors have undertaken this investigation for the purpose of gaining another evidence for this theory, by dealing with *d*-gluconic and *d*-saccharic acids, whose chemical structures are analogous to that of tartaric acid.

By forming heteroboric acids, polyoxy compounds suffer a great change in chemical constitution, and hence their optical rotation varies to a considerable extent. From this rotational variation we can safely infer that there takes place a certain complex formation, as in the case of tartaric acid.

Comparisons will be made in the following between oxyacids and their esters in the behaviour towards complex formation with boric acid.

The salts of oxy-acids. When free boric acid is added to the salt of gluconic acid, a great increase is observed in its rotation.⁽²⁾ This is undoubtedly due to the formation of a complex compound, the COO^- group of gluconate reacting with boric acid, as shown in the following scheme.



Since a similar complex formation is to be expected, the authors have performed analogous experiments with potassium saccharate, the results being shown in Fig. 1.

As may be seen from Fig. 1 the molecular rotation $[\text{M}]_D$ is increased with the increase of the borate concentration and with the decrease of the saccharate concentration. This fact is comprehensible, for there increases the concentration of the complex, whose rotation is very large. It is also seen from Fig. 1 that borax has a remarkable effect. This fact

(1) Y. Tsuzuki and Y. Kimura, this Bulletin, **15**(1940), 27; E. Darmais, *J. chim. phys.*, **27**(1930), 179.

(2) Y. Tsuzuki, this Bulletin, **16**(1941), 23.

(3) J. M. Braham, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**(1919), 170; F. B. Marti, *Bull. soc. chim. Belg.*, **39**(1930), 590.

(4) E. Darmais and Peyroux, *Compt. rend.*, **193**(1931), 1182.

(5) E. Darmais: *J. chim. phys.*, **23**(1926), 649.

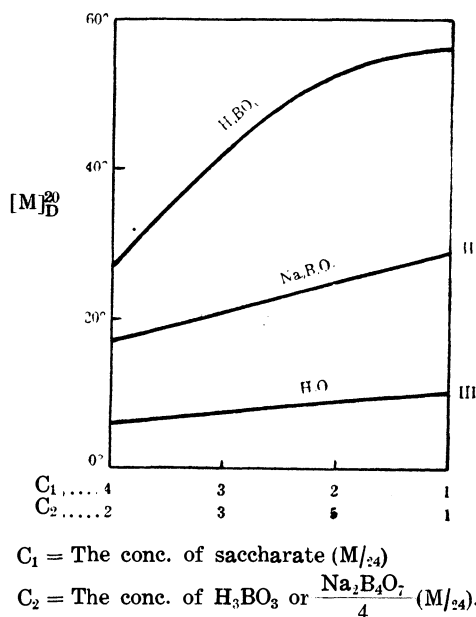
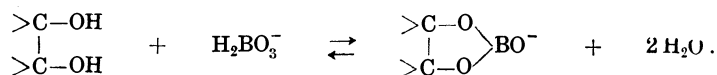


Fig. 1. The effects of boric acid and borax on the rotation of potassium saccharate.

can be explained thus: $H_2BO_3^-$, a part of borax, combines with the diol forming a boro-diol as shown in the following scheme:



But the optical rotation of the boro-diol is not necessarily large, since this complex is different in type from the heteroboric acid produced from ionic oxy-acids.

For comparison's sake we have measured also the rotation of the saccharate in aqueous solutions. (Fig. 1, III). As may be seen from Fig. 1 the optical rotation increases slightly with the decrease of the optically active body, but the effect is far smaller as compared with the case of boric acid and borax.

The esters of oxy-acids. It is expected with the esters of oxy-acids that the effect of free boric acid is not conspicuous, as observed in the case of tartaric esters, and that borate ion exercises a great influence on the optical rotation. The results of our experiments are shown in Fig. 2 and 3. The esters to be investigated are both molecular compounds with calcium chloride. Esters free from this salt can be obtained in pure state only with difficulty, and moreover they are liable to hydrolysis, so that they must rather be regarded as unsuitable materials for the present investigation.

The results show, as may be expected, that the effect of boric acid on the rotation of the esters is remarkably small as compared with that

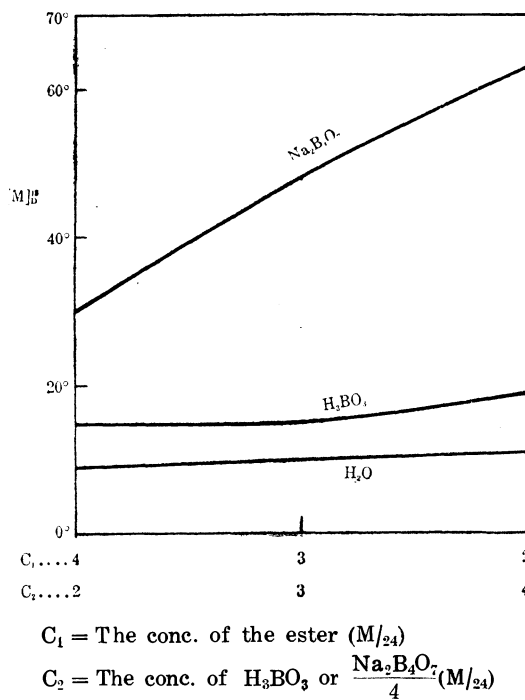


Fig. 2. The effects of boric acid and borax on the rotation ethyl *d*-gluconate $C_8H_{16}O_7 \cdot 1/2 CaCl_2$.

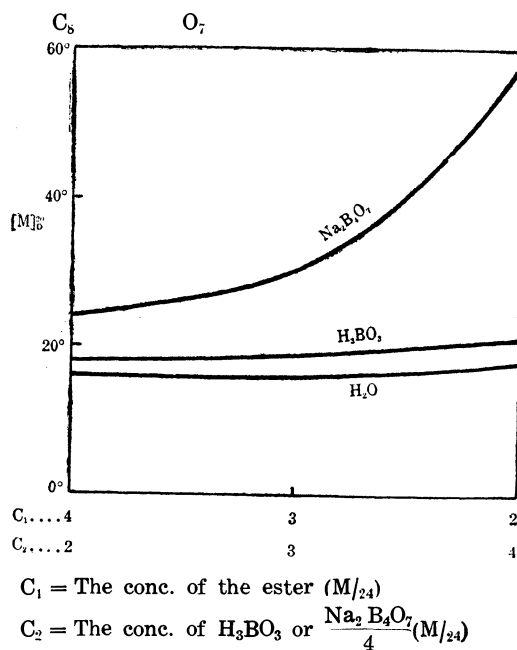
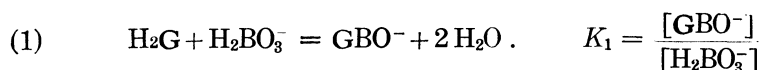


Fig. 3. The effects of boric acid and borax on the rotation of ethyl *d*-saccharate $C_{10}H_{18}O_8 \cdot 1/2 CaCl_2$.

of borax. It is probably due to the difference of the natures of the medium that the rotation of the esters in aqueous boric acid is somewhat larger than in aqueous solution, but not to the formation of heteroboric acids. If it is due to the complex formation, its effect would be more remarkable than seen from Fig. 2 and 3, and would not be parallel to that of water.

The discussion of the results. From the above considerations we are led to the conclusion that only borate ion forms heteroboric acids, combining with non-dissociable polyvalent alcohols. This fact can be explained as follows: in the first place, let us proceed to analyze the dissociation of boric acid in the presence of polyvalent alcohols. The reaction of polyvalent alcohols with borate ion can be expressed in Equation (1), the polyvalent alcohol being represented by the symbol H_2G . The reaction with free boric acid is expressed by the Equation (2). If we apply the law of mass action to these equilibria, the following relations will be obtained. For simplicity we assume that the polyvalent alcohol is present in large excess, and its concentration is constant. The concentration of water must also be considered as non-variant. In addition to these we must take into consideration the dissociation of heteroboric and boric acids, the equations being shown in the following manners:



The observed dissociation constant K_a of boric acid in the presence of a polyalcohol is expressed as follows:

$$K_a = \frac{[H^+]\{[H_2BO_3^-] + [GBO^-]\}}{[H_3BO_3] + [GBOH]}.$$

Hence
$$K = K_a \frac{1 + K_2}{1 + K_1}.$$

Now, the dissociation constant of boric acid is as small as 6×10^{-10} , while the dissociation constant of heteroboric acid formed by combining with polyvalent alcohols is far greater, the magnitude of which is comparable to those of organic acids. Thus in mannitolboric acid K is as large as $6.3 \sim 8.4 \times 10^{-6}$.⁽⁶⁾

(6) W. D. Treadwell and L. Weiss, *Helv. Chim. Acta*, **3**(1920), 440.

Hence it follows $K_a \gg K$.

Consequently $K_1 \gg K_2$.

This conclusion signifies that borate ion plays an exceedingly important rôle than free boric acid in the formation of heteroboric acid. It is possible that only borate ion enters into union, but on the contrary undissociated boric acid can not combine with non-dissociable polyoxy organic compounds.

Summary.

By observing the effect of boric acid and borax on the optical rotation of gluconates and saccharates, the authors have demonstrated that heteroboric acid can be favourably formed only when one of the reactants is in ionic state. A rational explanation for this conclusion is also presented.

The authors wish to thank the Hattori Hokokai for a grant.

The First Higher School, Tokyo.

Die Kinetik der Umlagerung der Cis-trans-Isomeren im Gaszustand (vierte Mitteilung). Die Umlagerung von Maleinsäuredimethylester unter Einwirkung von Jod.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

(Eingegangen am 2. August 1944.)

Im Anschluss an die vorhergehenden Mitteilungen⁽¹⁾ über die Kinetik der Umlagerung der Cis-trans Isomeren von Äthylenverbindungen im Gaszustand unter Einwirkung von Fremdstoffen, insbesondere paramagnetischen Stoffen, wird im folgenden eine Untersuchung über die Kinetik der Umlagerungsreaktion: Maleinsäuredimethylester $\rightarrow$ Fumarsäuredimethylester mit Jod als Katalysator mitgeteilt.

In dieser Untersuchung hat man zuerst, um die Gleichgewichtslage der genannten Reaktion festzustellen, den Reaktionsverlauf bei Temperaturen von 260° bis 300°C auf lange Zeit (bis 15 Stunden) verfolgt. Die Reaktion verlief aber, auch beim Vorhandensein von einem wirksamen Katalysator wie Jod, so langsam, dass man nicht immer die Gleichgewichtslage endgültig bestimmen konnte. Bei noch höheren Temperaturen würde das Gleichgewicht aller Wahrscheinlichkeit nach noch schneller erreicht werden, es würde jedoch dabei sicherlich nach eini en Stunden die thermische Zersetzung der Reaktionsteilnehmer hervortreten. Die Reaktion: Fumarsäuredimethylester $\rightarrow$ Maleinsäuredimethylester wurde auch untersucht, diese Reaktion verlief aber noch langsamer als die Gegenreaktion.

Die hierzu verwendete Methode der kinetischen Untersuchung ist dieselbe, die in meinen vorhergehenden Arbeiten⁽¹⁾ beschrieben worden ist. Das Reaktionsgefäß von Terexglas betrug etwa 800 ccm Inhalt. Man tat 1 g von dem Reaktionsmaterial mit 2.5 mm Jod zusammen in eine Ampoule und dann verdampfte es in das Reaktionsgefäß, sodass man den Gesamtdruck der Reaktionsteilnehmer bei den Versuchstemperaturen ungefähr konstant und zwar gleich 100–125 mmHg halten konnte. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde das Reaktionsprodukt wieder in die Ampoule abkondensiert und dann in bezug auf die entstandene Transverbindung durch Bestimmung der Kristallizationstemperatur analysiert.

Tabelle 1 a, b zeigt die Ergebnisse über den Versuch der Feststellung der Gleichgewichtslage.

Man sieht hieraus, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen innerhalb der Reaktionszeit beinahe endgültig das Gleichgewicht erreichte, und zwar bei etwa 70% -Transverbindung. Für die niederen Temperaturen sind die erhaltenen Daten zu eindeutiger Bestimmung des Gleichgewichts noch ungenügend, man erkennt jedoch eine allgemeine Neigung, dass sich die Gleichgewichtslage mit absteigender Temperatur nach der Seite von Transverbindung verschiebt. Die Fumarsäuredimethylester stellt also hier

(1) Z. Elektrochem. 45(1939), 72; 47(1941), 340; dieses Bulletin, 17(1942), 321.

eine stabilere Form dar, was mit dem, was wir von der Molekülstruktur wissen,⁽²⁾ im Einklang steht.

Tabelle 1a. Die Reaktion: Cis.→Trans.

	Reaktionszeit in Stunden						
	1	2	3	5	7	9	15
220°	—	—	58.0	64.0	65.9	—	—
240°	—	—	67.0	67.6	67.7	—	69.3
260°	66.7	68.3	—	68.7	69.3	—	71.4
280°	67.9	69.0	—	69.4	69.3	*	—
300°	67.9	69.1	—	70.0	*	—	—

Die Zahlen bedeuten die entstandene Transverbindung in %. * bedeutet dass dabei die thermische Zersetzung auftrat.

Tabelle 1b. Die Reaktion: Trans.→Cis.

	Reaktionszeit in Stunden			
	5	10	15	20
280°	95.0	—	—	82.0
300°	88.0	80.8	68.9	*

Die Zahlen bedeuten die noch unverändert bleibende Transverbindung in %. * bedeutet dass dabei die thermische Zersetzung auftrat.

Die Reaktion: Cis.→Trans. wurde dann im Temperaturbereich 160°–280°C kinetisch untersucht: die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Geschwindigkeitskonstante k wurde hier mittels der folgenden Beziehung:

$$k = \frac{K}{t(1+K)} \ln \left[\frac{100}{100 - (1 + 1/K)c} \right]$$

berechnet, worin K die Gleichgewichtskonstante ($K = \frac{[\text{Trans.}]}{[\text{Cis.}]}$), c die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (%-Transverbindung), und t die Reaktionszeit bedeutet. Es fehlten noch die genauen Angaben der Gleichgewichtskonstante, indessen wurde sie hier versuchsweise für jede Temperatur immer gleich $70/30=2.33$ gesetzt. In Klammern wurden die Mittelwerte von der Geschwindigkeitskonstante k angegeben.

Aus diesen Daten wurde die Aktivierungswärme der genannten Reaktion ermittelt, welche sich im Mittelwert gleich 26600 cal. ergab, während der Frequenzfaktor A in der Arrheniusschen Gleichung:

(2) H. A. Stuart, „Molekülstruktur“, Berlin (1934), S. 94.

Tabelle 2.

Temperatur (°C)	Zeit (Stunde)	c (%-Trans)	$k \cdot 10^6$ (Sek ⁻¹)
160	{ 1	2.6	7.35
	{ 2	3.7	5.28
	{ 3	4.0	3.48
			(5.4)
180	{ 1	5.4	15.6
	{ 2	10.4	15.6
	{ 3	13.0	13.3
			(14.8)
200	{ 1	18.5	60.2
	{ 2	30.9	56.6
	{ 3	37.0	48.8
			(55.2)
220	{ 1	36.6	144
	{ 2	45.2	101
	{ 3	52.4	90
			(111)
240	3	67.0	(553)
260	{ 1	66.7	1476
	{ 2	68.3	1387
			(1422)
280	{ 1	67.9	2360
	{ 2	69.0	1911
			(2135)

$$k = Ae^{-E/RT}$$

als gleich $1.2 \cdot 10^6$ ermittelt wurde. Man erhielt demnach folgende Gleichung:

$$k = 1.2 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{26600}{RT}\right).$$

Kistiakowsky⁽³⁾ erhielt für die thermische Umlagerungsreaktion des Maleinsäuredimethylesters im Bereich von Temperatur 270–380°C und von Druck 15–530 mmHg folgende Gleichung:

$$k = 1.3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{26500}{RT}\right).$$

Vergleicht man die beiden oben angegebenen Gleichungen miteinander, so stimmen die Aktivierungswärmen in beiden Fällen gut überein, während der Frequenzfaktor A bei der Reaktion im Vorhandensein von Jod etwa 1000 mal grösser als bei der Reaktion ohne Katalysator ist.

Nach den bisherigen experimentellen Angaben über die Cis-trans-Umlagerung der Äthylenverbindungen können die Reaktionen in zwei

(3) G. B. Kistiakowsky und M. Nelles, *Z. physik. Chem. Bodenstein Festband*, (1931), 369; *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), 2208.

Klassen eingeteilt werden: nämlich eine, bei der ein kleiner Frequenzfaktor und kleine Aktivierungswärme charakteristisch sind, und die andere, bei der die beiden Grössen normal gross sind. Nun stellt die hier untersuchte Umlagerungsreaktion ein typisches Beispiel der Reaktionen der ersten Klasse dar. Diese Reaktion, die nach Eyring und seinen Mitarbeitern⁽⁴⁾ als „non-adiabatisch“ bezeichnet werden soll, ist in ihrem Reaktionsmechanismus durch die Veränderung der Multiplizität des Elektronenzustandes (von Singulett zu Triplett) charakterisiert. Das Eyringsche Modell belehrt uns, dass die beiden *A*- und *E*-Werte in solcher Reaktion so klein sein können, wie das Experiment tatsächlich ergibt. Die von uns festgestellte Tatsache, dass solche non-adiabatische Reaktionen z. B. Maleinsäuredimethylester $\rightarrow$ Fumarsäuredimethylester und Cis-Dichloräthylen $\rightarrow$ Trans-Dichloräthylen durch paramagnetische Stoffe weitgehend beschleunigt werden, steht auch mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus in schönem Einklang.

Das hier in dieser Mitteilung erhaltene Resultat, dass der Frequenzfaktor durch Zusatz von Jod 1000 mal vergrössert wird, indem gleichzeitig die Aktivierungswärme unverändert bleibt, dürfte eine weitere Unterstützung der Eyringschen Theorie darbieten. Der Frequenzfaktor soll durch das zugesetzte Jod dahin beeinflusst werden, dass der sogenannte Transmissionskoeffizient dadurch vergrössert wird. Der Fremdstoff wirkt sozusagen die Uebergangswahrscheinlichkeit des Elektronenzustands steigernd.

Bei unseren vorhergehenden Arbeiten⁽⁵⁾ über die Wirkung von Fremdstoffen auf die Cis-trans-Umlagerung der Äthylenverbindungen variierten beide Frequenzfaktor und Aktivierungswärme unglücklicherweise gleichzeitig durch den Zusatz von Fremdstoffen (O_2 , NO), was mit der Eyringschen Theorie schwer zu vereinen war. Dieses Ergebnis war aber wahrscheinlich durch ungenügende Messungsgenauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungswärme verursacht.

Man könnte schliesslich den hervorragenden Einfluss von Jod auf die hier untersuchte Umlagerungsreaktion auf die katalytische Wirkung von den paramagnetischen Jodatomen, die teilweise bei den angestellten experimentellen Bedingungen entstehen könnten, zurückführen.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Umlagerungsreaktion: Maleinsäuredimethylester $\rightarrow$ Fumarsäuredimethylester wurde im Gaszustand unter Einwirkung von Jod als Katalysator bei Temperaturen 160–280°C und bei Drucken 100–125 mm Hg untersucht. Die Arrheniussche Gleichung lautet hierfür

$$k = 1.2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{26600}{RT}\right),$$

(4) J. L. Magee, W. Shand, Jr. und H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 66. Vgl. auch S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Processes" (1941), 323–333.

(5) *loc. cit.*

indem man die Geschwindigkeitskonstante k bei allen kinetischen Messungen nach folgender Beziehung:

$$k = \frac{K}{t(1+K)} \ln \left[\frac{100}{100 - (1 + 1/K)c} \right]$$

berechnet, worin K die Gleichgewichtskonstante und zwar $K = \frac{[\text{Trans.}]}{[\text{Cis.}]} =$

2.33, c die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (%-Transverbindung) und t die Reaktionszeit bedeuten.

Die erhaltene Aktivierungswärme stimmt mit dem Kistiakowskyschen Wert (26500 cal.) gut überein, während der Frequenzfaktor etwa 1000 mal grösser als bei Kistiakowsky ist. Der zugesetzte Jod wirkt also im Wesentlichen die Uebergangswahrscheinlichkeit des Elektronenzustands (Singulett $\rightarrow$ Triplett) steigernd. Das Experiment steht mit der Theorie von Eyring und seinen Mitarbeitern über die sogenannten non-adiabatischen Reaktionen in schönem Einklang.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn S. Tohmatsu für seine eifrige Hilfe beim Experiment aufs Wärmste danken.

*Nedzu Chemisches Laboratorium, Musaschi Höhere Schule,
Tokyo, Itabasiku.*

Studies on Synthetic Polyamides (III)⁽¹⁾

Syntheses of Some Polyamides⁽²⁾

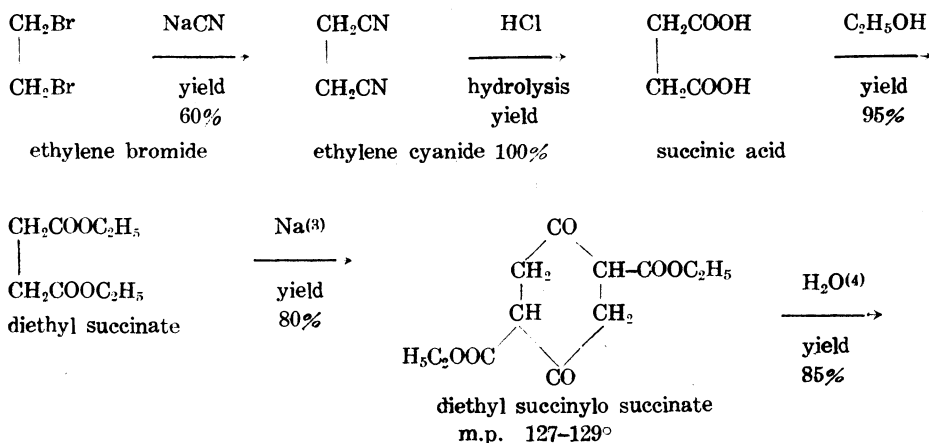
By Kôhei HOSINO.

(Received September 5, 1944.)

Introduction. "Nylon" manufactured by the du Pont Co. is a synthetic fibre which is made of polyhexamethylene adipamide and has no cyclic ring in its molecular structure and is not made of copolymer as "Vinyon" is. Therefore the synthesis of linear polyamides which contain cyclohexane ring, the preparation of polyamide copolymers and the study of differences between their properties and those of "Nylon" were attempted. For cyclic components of the structural unit of polyamides, *m*- and *p*-diamino derivatives of cyclohexane were selected; phenylene diamines were not suitable, for the basic strength of amino group attached to benzene ring is too weak to form salt with carboxyl group of dibasic acids. The present paper reports the data on polycyclohexylene-1,4-adipamide and polycyclohexylene-5,5-dimethyl-3,1-adipamide. Also an example of polyamide copolymer, copolymers of adipic acid, hexamethylene diamine and ϵ -caprolactam, were prepared and their properties are described.

Polycyclohexylene-1,4-adipamide. (1) *1,4-Diamino cyclohexane*. The methods of synthesis of 1,4-diamino cyclohexane were as follows.

[The first method]

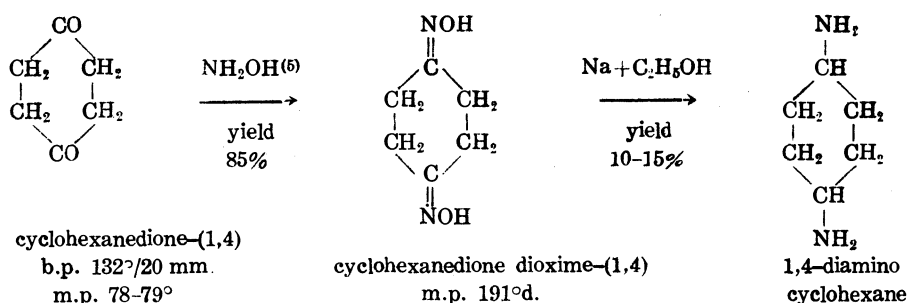


(1) The title of the author's first and second reports [this Bulletin, 18 (1943), 97, 105] was changed.

(2) K. Hosino, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 190, 599; **63** (1942), 1182.

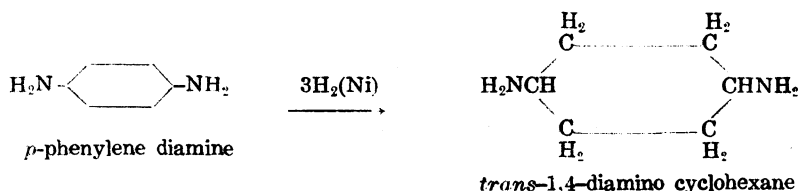
(3) Vanino, "Präparativ Chemie", II, 3. Aufl., 361.

(4) Vincent, Thompson and Smith, *J. Org. Chem.*, **3** (1939), 606.



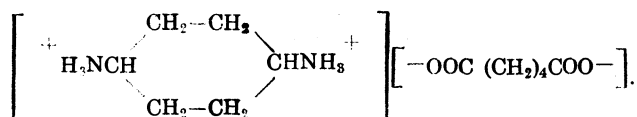
The reduction of the dioxime to the diamine was proceeded as follows: In a solution of 40 g. of cyclohexanedionedioxime-(1,4) in 700 c.c. of absolute alcohol, 110 g. of metallic sodium was added. As the reduction proceeded, large quantity of insoluble products accumulated. As soon as the sodium had dissolved, the contents of the flask were steam-distilled. The free diamine boiled at 181–183°, and this was a mixture of cis and trans compound.

[The second method]



Fifty g. of *p*-phenylene diamine, 50 c.c. of methyl cyclohexane and 5 g. of a reduced nickel catalyst supported on kieselguhr were charged into an autoclave. The reaction mixture was heated at 180°C. under 105 kg./cm.² of hydrogen pressure with constant shaking for 8 hours. As the reaction mixture cooled, most of the hexahydro derivative crystallized out. The product consisted of 28 g. of primary amine (b.p. 170–220°), 11 g. of secondary amine and unchanged phenylene diamine (b.p. 220–270°) and 7 g. of polymerized resinous product. Redistillation of the product gave 40% of the hexahydro-*p*-phenylene diamine (b.p. 92–94°/20 m.m., m.p. 58–60°) as colourless large plates. This compound was identified as trans compound which Curtius⁽⁶⁾ had prepared from azide of *trans*-hexahydroterephthalic acid.

(2) *Cyclohexylene-1,4-diammonium adipate*,



(5) Baeyer and Noyes, *Ber.*, **22** (1889), 2170.

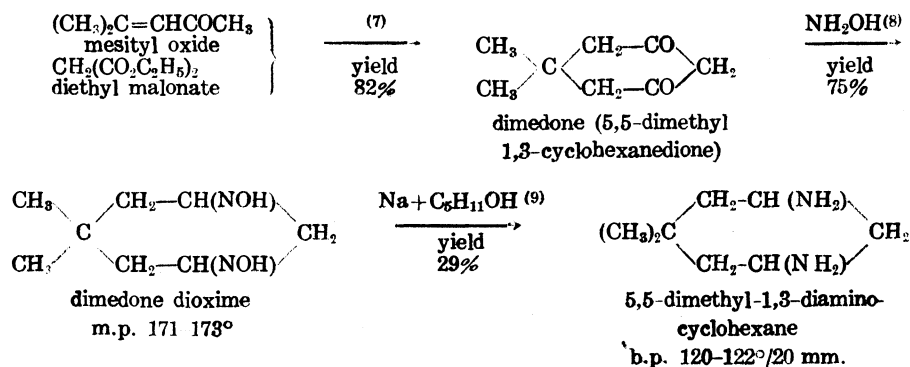
(6) Curtius, *J. prakt. Chem.* [2], **91** (1915), 1.

1,4-Diaminocyclohexane and adipic acid form salt in alcoholic solution. Upon heating at 200°, this decomposed with evolution of water. Found: N, 10.49. Calculated for $C_{12}H_{22}O_4N_2$: N, 10.82%.

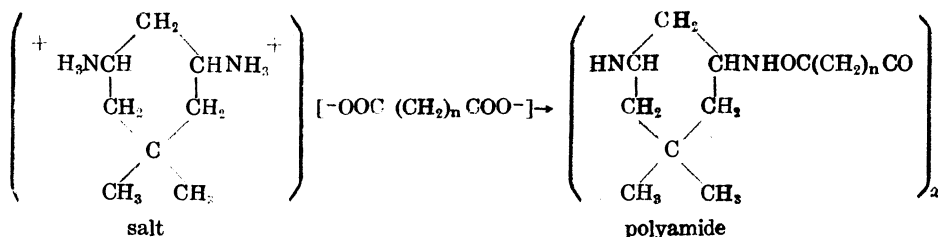
(3) *Polycyclohexylene-1,4-adipamide*. Heating the salt derived from the mixture of *cis*- and *trans*-diamine and adipic acid in thymol at 250°, water was distilled and the salt became insoluble and its melting point became about 400°. Fibre was spun from its melt with glass rod, but it was brittle. The structure of this polymer is supposed to be $[HN-\text{cyclohexylene}-NHOC(CH_2)_4CO]_n$. The polyamide derived from the *trans* diamine and adipic acid did not melt at 500° but decomposed. Its suitable solvent did not exist. The interpolymer of hexamethylene diammonium adipate and cyclohexylene-1,4-diammonium adipate was easily obtained by heating the mixture of these salts in thymol in the stream of hydrogen. Its melting point is higher than that of "Nylon", but it was more difficult to spin fibre from its melt than in the case of "Nylon".

Polycyclohexylene-5,5-dimethyl-1,3-adipamide. This polymer was obtained from adipic acid and diamine derived from dimedone.

(1) *5,5-Dimethyl-1,3-diaminocyclohexane*.



(2) *Cyclohexylene-5,5-dimethyl-1,3-diammonium adipate and polymer*.



The salt was obtained as crystalline precipitates by mixing the equivalent quantities of the diamine and the dibasic acid in alcoholic solution.

(7) Shriner and Todd, "Organic Syntheses," 15(1935), 14.

(8) "Organic Syntheses," 11(1931), 54.

(9) Ruzicka, Goldberg und Hurbin, *Helv. Chim. Acta*, 16(1933), 1339.

For dibasic acids, three kinds of dibasic acids shown in Table 1 were selected. The properties of these salts and polymers are shown in Table 2. Polymerization was effected in thymol-xylene by heating the salts at 250–260° for about 12 hours. The three kinds of polyamide from these dibasic acids and 5,5-dimethyl-1,3-diaminocyclohexane melt without decomposition, and filaments formed by extrusion of molten polymer yields oriented fibres upon cold drawing, and its tenacity and elongation range 2–3 g. per denier and 30–40%.

Table 1.

Dibasic acid $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	n	Method of preparation	Melting point	COOH%		Molecular weight	
				Found	Calcd.	Found	Calcd.
Adipic acid	4	By oxidation of cyclohexanol with nitric acid	151–152°	61.45	61.62	146.48	146.08
Azelaic acid	7	By oxidation of ricinus oil with potassium permanganate ⁽¹⁰⁾	104–106°	46.91	47.85	191.86	188.13
Sebacic acid	8	(Kahlbaum)	134–135°	43.85	44.53	205.23	202.14

Table 2.

Dibasic acid	m.p. of salt	yield of salt, %	m.p. of polyamide	N% of polyamide	
				Found	Calcd.
Adipic acid	237–238°	88	279–282°	10.32	11.10
Azelaic acid	190–191°	75	165–170°	9.07	9.52
Sebacic acid	187–188°	83	173–176°	8.75	9.08

Copolymer. For the sake of brevity, let us denote ϵ -caprolactam as L, ϵ -aminocaproic acid as A, hexamethylene diammonium adipate as N (1 mol=131 g.). Copolymers of L or A and N were prepared as follows: The intimate mixture of both compounds was heated at 250° for 3 hours in an autoclave under the pressure 30 kg./cm.² of hydrogen. The pressure was then reduced to the atmospheric, and the mixture was heated at 255° under this pressure to allow the water to distill off. Polymerization was completed by heating for 2 hours at 255° under 10 mm. pressure. Intimate mixtures of polyhexamethylene adipamide and polycapramide in various proportions were prepared by dissolving the known quantities of the two superpolyamides in *m*-cresol and precipitating them therefrom by the addition of ethanol. This gave a quantitative yield of mixed polymer in the form of a white powder. The behavior of the mixed polyamide described above is quite different from that of interpolymer prepared by co-polymerization of hexamethylene diammonium adipate and ϵ -caprolactam. The melting point data are presented in Figs. 1 and 2 with the data of the yield of polymer from their monomer and the intrinsic viscosities of the copolymers. From these data we can conclude that the polyamides prepared from ϵ -aminocaproic and that prepared from ϵ -caprolactam are identical and that the copolymer of the lower melting point are

(10) "Organic Syntheses," 13(1933), 4.

obtained when the mol ratio of L or A to N is 2:1, i.e., the ratio of the number of each structural unit is as

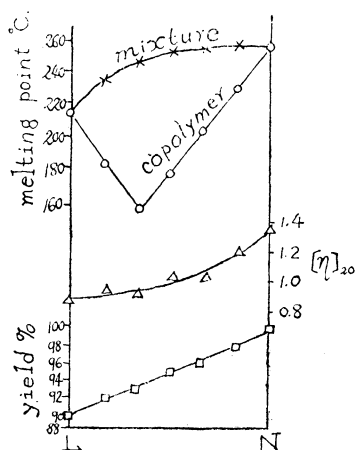
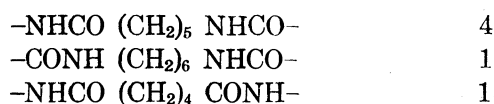


Fig. 1 L-N Copolymer

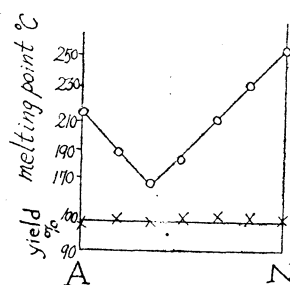


Fig. 2. A-N Copolymer.

The fibre spun from the melt of copolymer is weaker in tenacity than that spun from polycapramide or polyhexamethylene adipamide when the intrinsic viscosities of both polymers are equal. For this reason, it is conceivable that the van der Waals' force between molecular chains of copolymer, which is attributed to the hydrogen bond force of amide groups, is weaker than the force between the molecular chains of polycapramide or polyhexamethylene adipamide polymer, as the repetition of the number of the methylene group between amide linkage is irregular in the case of the former, while it is regular in the case of the latter, so the possibility of formation of hydrogen bonding is greater. The data on X-ray fibre diagram are shown in Table 3. The spots I_0 and I_1 of polycapramide are not observable in the diagram of the copolymer CS-1.

Table 3.

Spots	Polycapramide		Copolymer CS-1 (mole ratio L:N=5:1)	
	plane distance Å	fibre period Å	plane distance Å	fibre period Å
A_1	4.35	—	4.32	—
A_2	3.82	—	3.76	—
I_0	8.19	8.19	—	—
I_1	6.05	8.32	—	—
III_0	2.44	7.32	2.43	7.29

Summary

The syntheses and properties of polycyclohexylene-1,4-adipamide and polycyclohexylene-5,5-dimethyl-1,3-adipamide and copolymer of hexamethylene diamine-adipic acid- ϵ -caprolactam are described.

In conclusion, the author wishes to express his sincere gratitude to Mr. A. Karashima and Mr. S. Tashiro for the permission for the publication and for the encouragement, and to Dr. K. Tanemura for his kind guidance throughout this work.

*Research Department, Tōyō Rayon Kaisha,
Otu, Japan.*

Studies on Synthetic Polyamides. (IV).⁽¹⁾ Solution Viscosity⁽²⁾

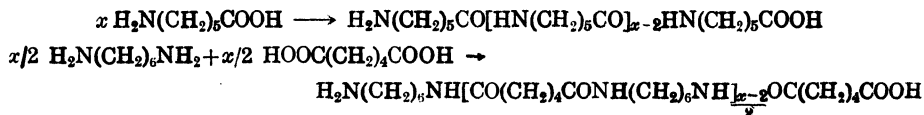
By Kōhei HOSINO

(Received September 5, 1944.)

Introduction. The synthetic linear polyamides prepared by Carothers and his co-workers are of two kinds: those formed from amino acids and those formed from diamines and dibasic acids. Polycapramide is an example of the former type of polymers, and polyhexamethylene adipamide is one of the latter type. The present paper offers the results of an analysis of the relation between the average molecular weight and the solution viscosity of polyhexamethylene adipamide and some discussions on depolymerization reaction of polycapramide.

1. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polyamides.

(1) *Distribution Functions.* The polymerization of ϵ -aminocaproic acid or of hexamethylene diamine and adipic acid may be formulated as



where x represents the total number of reactant molecules combined in the polymer molecule. Three fundamental assumptions for the treatment are as follows:⁽³⁾

-
- (1) The third paper, this Bulletin, 19(1944), 153.
 - (2) K. Hosino, *J. Chem. Soc. Japan*, 61(1940), 545; 62(1941), 602.
 - (3) Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 58(1936) 1874.

(i) The reactivity of a functional group, NH_2 or COOH , is independent of the size of the molecule to which it is attached.

(ii) If the polymer degradation occurs by hydrolysis, all amide links have equal reactivity with respect to the reverse reaction.

(iii) The formation of cyclic compounds, the oxidation by air and the formation of three dimensional linkage (as well as other side reactions) do not occur to an appreciable extent.

Let a "segment" be defined as one amino acid or one diamine or one dibasic acid residue as contained within a polymer molecule. The term " x -mer" will denote a polymer composed of x segments and the extent of reaction p will represent the ratio of the number of amide groups to the number of amide plus unreacted carboxyl groups. And the following notation Π_x will be used.

$$\Pi_x = \frac{\text{Total number of segments which exist as components of } x\text{-mers}}{\text{Total number of segments}}$$

$\simeq$ weight fraction of x -mer, for high molecular weight polymer. According to Flory,

$$\Pi_x = xp^{x-1}(1-p)^2. \quad (1.1)$$

As p is zero at the beginning of the reaction, $\Pi_x = \begin{cases} 1, (x=1) \\ 0, (x=2, 3, \dots) \end{cases}$.

The relative number of x -mer molecules is given by

$$N_x = \frac{\Pi_x}{x} = p^{x-1}(1-p)^2. \quad (1.2)$$

Specially $N_1 = \Pi_1 = (1-p)^2$.

It must hold that

$$\sum_{x=1}^{\infty} \Pi_x = 1. \quad (1.3)$$

This relation may be derived from (1.1), because

$$\sum_{x=1}^{\infty} \Pi_x = (1-p)^2 \sum_{x=1}^{\infty} xp^{x-1} = (1-p)^2 \left(\sum_{x=1}^{\infty} p^{x-1} \right) = 1.$$

As the number of linkages in x -mer molecule is $x-1$, the relative number of linkage may be given by

$$\sum_{x=2}^{\infty} (x-1) \frac{\Pi_x}{x} = p. \quad (1.4)$$

This is also derivable from (1.1) :

$$\sum_{x=2}^{\infty} (x-1) \frac{\Pi_x}{x} = (1-p)^2 \sum_{x=2}^{\infty} (x-1)p^{x-1} = (1-p)^2 \sum_{y=1}^{\infty} yp^y = (1-p)^2 p \sum_{y=1}^{\infty} yp^{y-1} = p.$$

In order to locate the x -value which gives a maximum in Π_x , let $\partial \Pi_x / \partial x = 0$. The solution is

$$x_{\max.} = -1/\ln p \simeq 1/(1-p) = \text{average value of } x, \text{ when } p \sim 1. \quad (1.5)$$

At the maximum,

$$\Pi_{x_{\max.}} = -\frac{(1-p)^2}{\ln p} e^{-(1+\ln p)} \simeq \frac{1-p}{e}, \text{ when } p \sim 1. \quad (1.6)$$

(2) *Molecular Weight Averages.* The "number average" molecular weight M_n , which may be obtained by osmotic pressure measurement or freezing point depression, and the "weight average" molecular weight M_w which may be determined by means of Staudinger viscosity method, are defined by the equations,

$$M_n = \sum M_x N_x / \sum N_x \quad (1.7)$$

$$M_w = \sum M_x^2 N_x / \sum M_x N_x, \quad (1.8)$$

where M_x is the molecular weight of an x -mer molecule and N_x is the number of x -mers. By substituting the equation (1.2) for N_x , and ${}_xM_0$ for M_x , where M_0 is the segment weight (for polyhexamethylene adipamide or polycapramide, $M_0=113$),

$$M_n = M_0/(1-p) \quad (1.9)$$

$$M_w = M_0(1+p)/(1-p) \quad (1.10)$$

$$M_w/M_n = 1+p. \quad (1.11)$$

Degree of polymerization P_n or P_w defined as the average number of segment per molecule which has the molecular weight of M_n or M_w respectively will be given by

$$\left. \begin{aligned} P_n &= M_n/M_0 = 1/(1-p) \\ P_w &= M_w/M_0 = (1+p)/(1-p). \end{aligned} \right\} \quad (1.12)$$

2. Molecular Weights and Solution Viscosity.

(1) *Viscosity and Concentration.* Viscosities of polyhexamethylene adipamide in *m*-cresol are expressed satisfactorily by the Fickentscher equation⁽⁴⁾

$$\frac{\log \eta_r}{c} = \frac{75K^2}{1+1.5Kc} + K, \quad (2.1)$$

(4) Fickentscher, *Cellulosechem.*, **13**(1932), 58.

where η_r is relative viscosity, c concentration g. per 100 c.c. of solution and K a constant ("Eigenviskosität"). The equation (2.1) is applicable also to cellulose nitrate in acetone, cautchouc in benzene, cellulose in cuoxam, and polyvinyl acetate in benzene. For the limit value of c ,

$$\left. \begin{aligned} [\eta] &= \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = 2.303K(75K+1) \\ K &= \frac{\sqrt{1+130.3[\eta]}-1}{150} \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

The function specific viscosity η_{sp} divided by c , i.e. η_{sp}/c , decreases monotonously and the function $\ln \eta_r/c$ increases monotonously as c decreases, both possessing a straight line parallel to horizontal axis as their asymptote, as is shown in Fig. 1.

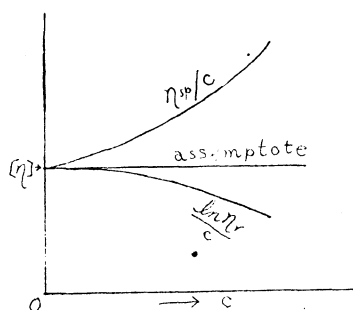


Fig. 1

(2) *Staudinger viscosity relation.* Staudinger has advocated the following relation for the determination of the average molecular weight of linear polymeric substances,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_m} = K_m M, \quad (2.3)$$

where c_m is base molecular concentration, K_m is the Staudinger constant, and M is average molecular weight. If K_m is determined from osmotic pressure measurement of monodisperse system or of fractionated polymer, M must be "weight-average" molecular weight. In this case the equation (2.3) transforms into

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = 10K_m \frac{1+p}{1-p} = 20K_m \left(\frac{1}{1-p} - \frac{1}{2} \right), \quad (2.4)$$

where

$$c_m = 10 \frac{c}{M_0}.$$

Intrinsic viscosity of E. O. Kraemer⁽⁵⁾ $\frac{\ln \eta_r}{c}$ coincides to "Grenzviskosität" of K. H. Meyer⁽⁶⁾ $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ at $c \rightarrow 0$.

Denoting this limit value by $[\eta]$,

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta].$$

The value $[\eta]$ is easily determined by the slope of $\ln \eta_r - c$ curve, as this is almost a straight line passing the origin in the range $0 \leq c < 1$.

From (2.4),

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{1-p} &= \frac{1}{2} \left(\frac{[\eta]}{10K_m} + 1 \right), \\ [\eta] &= 20K_m \left(\frac{1}{1-p} - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

If K_m is determined from the osmotic pressure measurement of polydisperse system and the ratio M_w/M_n is almost constant for high molecular weight polymers, M in equation (2.3) must be "number average" molecular weight, and equation (2.3) becomes

$$[\eta] = \frac{10K_m}{1-p} = 10K_m P_n. \quad (2.6)$$

This is equivalent to the following equation,

$$[\eta] = 10K_{\text{aqu}} \cdot Z_n, \quad (2.7)$$

where K_{aqu} is a constant, and Z_n is the number of chain atoms in the "number average" molecular weight polymer, when K_{aqu} is determined by osmotic pressure measurement and M_w/M_n is almost constant. He determined the K_{aqu} constant for the *m*-cresol solution of polyamide from the measurement of osmotic pressure and the viscosity of chloroform solution of polyamide derived from disobutylhexamethylene diamine and sebacic acid and from the measurement of viscosity of the *m*-cresol solution of that polyamide.⁽⁷⁾

$$K_{\text{aqu}} = 1.2 \times 10^{-4}. \quad (2.8)$$

For polyhexamethylene adipamide, the number of chain atoms in one segment is 7.

(5) Kraemer, *Ind. Eng. Chem.*, **30**(1938), 1200.

(6) Meyer and Wolff, *Kolloid-Z.*, **89**(1939), 194.

(7) Staudinger and Jörder, "Jentgen's Kunstseide und Zellwolle" (1943), 88.

$$Z_n = 7P_n = 7 \frac{M_n}{113} = \frac{M_n}{16.15}.$$

Substituting this value in (2.7),

$$[\eta] = 7.5 \times 10^{-5} M_n \quad (2.9)$$

$$\simeq 3.8 \times 10^{-5} M_w, (p \sim 1). \quad (2.10)$$

Using relations (2.9), (1.5) and (1.6), the values of p , M_n , p , $x_{\max}$ and $\Pi x_{\max}$ for various values of $[\eta]^{20^\circ}$ were calculated and are shown in Table 1.

The Staudinger relation is applicable approximately only on high molecular weight polymers and not applicable in the range of low molecular weight as is shown in next paragraph.

(3) $[\eta]$ - M_w relations from freezing point depression measurement.

Materials.—Polyhexamethylene adipamide of low degree of polymerization was prepared by heating pure hexamethylene diammonium adipate (m.p. 194° , Found: N, 10.56; Calcd.: N, 10.68%) at 200 – 250° for 10–60 minutes in a stream of hydrogen. The obtained polyamide was pulverized and dried over phosphorus pentoxide in a vacuum desiccator for one week. Adipamide was prepared by passing ammonia in melted adipic acid and recrystallized twice from ammonical water and dried as above.

Solution viscosity.—This was determined on solutions of the polymer in *m*-cresol at 20° , 25° and $30 \pm 0.02^\circ$ using Ostwald viscosimeter. The efflux time for 10 c.c. of these solutions was greater than 150 seconds.

Freezing point depression.—As camphor, borneol or bornyl amine does not dissolve polyamide, phenol was used as solvent. Pure phenol (Takeda Chemical Co.) was dried for one week over anhydrous calcium chloride at 50° and distilled. The middle fraction which melted at 40.93° was used. This sample was weighed in the bottom of a test tube and as soon as 8 or 9 c.c. of melted phenol was introduced, the upper part of the tube was fused and weighed. Perfect solution was attained by maintaining the mixture at 45° . The freezing point of the solution was determined by means of Beckmann thermometer dipped in the solution which gradually cooled across air space in a thermostat maintained at 35.0° . Moisture was removed by passing a gentle flow of air dried over the powder of phosphorus pentoxide. The extent of reaction p and the average molecular weights M_n and M_w were calculated by the following equations,

$$\left. \begin{aligned} p &= 1 - \frac{113}{M_n - 18} \\ M_n &= 7270 \frac{S}{L\Delta} \\ M_w &= 2M_n - 131, \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

where S is the weight of the polyamide, L the weight of phenol, and Δ the freezing point depression.

Results.—The experimental results are shown in Tables 2 and 3. The $[\eta]$ - M_w relations are expressed by straight lines as is shown in Fig. 2.

$$\left. \begin{aligned} [\eta]^{20^\circ} &= 5.9 \times 10^{-5} M_w + 0.09 \\ [\eta]^{25^\circ} &= 5.4 \times 10^{-5} M_w + 0.085 \\ [\eta]^{50^\circ} &= 5.1 \times 10^{-5} M_w + 0.08 \end{aligned} \right\} \quad (2.12)$$

Discussions.—Eisenschitz, Kuhn and Guth⁽⁸⁾ proposed the following equation for the solution viscosity of linear polymers.

$$\eta_{sp} = \left[\frac{5}{2} + \frac{1}{16} \left(\frac{l}{d} \right)^2 \right] \frac{\varphi c}{100}, \quad (2.13)$$

where φ is the volume in c.c. occupied by one gram of the solute in solution, and l and d are the length and the width of the polymer molecule.

Introducing $[\eta]$ for η_{sp}/c in (2.13),

$$[\eta] = \frac{\varphi}{1600} \left(\frac{l}{d} \right)^2 + \frac{2.5}{100} \varphi. \quad (2.14)$$

Assuming the shape of the polymer is similar, whether the degree of polymerization is large or small, φ is a constant and by comparing the second terms of (2.12) and (2.14),

$$\frac{2.5\varphi}{100} = 0.09 \quad \therefore \varphi = 36 \quad \text{at } 20^\circ. \quad (2.15)$$

For a molecule, which has molecular weight of M_w ,

$$\frac{\varphi M_w}{N_A} = \frac{\pi d^2 l}{4} \quad \text{or} \quad \frac{\varphi}{d^2} = \frac{\pi l N_A}{4 M_w},$$

where N_A is Avogadro number, $N_A = 6.06 \times 10^{23}$.

If we put

$$\Gamma \equiv [\eta] - \frac{25\varphi}{100} = \frac{\varphi}{1600} \left(\frac{l}{d} \right)^2, \quad (2.16)$$

we have

$$\left. \begin{aligned} \Gamma &= \frac{\pi l^3}{6400 M_w} = 2.974 \times 10^{20} \frac{l^3}{M_w} \\ l^3 &= 3360 M_w \Gamma \quad \text{in } \text{\AA}^3 \text{ unit.} \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

From (2.12) at 20° ,

$$\Gamma = 5.9 \times 10^{-5} M_w \quad (2.18)$$

(8) Meyer-Mark, "Hochpolymere Chemie," Bd. I. (1940), 290.

$$l = 0.585M_w^{2/3} \quad \text{in } \text{\AA} \text{ unit.} \quad (2.19)$$

Denoting the average length for one segment of the polyamide by l_m ,

$$\begin{aligned} l &= l_m M_w / M_0, \\ l_m &= 65.8 M_w^{-1/3} \quad \text{in } \text{\AA} \text{ unit.} \end{aligned} \quad (2.20)$$

According to Sakurada,⁽⁹⁾ the degree of bending κ is calculated;

L = the length of segment when stretched
= the half of the fibre period = 8.65 $\text{\AA}$

$$\kappa = \frac{L}{l_m} - 1 = 0.131 M_w^{1/3} - 1. \quad (2.21)$$

The $[\eta]$ - M_w relations for other polymers are presented: for polydecamethylene adipate in diethyl succinate or chlorobenzene by Flory⁽¹⁰⁾ for pure polyoxyethylene glycol in carbon tetrachloride by Hibbert,⁽¹¹⁾ and for polyundecanate in chloroform by Baker.⁽¹²⁾

Table 1.

$[\eta]^{20}$	M_n	p	$\alpha \text{ max.}$	$\Pi_{\text{max.}}$
0.3	4000	0.9717	35.8	0.0104
0.4	5340	0.9789	47.3	0.0078
0.5	6670	0.9831	59.0	0.0062
0.6	8000	0.9859	70.8	0.0052
0.7	9340	0.9879	82.6	0.0045
0.8	10560	0.9893	93.5	0.0039
0.9	12000	0.9905	105.1	0.0035
1.0	13340	0.9915	118.0	0.0031
1.1	14660	0.9923	130.0	0.0028
1.2	16000	0.9930	141.6	0.0026
1.3	17340	0.9935	153.5	0.0024
1.4	18660	0.9940	165.3	0.0022

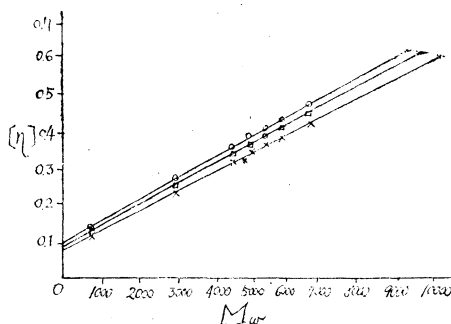


Fig. 2. $[\eta]$ - M_w curves.

(9) Sakurada, *Z. physik. Chem.*, B **38**(1938), 407.

(10) Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 3032.

(11) Fordyce and Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**(1939), 1912.

(12) Baker, Fuller and Heiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 2142.

Table 2.

No.	Sample	S g.	L g.	$\Delta^{\circ}\text{C.}$	$M_n=7270\frac{S}{\Delta L}$	$\frac{M_w}{M_n}$ (mean)
8	" " " 60 "	0.1526	9.414	0.034	3460	145
		0.2105	9.595	0.050	3180	
7	" " " 30 "	0.1879	9.064	0.050	3050	488
		0.1548	8.431	0.046	2920	
6	" " " 20 "	0.2041	8.982	0.061	2690	1590
		0.1779	9.915	0.044	2890	
5	" " 250° 10 "	0.1924	8.518	0.065	2540	2410
		0.1712	8.719	0.057	2480	
4	" " 210° " "	0.2148	9.046	0.071	2450	2510
		0.1405	9.559	0.045	2370	
3	" " " 30 "	0.1850	9.564	0.088	1580	2740
		0.2026	9.444	0.099	1600	
2	"Nylon" salt 200° 10 min.	0.1243	8.655	0.216	483	2990
		0.2113	9.226	0.338	493	
1	Adipamide	0.1404	7.896	0.881	146	3320
		0.119	7.614	0.671	144	

Table 3.

No.	[η]			p	M_w
	20°	25°	30°		
1	0.067	0.055	0.051	—	145
2	0.127	0.125	0.113	0.760	750
3	0.262	0.259	0.238	0.928	3050
4	0.380	0.264	0.339	0.593	4690
5	0.404	0.385	0.353	0.960	4890
6	0.421	0.406	0.378	0.961	5350
7	0.443	0.423	0.394	0.962	5850
8	0.485	0.443	0.409	0.966	6510

3. Depolymerization of Polyamide.

(1) Theory on depolymerization of linear condensation polymers.

The mol fraction of x -mer molecule in linear condensation polymer derived from bi-functional compounds is given by

$$n_x = \frac{N_x}{\sum N_x} = p^{x-1}(1-p). \quad (3.1)$$

If the bonds of all chains in the mixture at any given time are equally accessible to reaction independent of their position in a chain and independent of the length of their parent chains, and the degree of depolymerization (i.e. the ratio of the total number of bonds cut to the total number of bonds in the parent system) is denoted by a , the total number of t -mers N_t (a) is calculated by Montroll.⁽¹³⁾

(13) Montroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 1215.

$$N_t(a) = Nn_t(1-a)^{t-1} + N \sum_{x=1-t+1}^{\infty} n_{x+1}a(1-a)^{t-1}[2+(x-t)a], \quad (3.2)$$

where N is the number of polymer molecules before depolymerization. It is necessary to know the weight average degree of polymerization P_w , if we determine the degree of depolymerization of polymer by the measurement of solution viscosity:

$$P_w = \frac{\sum_{t=1}^{\infty} N_t \cdot t^2}{\sum_{t=1}^{\infty} N_t \cdot t} = \frac{1}{\mu_1 a^2} \left[a\mu_1(2-a) - 2(1-a) \left(1 - \sum_{t=1}^{\infty} n_t(1-a)^t \right) \right], \quad (3.3)$$

where $\mu_1 = \sum_{x=1}^{\infty} x n_x$, $\sum_{t=1}^{\infty} N_t \cdot t = N\mu_1$, $\sum_{t=1}^{\infty} n_t = 1$.

Using the facts that

$$\mu_1 = \frac{1}{1-p}$$

and

$$\sum_{t=1}^{\infty} n_t(1-a)^t = \frac{(1-p)(1-a)}{1-p(1-a)},$$

we have

$$P_w = \frac{1+p(1-a)}{1-p(1-a)}. \quad (3.4)$$

If we put $\beta=1-a$ and $p(1-a)=p\beta=p'$, β denotes the number of uncut bonds divided by the total number of bonds in undegraded system. Letting P_w^0 be the weight average degree of polymerization before depolymerization,

$$P_w^0 = \frac{1+p}{1-p}.$$

Time Dependence of a .—To express the time dependence of a , we shall assume that the rate of depolymerization is proportional to the number of uncut bonds.

$$\frac{dB}{d\tau} = -\lambda B,$$

where B is the number of uncut bonds at time τ and λ is the degradation constant.

Thus

$$B = Ne^{-\lambda\tau}(\mu_1 - 1), \quad (3.5)$$

since

$$B_{\tau=0} = N(\mu_1 - 1).$$

Therefore

$$\alpha = \frac{B_{\tau=0} - B}{B_{\tau=0}} = 1 - e^{-\lambda\tau}$$

and

$$\lambda = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-\alpha} = -\frac{\ln \beta}{\tau} \quad (3.6)$$

(2) *Results.* The material for measurement was uncold-drawn fibre spun from the melt of polycapramide which had been prepared by polymerization of ε -aminocaproic acid. Its intrinsic viscosity in *m*-cresol at 20° was $[\eta] = 0.9413$. Therefore,

$$P_w^0 = 150[\eta] - 14 = 127.2,^{(14)}$$

$$p = 0.9845.$$

As an example of depolymerization reaction, hydrolysis in 50% sulphuric acid at 30°, 40° and 50° was traced by viscosity measurement. For the determination of P_w , the following equations were adopted. In the equations the proportional constants in the first term were calculated from the ratio $\frac{[\eta] \text{ in } 50\% \text{H}_2\text{SO}_4}{[\eta] \text{ in } m\text{-cresol}}$ of undegraded material, assuming that the value of the second term is constant, for this value is small as compared with that of the first term.

$$\left. \begin{aligned} 30^\circ \quad P_w &= 289.3[\eta] - 14 \\ 40^\circ \quad P_w &= 294.0[\eta] - 14 \\ 50^\circ \quad P_w &= 314.1[\eta] - 14 \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

$$\text{Then} \quad \beta = \frac{P_w - 1}{p(P_w + 1)} = \frac{P_w - 1}{0.9845(P_w + 1)}. \quad (3.8)$$

Table 4 (30°).

τ (hr.)	$[\eta]$	P_w	β	$\frac{\log \beta}{\tau}$
0	0.4881	127.2	1	—
22	0.4383	112.8	0.9975	5.0×10^{-5}
29	0.4100	104.6	0.9966	5.2
47	0.3860	97.7	0.9952	4.5
53	0.3762	94.8	0.9936	5.3
70	0.3406	84.6	0.9920	5.0
94	0.3102	75.7	0.9892	5.0
118	0.2889	69.6	0.9870	4.8
148	0.2718	64.6	0.9851	4.4
166	0.2583	60.7	0.9829	4.5
214	0.2374	54.7	0.9793	4.3
290	0.2205	49.8	0.9752	3.8

mean 4.71×10^{-5}

(14) Hosino and Noisiki, *J. Chem. Soc. Japan*, **63** (1942), 1175.

The results were shown in Tables 4~7. The value of λ of polyamide is about one hundredth of that of cellulose in sulphuric acid, and $\ln \lambda$ is in linear relationship to the reciprocal of reaction temperature in absolute scale (Fig. 3). From the Arrhenius equation, the apparent energy of activation for this reaction is about 25.0 kcal/mole.

Table 5 (40°).

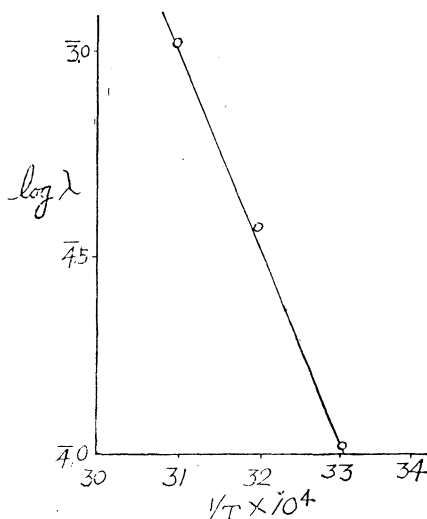
τ (hr.)	$[\eta]$	P_w	β	$-\frac{\log \lambda}{\tau}$
0	0.4803	127.2	1	—
2	0.4637	122.3	0.9993	15.0×10^{-5}
18	0.3633	92.8	0.9940	14.0
25	0.3366	85.0	0.9922	13.6
40	0.2966	73.2	0.9883	12.7
43	0.2887	70.9	0.9876	12.6
80	0.2261	52.5	0.9775	12.1
105	0.2118	48.3	0.9748	10.6
110	0.1939	43.0	0.9694	12.1
120	0.1874	41.1	0.9672	12.0
				mean 12.75×10^{-5}

Table 6 (50°).

τ (hr.)	$[\eta]$	P_w	β	$-\frac{\log \lambda}{\tau}$
0	0.4495	127.2	1	—
1.1	0.4200	117.9	0.9986	54.5×10^{-5}
2	0.4018	112.2	0.9979	45.0
3	0.3885	107.9	0.9972	40.0
5.5	0.3527	96.8	0.9952	38.3
8.0	0.3213	86.9	0.9927	40.0
22.5	0.1878	45.0	0.9716	55.4
27.5	0.1749	40.9	0.9674	52.3
31	0.1630	37.2	0.9625	53.6
52	0.1487	32.7	0.9557	37.8
				mean 46.3×10^{-5}

Table 7.

temp. °C.	λ
30	$1.085 \times 10^{-4}/\text{hr.}$
40	$3.697 \times "$
50	$10.66 \times "$

Fig. 3 $\log \lambda - 1/T$ curve.

Summary

1. Flory's theory on molecular size distribution in linear condensation polymers was applied to linear synthetic polyamides.
2. Viscosities of polyhexamethylene adipamide or polycapramide in *m*-cresol are expressed by Fickentscher's equation.
3. The application of the Staudinger viscosity relation to polyamide was discussed.
4. The relations between intrinsic visosity and "weight average" molecular weight were established experimentally from Flory's theory and the freezing point depression measurement of phenolic solution.
5. The time dependence of the degree of depolymerization was discussed under the assumption that the rate at which bonds are cut is proportional to the number of uncut bonds in the system.

In conclusion, the author wished to express his sincere gratitude to Mr. A. Karashima and Mr. S. Tashiro for the permission for the publication and for the encouragement, and to Dr. K. Tanemura for his kind guidance throughout this work.

*Research Department, Tōyō Rayon Kaisya,
Otu, Japan.*

Studies on Synthetic Polyamide (V).⁽¹⁾

Precipitability and Melt Viscosity.⁽²⁾

By Kōhei HOSINO.

(Received September 5, 1944.)

Introduction. The present investigation attempts to find the relation between precipitability and solution viscosity, and the relation between melt viscosity and solution viscosity for the polyamide derived from ϵ -aminocaproic acid.

Methods.

Materials. Pure ϵ -caprolactam was prepared, isolated and purified by vacuum distillation as described in my second paper.⁽³⁾ One mole of ϵ -caprolactam which had dissolved various quantity of pure butyric acid (Takeda Chemicals Co., b.p. 160–162°) was placed in an autoclave and heated at 250–270° under the pressure 15 kg./cm.² of hydrogen for 23 hours. Uniformity of temperature all around the autoclave was established by heating in salt bath of a mixture of potassium nitrate and sodium nitrate in mole ratio. Thus the materials No. 1–17 polymer in Table 1 were prepared, and No. 18, without butyric acid, was prepared by evacuating during the last period of the polymerization.

Solution Viscosity. The solution viscosity was determined on the solutions of the polymer in freshly redistilled *m*-cresol (b.p. 201–202°). The Ostwald viscosimeter was thermostated in a water bath at 30±0.02°. Kinetic energy corrections were never important as the efflux time for about 10 c.c. of the solvent was longer than 120 seconds. The viscosities were all measured at concentration of $c=0.4000\pm0.0020$ g. per 100 c.c. of solution. The viscosity of the pure solvent η_0 and that of the solution η_1 are related to intrinsic viscosity $[\eta]$ by

$$[\eta] = \frac{\ln \frac{\eta_1}{\eta_0}}{c}.$$

Precipitability. Solutions of 1.0000(±0.0008) g. of the polyester in 25 c.c. of *m*-cresol were maintained at 20.0° in a thermostat and were slowly titrated, under isothermal conditions, with heptane (Takeda Chemicals Co., b.p. 81–91°) from a calibrated microburette. The nonsolvent, heptane, was added with constant and vigorous agitating during the addition. A translucent turbidity indicated the end-point. The end-points were

(1) (IV), this Bulletin, 19(1933), 153; 158.

(2) *J. Chem. Soc. Japan*, 65(1944), 419.

(3) This Bulletin, 18(1943), 105.

sharp and could be reproduced within 1%, but the constancy of temperature during the titration was essential, and for instance the titre varied as follows as the temperature varied.

Temperature, °C.	5	10	15	20	25	30
Heptane, c.c.	26.20	28.90	29.60	31.10	32.30	33.70

The precipitability γ is the fraction of the total volume of non-solvent at end-point for a given constant initial weight concentration of polymer.

Melt Viscosity. Small steel spheres carefully selected for uniformity which had been previously heated at desired temperature were dropped into 27 mm. $\times$ 300 mm. glass tube containing the melt of the polyamide. The tube was placed in a salt bath which was completely within an electric furnace. Observing the ball with strong illumination, its time of fall through 50 mm. distance was measured by means of a stop watch. The temperature was controlled, a sealed mercury regulator and a thermometer and transformers being used. The temperatures of the measurement were $(220 \pm 0.5^\circ)$, $240 \pm 0.5^\circ$, $260 \pm 0.5^\circ$, and $280 \pm 0.5^\circ$. The test showed that the polyamide did not decompose nor change during three hours at these temperatures in the atmosphere of carbon dioxide; they were entirely stable over the measuring period. Melts were freed from gas bubbles by standing. Melt viscosities μ were calculated by Dorr and Roberts' equation,⁽⁴⁾

$$\mu = \frac{g}{18} \frac{d^2(\rho' - \rho)}{\left(1 + 2.1 \frac{d}{D}\right) \left(1 + \frac{R}{12} - \frac{R^2}{960}\right)},$$

where g is the gravity constant, d is the diameter of steel balls, ρ' is the density of steel balls, ρ is the density of the melted polymer, D is the diameter of the glass tube, v is the velocity of ball fall, and $R (=dv\rho/\mu)$ is Reynold's number. To the data of d and ρ' at room temperature, corrections were applied by using the thermal expansion constant. From the volume occupied by melted polymer of known weight, ρ was determined.

$$\rho = 1.083(240^\circ), 1.076(260^\circ) \text{ and } 1.070(280^\circ)$$

Results and Discussions.

The results of titration and viscosity determination are included in Table 1.

(1) $[\eta] \rightarrow \gamma$ Relationship. The sharp dependence of solubility on solution viscosity or molecular weight are seen in Fig. 1. Higher molecular polycapramide has little solubility, and γ and reciprocal of $[\eta]$ are in linearity in the range of $[\eta] < 0.8$,

$$\gamma = 0.521 + 0.0285/[\eta]. \quad (1)$$

(4) Dorr and Roberts, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **33**(1937), 106.

In the range of $[\eta] > 0.8$, this equation is not applicable. It is conceived that $[\eta]$ is proportional to the weight-average degree of polymerization P_w and that P_w is approximately twice the number-average degree of polymerization P_n on highly condensed linear polymers. Therefore equation (1) can be transformed into

$$\gamma = \alpha + \beta/P_n, \quad (2)$$

where α and β are constants for the given series. This relation has been applied to polystyrene by Schulz,⁽⁵⁾ to polyundecanate by Baker,⁽⁶⁾ and to polyoxyethylene glycol by Hibbett.⁽⁷⁾ Thus it is proved that equation (2) may be applicable to the low molecular weight polycapramide in *m*-cresol when titrated with heptane.

Table 1.

No.	Mole of butyric acid	$[\eta]$	Heptane c.c.	r	μ poise		
					280°	260°	240°
1	0	0.7058	31.10	0.554	181.0	266.2	550.8
2	1/800	0.6660	32.30	0.564	115.3	163.1	320.4
3	1/400	0.6353	32.60	0.566	63.8	115.1	179.9
4	1/200	0.5876	34.80	0.582	—	—	—
5	1/100	0.4152	36.20	0.590	19.0	29.2	52.2
6	1/50	0.3715	27.70	0.601	8.1	11.2	15.4
7	1/25	0.2936	41.10	0.622	1.4	2.3	2.8
8	1/10	0.1798	53.10	0.680	0.6	0.7	0.9
9	0	0.6808	32.50	0.565	160.5	233.4	323.0
10	1/800	0.6693	32.80	0.567	83.2	162.6	250.3
11	1/400	0.6032	33.30	0.571	61.1	116.4	192.6
12	1/200	0.5891	35.00	0.583	42.2	96.8	124.5
13	1/100	0.3700	35.30	0.585	13.2	18.3	25.6
14	1/50	0.3185	37.70	0.600	4.5	7.2	19.3
15	1/25	0.2465	42.60	0.630	1.6	2.3	2.8
16	1/10	0.1912	52.20	0.676	—	—	—
17	0	0.8865	28.70	0.534	692.3	1017	1363
18	0	1.0665	27.00	0.521	820.4	1218	1576

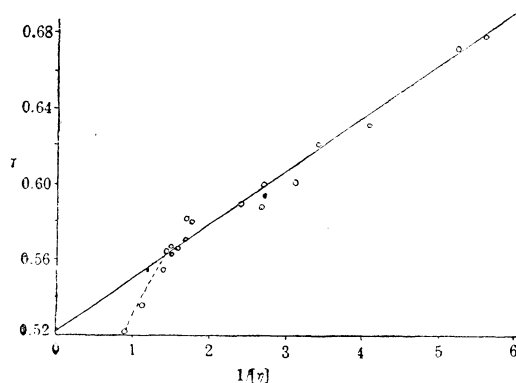
(2) $[\eta]$ - μ Relationship. $\log \mu$ and $[\eta]^{\frac{1}{2}}$ are in linear relationship as are shown in Fig. 2, and these straight lines are expressed by the following equations:

$$\left. \begin{aligned} \text{at } 240^\circ, \log \mu &= -2.5 + 6.2 [\eta]^{\frac{1}{2}} \\ \text{at } 260^\circ, \log \mu &= -2.7 + 6.2 [\eta]^{\frac{1}{2}} \\ \text{at } 280^\circ, \log \mu &= -3.0 + 6.2 [\eta]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(5) Schulz, *Z. physik. Chem.*, **A179**(1937), 321.

(6) Baker, Fuller and Heiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**(1941), 2142.

(7) Lowell and Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**(1939), 1916.

Fig. 1. $[\eta]$ - τ curve.

Flory⁽⁸⁾ has reported a linear relationship between $\ln \mu$ and $Zw^{1/2}$ on polyester, when Zw is the number of chain atoms in the molecules of weight-average molecular weight, and has applied to molecular weight determination,

$$\mu = A' e^{C' Zw^{1/2}} \quad (4)$$

where A' and C' are constants.

As it has been proved that Zw approximately proportional to $[\eta]$, the equation (3) may be transformed into (4) and (5),

$$\log \mu = A'' + C[\eta]^{1/2}, \quad (5)$$

where A'' is a constant dependent of temperature, and $C=6.2$.

(3) *The relation between μ and the absolute temperature T .* Typical data are given in Tables 1 and 2, and the results are included in Figs. 3 and 4, where $\log \mu$ is plotted against the reciprocal of absolute temperature T . According to the well-known equation,

$$\log \mu = A''' + B/T, \quad (6)$$

the observed points in Figs. 3 and 4 must lie on straight lines. The slope of these lines ranges from 2100 to 2500, independent of molecular weight.

(4) *μ - T - $[\eta]$ relationship.* From the equations (5) and (6), we obtain

$$\log \mu = A + B/T + C[\eta]^{1/2}, \quad (7)$$

where A , B and C are constants. According to the theory of Eyring and Kauzmann⁽⁹⁾ on viscosity of large molecules,

(8) Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 1057.

(9) Eyring and Kawzmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 3113.

$$\log \mu = \ln \frac{Nh}{V} - \frac{\Delta S^+}{R} + \frac{\Delta H^+}{RT}, \quad (8)$$

where N is Avogadro's number, h is Planck's constant, V is the volume of unit flow of molecule, R is gas constant, ΔS^+ is entropy of activation

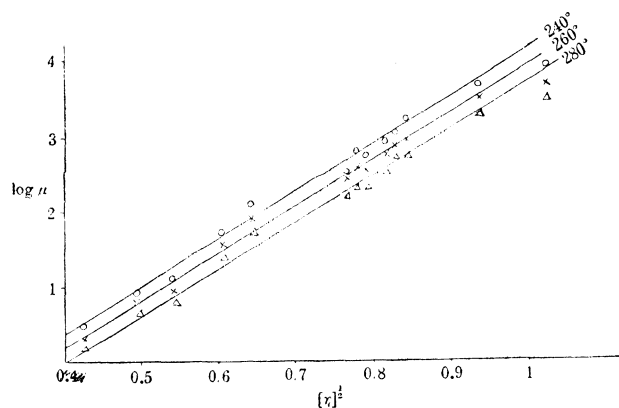


Fig. 2. μ - $[\eta]$ curves.

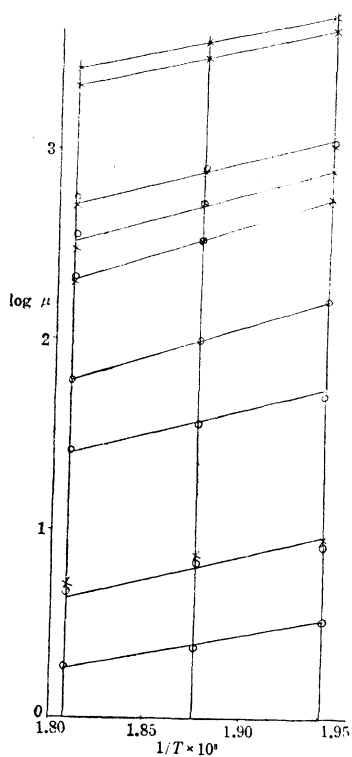


Fig. 3. μ - $1/T$ curves.

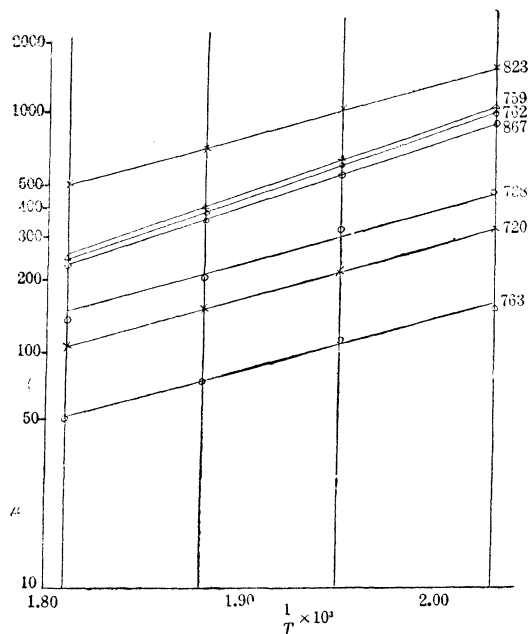


Fig. 4. μ - $1/T$ curves.

for viscous flow, and ΔH^+ is its energy of activation. Comparing the equations (7) and (8)

$$\Delta H^+ = 2.3 RB, \quad (9)$$

and it may be said that $\Delta H^+ = 9.7-11.5$ kcal for polycapramide independent of molecular weight. Flory's data on polyester, $B=1800$ and $\Delta H = 8.0-8.5$ kcal⁽⁸⁾. For polycapramide,

$$\log \mu = -7.0 + 2300/T + 6.2[\eta]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

This equation is applicable to the polymer of $[\eta] < 1$, and is not applicable to that of $[\eta] > 1$ nor to that containing three dimensional links, nor to partially oxidized polymer.

Table 2.

Melt viscosity μ of polycapramide in poise.

No.	220°	240°	260°	280°
738	485	347	209	139
720	320	231	150	108
759	1197	645	403	257
762	1125	642	390	255
763	155	111	783	542
823	1680	1160	760	540
867	928	588	349	246

Summary.

A study of polyamide has been attempted on a series of strictly isochemical linear synthetic polyamide derived from ϵ -aminocaproic acid.

(1) The polymer molecules have been investigated by "equilibrium" interaction with a non-solvent in solution (precipitability γ), kinetic interaction in a dilute solution (solution viscosity $[\eta]$), and kinetic interaction in a condensed polymer phase (melt viscosity μ).

(2) $[\eta]-\gamma$ relationship is established experimentally.

(3) $\mu-T-[\eta]$ relationships are established experimentally.

In conclusion, the author wishes to express his sincere gratitude to Mr. A. Karashima and Mr. S. Tashiro for the permission for the publication and for the encouragement, and to Dr. K. Tanemura for his kind guidance throughout this work, and the author desires to thank Messrs. S. Huzii and N. Hisaki for their valuable assistance in the experimental work.

Research Department, Tôyô Rayon Kaisya,
Otu, Japan.

Studies on Nickel and Cobalt in Mineral Springs. III. Nickel Content of Some Mineral Springs and Their Deposits.

By Nobuyuki TANAKA.

(Received September 8, 1944.)

The author's previous studies⁽¹⁾⁽²⁾ on the nickel content of mineral springs were confined to that of acid vitriol springs rich in iron. Those poor in iron and high in pH value, for example, the carbonate spring and the common salt spring, are considered to contain smaller quantities of nickel. Their atomic ratio of nickel to iron is also not yet known to us.

After the publication of the last of this series, the author has planned the determination of nickel in mineral waters of all kinds. The study, which had to be given up half-way because of the investigation along the other line, has been published in this report.

Experimental.

Mineral Waters.

Methods for nickel determination. Nickel was determined colorimetrically by measuring the colour of nickelic dimethylglyoxime compound, which develops by the addition of the dimethylglyoxime reagent to nickel compound in the nickelic state. The details of the method were described in the previous paper⁽¹⁾, the outline of which is as follows. Nickel in mineral waters was converted into nickel dimethylglyoxime by the addition of the dimethylglyoxime reagent in the presence of tartaric or citric acid. Nickel dimethylglyoxime was extracted with chloroform, and, in the chloroform layer, was decomposed with dilute hydrochloric acid. After the acid layer was treated with bromine, the dimethylglyoxime reagent was added again, then the colour of nickelic dimethylglyoxime thus developed was measured by the Pulfrich photometer using the filter S45 (450 m μ).

Acid Hydrogen Sulphide Springs.

In the previous papers the nickel content of acid vitriol springs was represented. The acid hydrogen sulphide springs, however, are considered to belong to another group. The examples taken up here are:

- (1) Sirahata no yu, Kusatu.
- (2) Netu no yu, Kusatu.
- (3) Yubata no yu, Kusatu.

Nickel and iron contents, determined by the colorimetric and the volumetric methods respectively, are:

-
- (1) N. Tanaka, this Bulletin, 18(1943), 201.
 - (2) N. Tanaka, this Bulletin, 18(1943), 365.

	Nickel content (γ /l.)	Iron content (g./l.)
(1) Sirahata no yu	less than 2	0.0376
(2) Netu no yu	less than 2	0.0144
(3) Yubata no yu	less than 2	0.0603

Therefore, the atomic ratio of nickel to iron is calculated as follows.

(1) Sirahata no yu	less than 0.51×10^{-4}
(2) Netu no yu	less than $1.3_2 \times 10^{-4}$
(3) Yubata no yu	less than 0.32×10^{-4}

Carbonate Springs.

The samples taken up here are:

- (4) Nanasigure, Iwate Prefecture.
- (5) Zyōhōji, Iwate Prefecture.

Both are noted for containing the large quantity of boric acid. They were determined by Dr. K. Kuroda and his co-worker⁽³⁾ in August, 1941 and reported as follows.

	Temp. ($^{\circ}$ C)	pH	Content of boric acid (g. B_2O_3 /l.)
(4) Nanasigure	16.0	6.4	2.594
(5) Zyōhōji	12	6.5	2.5788

Taking a large amount of the sample waters, the determination of nickel was made. The results obtained:

	Sample taken (l.)	Nickel content (γ)		Total residue (g./l.)
		(γ)	(γ /l.)	
(4) Nanasigure	11.00	8.55	0.78	11.691
(5) Zyōhōji	9.50	16.9	1.78	18.792

The iron content of Nanasigure, determined colorimetrically, is 131.2 γ /l. The nickel percentage in total residue and the atomic ratio of nickel to iron obtained are as shown in the following.

	Nickel in total residue (%)	Ni/Fe -atomic ratio
(4) Nanasigure	0.67×10^{-5}	0.57×10^{-2}
(5) Zyōhōji	0.95×10^{-5}	—

Simple Cold Springs.

Mamegara-hudō-yu, which is located near Sirakawa, Hukusima Prefecture, was taken up as an example. In this spring the occurrence of nickel had been found with spectrograph.⁽⁴⁾ The spring belongs to the simple cold spring, with 12.5 $^{\circ}$ C in temperature and 6.7 in pH value (determined on the 1st of June, 1941). The nickel content, the total and the ignition residues are:

(3) K. Kuroda and T. Tagaya, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **21** (1942), 181.

(4) By Prof. Kenjiro Kimura.

Nickel content	6.7 ₅ γ/l.
Total residue	0.0803 g./l.
Ignition residue	0.0633 g./l.

Therefore, 0.0084% was obtained as the nickel percentage in total residue.

Determined by the colorimetric method, on the other hand, the iron content of this spring was 246 γ/l. and, therefore, the atomic ratio of nickel to iron is 2.6×10^{-2} .

Ikaho, Gunma Prefecture.

At Ikaho, there are many mineral springs of several types. All of these are drawn into a pipe, from which the sample water was taken. Nickel and iron in both of "the filtrate" and "the precipitate" were determined separately, because some precipitates had appeared in the sample waters from being kept on standing for a long time. One litre of the filtrate contains 1.9 γ of nickel and 53 γ of iron, while the precipitate derived from one litre of the water contains 1.8 γ of nickel and 4.44 mg. of iron. From the results, it was known that one litre of the original water contains 3.7 γ of nickel and 4.49 mg. of iron. The atomic ratio of nickel to iron, therefore, was calculated as follows.

Ni/Fe-atomic ratio	7.8×10^{-4}
--------------------	----------------------

The atomic ratio of nickel to iron in the filtrate is so much larger than that in the precipitate that it is concluded that the nickel remains mostly in the filtrate even after almost all of iron has precipitated from the solution.

Service Water of Tokyo.

The nickel content of the service water of Tokyo was determined for the purpose of estimating the nickel content of river waters. The sample was taken every day from November 14, 1942 to December 2. The nickel, iron and total residue contents shown in the following, therefore, mean the averages of those for some twenty days.

Nickel	1.18 γ/l.
Iron	82.5 γ/l.
Total residue	0.04430 g./l.

From the result, the nickel percentage in total residue and the atomic ratio of nickel to iron are calculated at 0.0026% and 1.36×10^{-2} respectively.

Deposits.

The deposits taken for the present investigation are of three types, which are formed from the mineral spring Ikaho. The first (Sample No. 1) is the so-called "ocherous deposit", the second (Sample No. 2) calcareous deposit, and the third (Sample No. 3) also calcareous but with somewhat different appearance.

No. 1 mainly consists of ferric oxide, and is apparently non-crystalline. No. 2 and No. 3 consist mainly of calcium carbonate with a little of ferric

compound, the former of which shows crystalline appearance, while the latter is non-crystalline. X-ray powder photograph of No. 2 agrees with that of calcite type, while that of No. 3, that of aragonite type. It, therefore, becomes clear that the difference of the appearance between No. 2 and No. 3 is due to the difference of their crystalline state, and is attributed to the difference of the condition of formation. The determination of nickel was made in the same way as in the case of the mineral waters, using the filtrates obtained by decomposing the samples with hydrochloric acid. The nickel content of these deposits is shown in Table 1, together with the contents of iron and of insoluble residue (mainly SiO_2).

Table 1.

	No. 1	No. 2	No. 3
Nickel (%)	0.79×10^{-4}	$< 2.0 \times 10^{-4}$	$< 2.0 \times 10^{-4}$
Iron (%)	38.0	2.2	3.2
Insoluble residue (%)	22.08	1.29	0.90
Ni/Fe-atomic ratio	2.0×10^{-6}	$< 8.7 \times 10^{-5}$	$< 6.0 \times 10^{-5}$

The analyses of No. 2 and No. 3 were carried out to find out the difference between the nickel content of No. 2 (calcite type) and that of No. 3 (aragonite type). However, the purpose was not attained owing to the lack of the samples.

Atomic Ratio of Nickel to Iron.

The determination of nickel in mineral waters of several types has been carried out polarographically by K. Heller, G. Kuhla and F. Machek⁽⁵⁾. The nickel content of the common salt spring ("Marienbader Quelle"), according to their report, falls between 8.3 γ /l. and 0.28 γ /l., that of the bitter spring ("Karlsbader Quelle"), less than 0.43 γ /l. and that of the radioactive spring ("Curiequelle"), less than 0.14 γ /l. In the present study, the maximum content of nickel is 6.7₅ γ /l. of the simple cold spring, Mamegara-hudō-yu, while the minimum is 0.78 γ /l. of the carbonate spring, Nanasigure, with the exception of the hydrogen sulphide springs, Kusatu giving less than 2 γ /l. As shown in Table 2 the nickel content of most of these springs is much smaller than that of acid vitriol springs represented in the previous papers.

Table 2.

Type of mineral spring	Number of samples	Nickel content (γ /l.)		
		Maximum	Minimum	Median
Acid hydrogen sulphide spring	3	< 2	< 2	< 2
Acid vitriol spring	17	9.38×10^3	4.1 ₅	133
Carbonate spring	2	1.78	0.78	1.28
Simple cold spring	1	—	—	6.7 ₅
Ikaho (Iron carbonate spring + Bitter spring)	1	—	—	3.7

(5) K. Heller, G. Kuhla and F. Machek, *Mikrochemie*, **23**(1937), 78.

On the other hand, it seems that there is a relation between the atomic ratio of nickel to iron and the type of mineral spring. The atomic ratio of nickel to iron of each type is summarized in Table 3, together with that of the acid vitriol springs.

Table 3.

Type of mineral spring	pH	Ni/Fe -atomic ratio		
		Maximum	Minimum	Median
Acid hydrogen sulphide spring	1.5	$<1.32 \times 10^{-4}$	$<0.32 \times 10^{-4}$	$<0.51 \times 10^{-4}$
Acid vitriol spring	2.4*	16.21×10^{-4}	0.67×10^{-4}	1.35×10^{-4}
Carbonate spring	6.4	—	—	0.57×10^{-2}
Simple cold spring	6.7	—	—	2.6×10^{-2}
Ikaho (Iron carbonate spring + Bitter spring)	—	—	—	7.8×10^{-4}

* Median.

The data of nickel content of mineral springs other than acid vitriol springs are too deficient to discuss the relation of the atomic ratio of nickel to iron and the type of mineral spring. The difference between each type, however, is so marked that we can find a relation thereof. The atomic ratio of acid vitriol springs shows to be smaller than that of mineral springs of other types, and than either that of the abundance ratio in the earth crust or that of the igneous rocks. On the contrary, the atomic ratio of nickel to iron of the carbonate spring nearly corresponds to that of the igneous rocks. Even it, however, is remarkably small in comparison with the atomic ratio of nickel to iron in the sea water (about 1/20) obtained by V. M. Goldschmidt⁽⁶⁾. The simple cold spring, Mamegara-hudō-yu, shows the remarkably great atomic ratio of nickel to iron, but

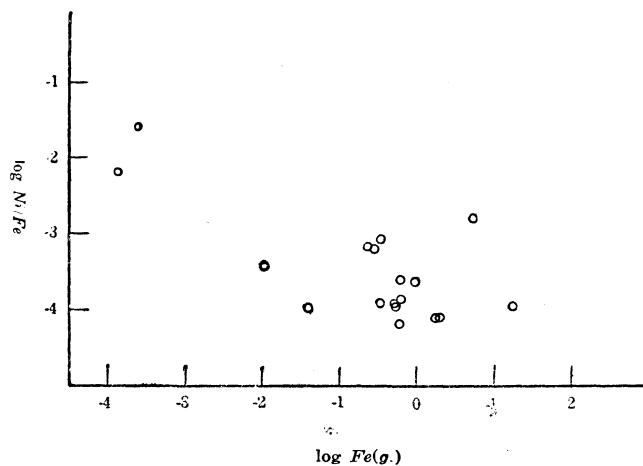


Fig. 1.

(6) V. M. Goldschmidt, *Fortschr. Mineral. Krist. Petrog.*, **17** (1933), 112.

it is considered to be exceptional, because it contains a larger quantity of nickel than others of the same type. The idea would be verified by the fact that nickel is detected spectroscopically in this spring contrary to most of the simple cold springs in which no nickel is detected by the same method. Since the spring, on the other hand, contains iron in the ordinary quantity to most of the simple cold springs, the atomic ratio of nickel to iron of the former shows greater than that of the latter. Consequently, most of the simple cold springs seem to be of smaller atomic ratio of nickel to iron than the spring, Mamegara-hudō-yu.

Service water of Tokyo, gives the intermediate value of the igneous rocks and the sea water.

In Fig. 1, the relation between the iron content and the atomic ratio of nickel to iron is shown. The smaller the iron content, the greater is the atomic ratio of nickel to iron.

Fig. 2 shows the relation between the pH value and the atomic ratio of nickel to iron. In general, the greater the pH value, the greater is the atomic ratio of nickel to iron.

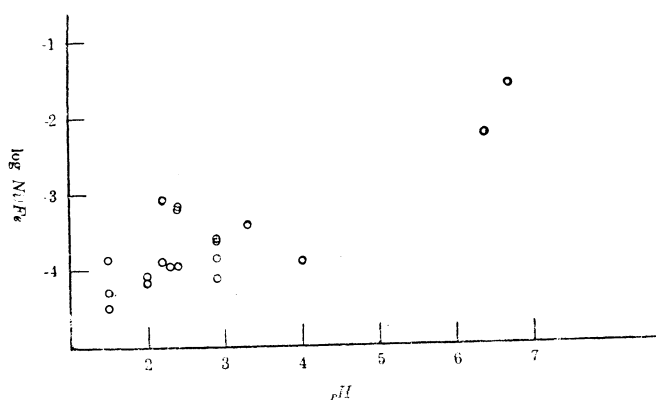


Fig. 2.

The fact that the sea water shows the greatest atomic ratio of nickel to iron is explained by the investigation on the distribution of nickel between the solution and the deposit. It has been confirmed in the experiment on the mineral springs, Kinkei and Tentoku, that the ferric oxide produced from the mineral waters by being kept on standing is generally accompanied by little nickel. In the present study the same fact is found in the mineral waters of Ikaho. The atomic ratio of nickel to iron, both of the filtrate and precipitate, is summarized as shown in Table 4.

Table 4.

	Ni/Fe -atomic ratio	
	Filtrate	Precipitate
Kinkei	7.7×10^{-4}	0.082×10^{-4}
Tentoku	17.9×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Ikaho	3.4×10^{-2}	3.9×10^{-4}

Moreover, the fact that the ochereous deposit of Ikaho contains a very minute quantity of nickel, and that its atomic ratio of nickel to iron is extremely smaller than the atomic ratio of the waters, shows the same phenomenon occurs in nature as in the laboratory.

In the weathering zone, iron of the hydrosphere deposits accompanied by little nickel, and therefore, it produces ochereous deposits poor in nickel, while nickel is transported with the surface waters, increasing the atomic ratio of nickel to iron with the deposition of ferric hydroxide. It finally enters into the sea, where since most of the rest of iron deposits, the atomic ratio of nickel to iron becomes the greatest.

The author wishes to express his hearty thanks to Prof. Kenjiro Kimura for his kind guidance and encouragement. The cost of this research has been defrayed from the Scientific Research Encouragement Grant from the Department of Education, to which the author's thanks are due.

*Chemical Institute, Faculty of Science,
Imperial University of Tokyo.*

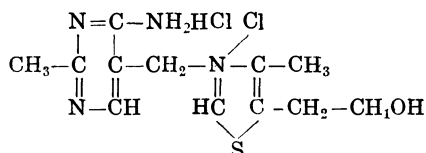
Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Aneurinester von organischen Säuren.

Von Tadashi SANO.

Vorstand Dr K Makino

(Eingegangen am 20. Oktober 1944)

Zuerst fand man, dass man das Beriberisymptom verhindern kann, wenn man der Reismahlung Kleie zusetzt. Ferner kann man noch den Kramp fzustand der Versuchstiere mit diesem Mittel heilen. Nun kannte man das Material, in dem das wirksame Prinzip enthalten sein musste. Es kostete viel Arbeit, um seiner habhaft zu werden. Jetzt liegt es in kristallinischem Zustand vor. Vitamin B₁, auch Aneurin bzw. Oryzanin genannt, besteht aus einem Pyrimidin- und einem schwefelhaltigen Thiazol genannten Anteil.



Pararell zu den chemischen Untersuchungen am Vitamin B₁ wurden von verschiedenen Seiten biologische Studien ausgeführt, um den Vorgang seiner physiologischen Wirkung näher zu erklären; hieran sind massgeblich beteiligt die Gruppe unter Leitung von R. A. Peters⁽¹⁾ aus der Universität Oxford und die Gruppe von K. Lohmann⁽²⁾ und seinen Mitarbeitern. Die Arbeit von Shindo⁽³⁾ aus dem hiesigen Laboratorium hatte die gleiche Richtung. Nach diesen Forschern spielt Aneurin eine grosse Rolle beim intermediären Kohlenhydratwechsel. Sie wollen an die Spitze der Schilderung der bis jetzt bekanntgewordenen Wirkungen des Aneurins die Kenntniss stellen, dass dieses Vitamin mit Phosphorsäure verestert in einem bestimmten Fermentsystem die Rolle des Co-fermentes übernimmt (Lohmann)

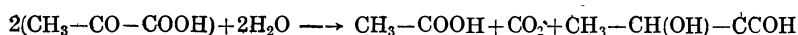
Bei der Hefe erfüllt Aneurinphosphorsäure die Wirkung einer Co-carboxylase, und zwar bei der Acetaldehydbildung durch Decarboxylierung von Brenztraubensäure. Beim Tiere wirkt sich Aneurindiphosphorsäure in anderer Weise aus. Sie gehört einem Fermentsystem an, das Brenztraubensäure zur Milchsäure in Beziehung bringt.

(1) Peters, *Biochem. J.*, **30** (1936), 2206; Kinnorsley und Peters, *Biochem. J.*, **23** (1929), 1126, Peters und Thomson, *Biochem. J.*, **28** (1934), 916; Johnson, *Biochem. J.*, **30** (1936), 31.

(2) Lohmann und Schuster, *Biochem. Z.*, **294** (1937), 188.

(3) Shindo, *Z. physiol. Chem.*, **247** (1937), 111; **251** (1938), 285.

Man nimmt an, dass eine Dismutation der Brenztraubensäure unter Bildung von Essigsäure und Milchsäure⁽⁴⁾ stattfindet.



Das Mangel an Aneurin führt die Anhäufung der Brenztraubensäure und anderer Ketonkörper herbei, die für die Entstehung von Beriberi von Bedeutung sind. Shindo⁽³⁾ beweist im Blute von Beriberikranken eine Vermehrung von Brenztraubensäure und Acetaldehyd und isolierte diese Substanzen als 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Ob die Symptome der Beriberi durch die oben erwähnte biochemische Theorie völlig erklärt werden können oder nicht, ist schwer zu entscheiden.

Früher hat Imai⁽⁵⁾ den Einfluss von Brenztraubensäure, Acetaldehyd auf den Verlauf der avitaminotischen Symptome studiert, und gefunden, dass alle diese Substanzen keine Wirkung auf die Krankheitsbilder zeigen. Daher ist das Argument als schwach anzusehen. Die andere Theorie für Aneurinwirkung ist pharmakologischen. Nach französischen Forschern soll das Aneurin die Sensibilität des Nervens gegen Acetylcholin erhöhen, so dass z.B. eine unerschwellige Menge wirksam wird (Minz,⁽⁶⁾ Abderhalden⁽⁷⁾).

Weiterhin ist festgestellt worden, dass Aneurin in Beziehung zum Erregungsprozess der Nerven steht. Nach B. Minz soll bei Reizung des N. Pneumogastricus neben Cholin noch Aneurin abgegeben werden.

Mit Hilfe des von B. Minz herangezogenen Flagellatentestes fand auch A. v. Muralt,⁽⁸⁾ dass der erregte Nerv 80 mal mehr Aneurin abgibt als der ruhende. Es konnte von Kuhn nicht bestätigt werden. Nun würde Kuhn zur folgenden Überlegung geführt: Das Aneurin teilt mit dem Cholin die Eigenschaft, gleichzeitig quartäre Ammoniumverbindung und primärer Alkohol zu sein. Wenn nun das Cholin vom erregten Nerven als Acetylverbindung abgegeben wird, sollte nicht auch das Aneurin als Acetylderivat die Rolle eines chemischen Vermittlers spielen können?

Makino⁽⁹⁾ möchte dem Pyruvylaneurin eine wichtigere Bedeutung als dem Acetylaneurin verleihen: zu den unentbehrlichen Charakter für den Reizvermittler des Nervens gehört unter anderem die Flüchtigkeit seiner Tätigkeit.

Das Pyruvylaneurin scheint dieser Bedingung zu entsprechen.

Im Jahre von 1933 synthetisierten Chang und Gaddum⁽¹⁰⁾ verschiedene Cholinester und bemerkten sie im biologischen Test das Acetylcholin als das wirksamste.

(4) Lipmann, *Skand. Arch. physiol.*, **76** (1937), 255.

(5) Imai, nicht publiziert.

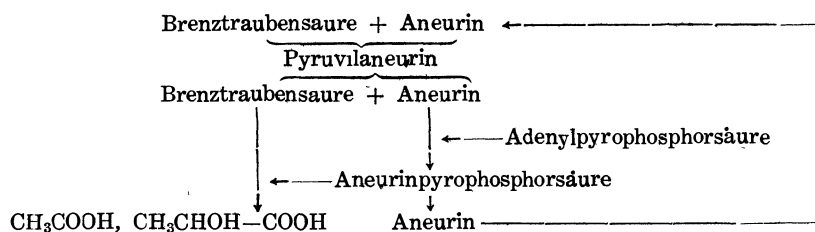
(6) Minz und Agid, *Compt. rend.*, **205** (1937), 576; Minz, *Compt. rend. soc. biol.*, **127** (1938), 1251.

(7) Abderhalden und Abderhalden, *Pflügers Arch.*, **240** (1938), 280.

(8) Muralt, *Z. angew. Chem.*, **52**, Nr. 9 (1939); *Forsch. und Fortschr.*, **15** (1939), 122.

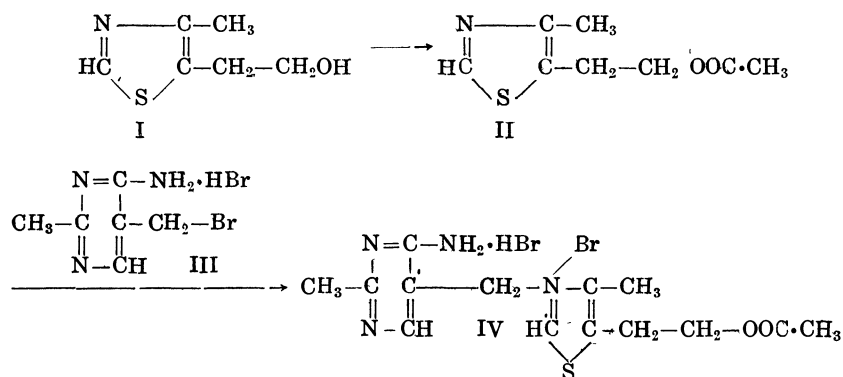
(9) Makino, *Nisshin Igaku*, **30** (1941), 1695; *Nihon Seikag. Kh.*, **15** (1940), 106.

(10) Chang und Gaddum, *J. Physiol. Chem.*, **79** (1933), 225.

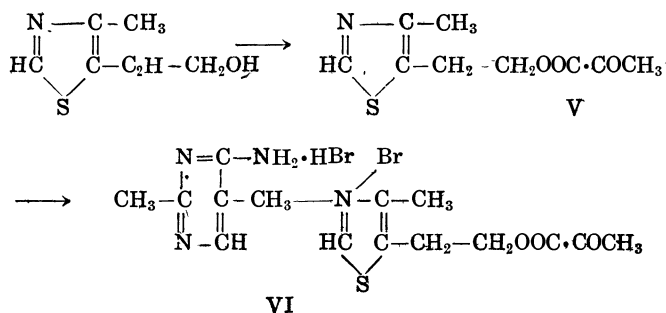


Abgesehen vom Wesen des Aneurinwirkung ist mir sehr interessant, verschiedene Aneurinester bezugs ihren Wirksamkeiten miteinander zu vergleichen. In der vorliegenden Arbeit soll ich über die Synthese einiger Aneurinester von organischen Säuren und Vergleich deren Wirksamkeit miteinander berichten.

Die Synthese des Acetylaneurins geschah nach der Angabe von Kuhn,⁽¹¹⁾ indem man das 4-Methyl-5-oxyäthylthiazol in Pyrein, mit Essigsäureanhydrid acetylierte und das entstandene 4-Methyl-5-acetoxyäthylthiazol mit dem 2-Methyl-6-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid kondensierte.

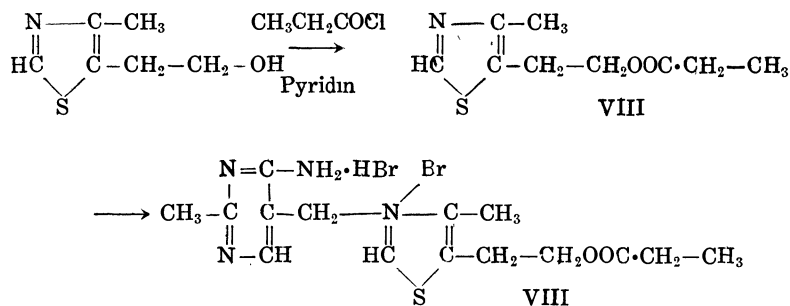


Um Pyruvylaneurin zu herstellen, bereitete ich 4-Methyl-5-pyruvyl-oxyäthylthiazol durch Einwirkung von frisch destillierter Brenztraubensäure auf den Thiazolalkohol in Chloroform. Dann kondensierte ich pyruvylierten Thiazolalkohol mit 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid.

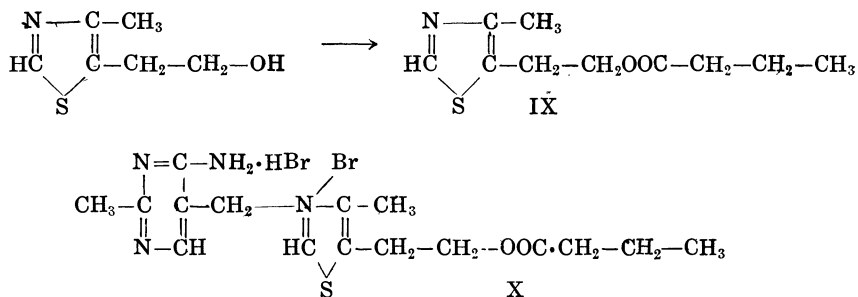


(11) Kuhn, *Z. physiol. Chem.*, **259** (1939), 48.

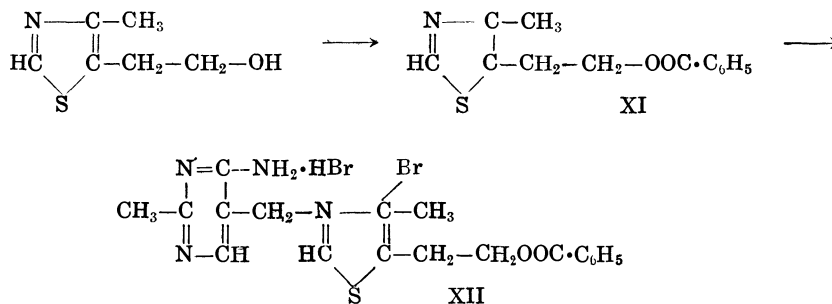
Propionylaneurin: 4-Methyl-5-propionyloxyathylthiazol wurde durch Einwirkung von Propionylchlorid auf 4-Methyl-5-oxyathylthiazol erhalten. Das Thiazol wurde dann mit dem Brompyrimidinkörper kondensiert.



Auf der gleichen Weise gewonne ich das Butyrylaneurin.

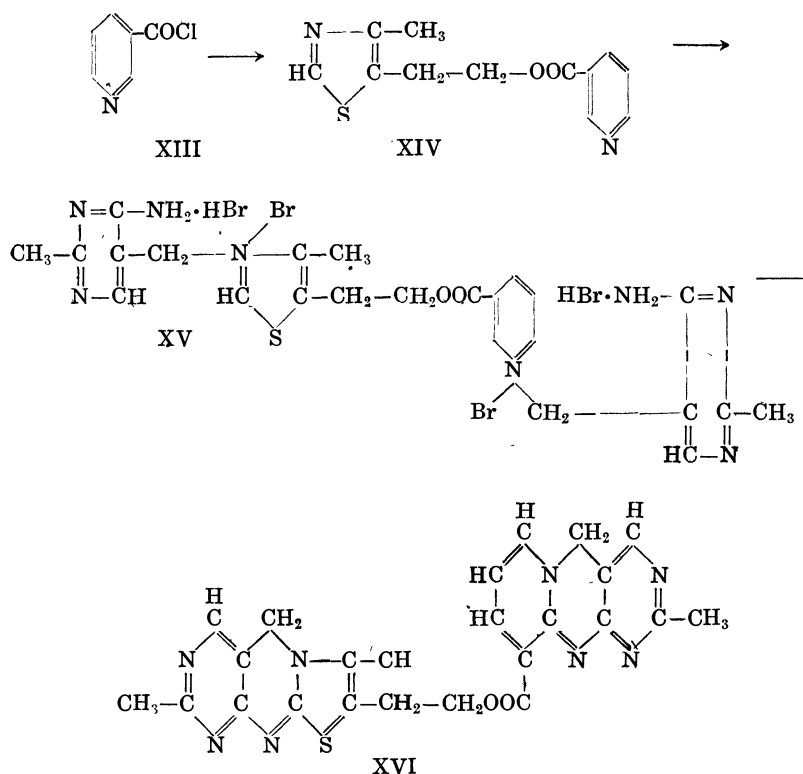


Benzoylaneurin: 4-Methyl-5-oxyathylthiazol wurde mit Benzoylchlorid in Pyridin benzoyliert, dann mit dem 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid im Ölbad erhitzt.



Dann versuchte ich das Nicotinythiazolalkohol mit dem 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid zu kondensieren. Nicotinsäure wurde durch Erhitzen mit Thionylchlorid zum Nicotinsäurechloridhydrochlorid übergeführt, das man mit dem Thiazolalkohol erhitzte. Wenn man den entstandenen 4-Methyl-5-nicotinyloxyathylthiazol mit dem Brompyrimidinkörper einwirken liess, so wurde eine Substanz erhalten, die die

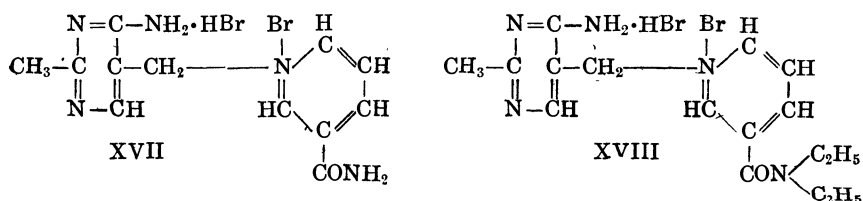
Formel (XV) trägt, da sie bei Oxydation mit Ferricyankali in alkalischer Lösung einen thiochrom- und pyrichromkernhaltigen Farbstoff gab. (XVI)



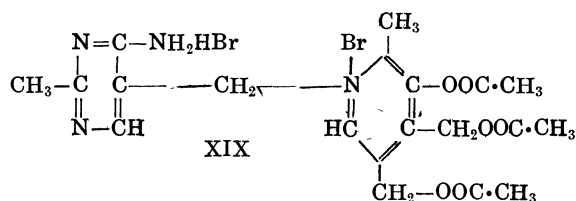
Er kristallisierte aus absolutem Alkohol in schönem Zustand, aber war sehr hygroskopisch und daher schwer analysierbar.

Bei dem Studien über Antipellagrafaktor kamen Makino und Chang zu der Gedanke, dass vielleicht Nicotinsäureamid in Reisbran und Hefe in Form von quartärer Base vorliegen soll, da in Reisbran 2-Methyl-4-amino-5-amino-methylpyrimidin, die durch teilweise Desaminierung 2-Methyl-4-amino-5-oxymethylpyrimidin liefern kann, gefunden worden ist. Durch Kondensation von Nicotinsäureamid mit Brompyrimidinkörper wurde 3-Carbamid-N-(2-Methyl-4-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-pyridinium-bromidhydrobromid erhalten.

Bei Verwendung von Pyridin- β -carbonsaurediäthylamid wurde 3-Carbdäthylamid-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl (5) - methyl 1) - pyridinium-bromidhydrobromid erhalten.



Die physiologisch-funktionelle Analogie zwischen Pellagra und Rattendermatitis führte Makino⁽¹²⁾ zur Gedanke, dass auch Adermin wie Nicotinsäureamid einem Pyridinkern haben soll. In der Tat wurde nachgewiesen, dass Adermin ein Pyridinderivat ist, da das Kondensationsprodukt vom Acetyladermin mit Brompyrimidinkörper bei der Oxydation mit alkalischer Ferricyanidlösung ein Pyrichromfarbstoff lieferte. Auch diese Adermin-Pyrimidin-Verbindung scheint physiologisch sehr interessant. (Heterovitaminproblem)



Im folgenden wurden Aneurinester und Pyridiniumverbindungen zum Vergleich auf deren physiologische Wirksamkeit geprüft.

Versuchsteil.

Darstellung von Acetylaneurin.

4-Methyl-5-acetoxyäthylthiazol. (II)

0.3 g 4-Methyl-5- β -oxyäthylthiazol wurden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm trockenem Pyridin gemischt, unter Chlorcalciumrohr über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf auf dem Wasserbade während 30 Minuten erwärmt. Dazu wurde absoluter Alkohol hinzugefügt, der wieder verdampft wurde. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, dann im Vakuum destilliert. Kp 112° Pikrat Fp 130°

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ (Pikrat)

Ber.	N	13.53%
Gef.	N	13.43%

Acetylaneurin, 4-Methyl-5-acetoxyäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromid-hydrobromid. (IV)

0.2 g 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid wurden mit 0.3 g 4-Methyl-5- β -acetoxyäthylthiazol und Isobutanol (0.3 ccm) gut durchgemischt, unter Chlorcalciumrohr allmählich bis 100° erhitzt. Wenn Temperatur daran erreichte, wurde das Gemisch an dieser Temperatur noch 20 Minuten gehalten, mit 1 ccm heissem Alkohol versetzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgenutscht, aus absolutem Alkohol 3 mal umkristallisiert. Farblose Tafeln Fp 245° (Kuhn gab dieser Substanz Fp 235–236°, Andersag, Westphal 241°.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5\text{SBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (504)

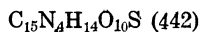
Ber.	C	33.33	H	4.76	N	11.11%
Gef.	C	33.46	H	4.80	N	10.97%

(12) Makino, Morii, Chang und Tagami, dieses Bulletin, **19** (1944), 1.

Darstellung von Pyruvylaneurin.

4-Methyl-5-β-pyruvyloxyathylthiazol. (V)

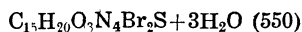
3 g frisch destillierte Brenztraubensäure wurden mit 0.3 g 4-Methyl-5-Oxyathylthiazol unter Zusatz von 10 ccm Chloroform unter Rückflusskuhler auf dem Wasserbade sorgfältig erwärmt. Nach Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Äther extrahiert, die Ätherlösung zuerst mit verd. Na_2CO_3 -Lösung, dann mit verd. NaHCO_3 -Lösung bis Neutralreaktion gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft. Öl. Als Pikrat analysiert.



Ber.	N	12,87%
Gef.	N	12,21%

Pyruvylaneurin, 4-Methyl-5-β-pyruvyloxyathyl-N-(2-Methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromidhydrobromid. (VI)

0.2 g 4-Methyl-5-pyruvyloxyathyl-thiazol wurden mit 0.2 g 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidin-hydrobromid und 0.2 ccm Isobutanol gut durchgemischt, im Paraffinbade erhitzt. Die Temperatur wurde sorgfältig bis 90° gesteigert. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten gehalten. Der Ganze wurde in kleine Menge Alkohol gelöst. Nach Zusatz von viel Äther wurde es an kühlem Ort stehen gelassen. Nach längerer Zeit kristallisierte durchsichtige kubische Kristalle aus. Dies wurde abgenutscht, rasch im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet; sehr hygroskopisch. Fp 218°.



Ber.	C	32,72	H	4,72%
Gef.	C	32,87	H	5,18%

Darstellung von Propionylaneurin

Propionylchlorid.

Unter Rückflusskuhler wurden 6 g frisch destillierte Propionsäure auf 20 g Phosphorpentachlorid eingetropft. Nach Ablauf von drastischer Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch einiger Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, aus dem Ölbade fraktioniert destilliert.

Die Fraktion von 80° bis 95° wurde gesammelt.

4-Methyl-5-β-propionyloxyathylthiazol. (VII)

0.2 g 4-Methyl-5-oxyathylthiazol wurden in 1 ccm Pyridin unter Eiskühlung mit 0.7 g Propionylchlorid tropfenweise versetzt. Unter Rauchen trat starke Reaktion ein. Es wurde über Nacht stehen gelassen. Zu dem braunlichen weissen Reaktionsprodukt wurde 1 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, um überschüssiges Propionylchlorid zu zersetzen, dann wurde der Alkohol verdampft. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit eisgekühlter 30% Natriumbicarbonatlösung alkalisch gemacht, mit Äther 3 mal extrahiert.

Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, durch Tierkohle entfärbt, in Vakuum verdampft. Der Rückstand stellte 0.25 g schwach gelbliche kristallinische Substanz dar, die als Pikrat analysiert wurde. Pikrat Fp 126–130°.



Ber.	N	13.09%
Gef.	N	78.15%

Propionylaneurin, 4-Methyl-5-propionyloxyäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidin-(5)-methyl)-thiazoliumbromid-hydrobromid. (VIII)

0.25 g 4-Methyl-5-propionyloxyäthylthiazol wurden mit 0.1 g Brompyrimidinkörper und 0.2 ccm Isobutanol gut durchgemischt, allmählich auf 110° erhitzt, bei dieser Temperatur wurde noch 15 Minuten gehalten.

Nach dem Erkalten wurden 0.6 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, das ausgeschiedene rohe Propionylaneurin abgenutscht, aus Alkohol-Äther umkristallisiert. Farblose Tafeln Fp 238°. Thiochromeaktion stark positiv.



Ber.	C	34.74	H	5.01	N	10.81%
Gef.	C	34.63	H	5.13	N	10.50%

Darstellung von Butyrylaneurin.

Buttersäurechlorid.

30 g Phosphortrichlorid wurden zu 20 g frisch destillierter Buttersäure eingetropft. Nach Ablauf von stürmischer Reaktion wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur wurde allmählich auf 100° aufgesteigert, bei dieser Temperatur wurde Erhitzung noch 6 Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde fraktionierdestilliert. Die Fraktion von 95° bis 105° wurde gesammelt. Ausbeute 8.5 g

4-Methyl-5-β-butyryloxyäthylthiazol. (IX)

0.2 g 4-Methyl-5-oxyäthylthiazol wurden in 1 ccm Pyridin gelöst, eisgeköhlt, mit 0.8 g Buttersäurechlorid tropfenweise versetzt. Anfanglich wurde rauchende stürmische Reaktion gesehen. Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde 1 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt und verdampft. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. In Vakuum wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, mit eisgeköhlter 30% Natriumcarbotlösung alkalisch gemacht, mit Äther 3 mal extrahiert, die Ätherlosende mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein gelblicher kristallinischer Rückstand, der als Pickrat analysiert wurde. Ausbeute 0.277 g. Pickrat Fp 121°–125°



Ber.	N	12.67%
Gef.	N	12.54%

Butyrylaneurin, 4-Methyl-5-β-butyryloxyäthyl-N-2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromid-hydrobromid. (X)

0.277 g 4-Methyl-5-β-butyryloxyäthylthiazol wurden mit 0.1 g 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid und 0.2 ccm Isobutanol unter Chlorealciumrohr im Ölbad bei 115° 30 Minuten erhitzt. Das schwach bräunlich gefarbte Reaktionsprodukt wurde in 1 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Äther versetzt, 23 mg kristallinische Substanz erhalten, die als Pikrolonat analysiert wurden. Pikrolonat. Fp 215°.

$$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{S} \text{ (863)}$$

Ber.	C	50.06	H	4.56	N	19.46%
Gef.	C	50.42	H	4.66	N	18.98%

Darstellung von Benzoylaneurin.

4-Methyl-5-β-benzoyloxyäthylthiazol. (XI)

0.2 g 4-Methyl-5-β-oxyäthylthiazol wurden in 1 ccm Pyridin gelöst, eiskühlt, 0.6 g Benzoylchlorid hinzugeugt. Anfänglich wurde stürmische Reaktion gesehen, und färbt sich das Reaktionsgemisch grauweisslich.

Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde 1 ccm Alkohol hinzugeugt, der im Vakuum verdampft wurde. Diese Operation wurde 2 mal wiederholt, der halbfeste Rückstand in Wasser suspendiert, mit 30% Na_2CO_3 -Lösung alkalisch gemacht, mit Äther 3 mal extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gut gewaschen. Über Natriumsulfat getrocknet, mit Tierkohle entfärbt, zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wog 0.25 g und wurde als Pikrat analysiert. Pikrat Fp 191° .

$$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_4\text{S} \text{ (477)}$$

Ber.	N	11.74%
Gef.	N	11.56%

Benzoylaneurin, 4-Methyl-5-β-benzoyloxyäthyl-N-(2)-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl--thiazolumbromidhydrobromid. (XII)

0.25 g 4-Methyl-5-β-benzoyloxyäthylthiazol wurden mit dem Brompyrimidinkörper und 0.2 ccm Isobutanol allmählich bis 135° erhitzt, und an derselben Temperatur noch 15 Minuten gehalten. Beim Erkalten erstarrte das Reaktionsgemisch ganz kristallinisch.

Nach Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol wurden die Kristalle abfiltriert, aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Prismen, Fp 213° . Thiochromreaction stark positiv.

$$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ (528)}$$

Ber.	C	43.18	H	4.73	N	10.50%
Gef.	C	42.93	H	4.37	N	10.05%

Darstellung von Nicotinylaneurin.

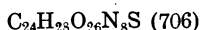
Nicotinsaurechloridhydrochlorid. (XIII)

0.3 g Nicotinsäure wurden in einem kleinen langhalsigen Rundkolben mit 2 g Thionylchlorid tropfenweise versetzt, auf dem Wasserbad bis vollständigem Auflösen erwärmt, dann überschüssiges Thionylchlorid auf dem Wasserbad unter verminderten Druck abdestilliert. Das Chlorid erstarrte am Kolbenwand als federartige Kristalle.

4-Methyl-5-nicotinyloxyäthylthiazol. (XIV)

Zum oben erwähnten Chlorid wurden 2.0 g 4-Methyl-5-oxyäthylthiazol und 1 ccm Pyridin hinzugefügt. Ein schwaches Erwärmen wurde gesehen. Es wurde auf dem Wasserbad 25 Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das völlig kristallinisch erstarrte Reaktionsgemisch mit 1 ccm absoluter Alkohol versetzt, abgedunstet. Diese Operation wurde noch 2 mal

wiederholt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Sodalösung alkalisch gemacht, mit Äther 3 mal extrahiert, die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, durch Tierkohle entfärbt, unter vermindertem Druck destilliert, als Pikrat analysiert.



Ber. N 15.87%

Gef. N 15.26%

Nicotinylaneurin. (XV)

Zum oben hergestellten 4-Methyl-5-nicotinyloxyäthylthiazol wurden 0.2 g 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid und 0.2 cm Isobutanol zugesetzt, unter Chlorcalciumrohr auf dem Ölbad erhitzt, bei 60° war der Kolbeninhalt breiig, bei 140° völlig gelöst, beim Erkalten erstarrte er Geleeartig. Das Reaktionsprodukt wurde in absoluten Alkohol warm gelöst. Nach dem Erkalten schied sich schneeweisse Kristalle aus. Aus der Mutterlauge wurden noch dieselbe Kristalle durch Zusatz von Äther gewonnen. Beide Kristalle wurden gesammelt, und aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Sehr hygroskopische Kristalle, die daher schwer analysierbar war. Bei der Oxydation mit alkalischer Ferricyanidlösung lieferte diese Substanz ein stark fluorescierender Farbstoff, der der gemischten Form von Thiochrom- und Pyrichromfarbstoff gehört.

Biologische Versuche.

Zur biologischen Auswertung auf Aneurinwirkung durch Taubentest wurden folgende Substanzen geprüft, und mit Aneurinhydrochlorid verglichen.

- (1) 4-Methyl-5- β -acetoxyäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromidhydrobromid.
- (2) 4-Methyl-5- β -pyruvyloxyäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromidhydrobromid.
- (3) 4-Methyl-5- β -propionyloxyäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromidhydrobromid.
- (4) 4-Methyl-5- β -butyryl-oxpäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromidhydrobromid.
- (5) 4-Methyl-5- β -benzoyloxyäthyl-N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-(5)-methyl)-thiazoliumbromidhydrobromid.
- (6) Nicotnylaneurin.
- (7) 2-Methyl-3-acetoxy-4, 5-diacetoxymethyl-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-pyridinumbromidhydrobromid. (Heteroaneurin. I)
- (8) 3-Carbamid-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-pyridinumbromidhydrobromid. (Heteroaneurin. II)
- (9) 3-Carbiäthylamid-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-pyridinumbromidhydrobromid. (Heteroaneurin. III)
- (10) Aneurinhydrochlorid.

Alle Substanzen wurden 48 Stunden in Vakuumexsiccator über konz.

Schwefelsaure getrocknet, mit Mikrowage je äquimolekulare Menge entsprechend 2 mg Aneurinhydrochlorid genau gewogen, in 20 ccm physiologischer Kochsalzlösung gelöst, unmittelbar vor den Versuchen wurde, je 1 ccm davon mit 9 ccm physiologischer Kochsalzlösung verdünnt. Die Wirksamkeitsprüfung wurde in Taubengewichtstest nach Kimura⁽¹³⁾ und Imai⁽¹⁴⁾ durchgeführt. Diese Methode beruht auf der Erscheinung, dass ausgewachsene Tauben von etwa 330 g auf der Vitamin B₁-freien Kost etwa nach 3 Wochen 23% an Körpergewicht verlieren und auf Vitamin B₁-mangel beruhende Erscheinungen zeigen, und dass diese Gewichtsabnahme nur durch Zufuhr von Vitamin B₁ behoben kann. Bei der Untersuchung haben sie stets die folgende Grundkost verwendet.

Reisstarke, gereinigt	71.0
Casein, gereinigt	15.0
Salzgemisch (nach McCollum)	4.0
Schweinefett	2.0
Lebertran	2.0
Citronensaft	1.0

Dass die Tauben Lactoflavin, Vitamin B₃ und B₆ entbehren können, kann leicht daraus geschlossen werden, dass sie durch alleinige Zugabe von Aneurin zur Grundkost gut wachsen. Die Tauben wurden, bis zur Gewichtskonstanz mit einer Diät aus 3 Teilen Bohnen und 7 Teilen unpoliertem Reis gefüttert, und dann auf die oben erwähnte Grundkost gesetzt. Wenn die Tiere etwa nach 3 Wochen 23% an Körpergewicht verlieren, dann werden verschiedene Testpräparate ausgewertet. Wie aus Fig. XIII ersichtlich, entfaltet steigende Dosis von Aneurin auch steigende Wirkung (Aufsteigen der Körpergewichtskurve geht parallel der Menge des verabreichten Aneurins). Die Methode wurde zuerst im Jahre von 1937 von Kimura unter Verwendung von weissen Tauben begonnen. Weisse Taube sind aber schwer zugänglich, besonders in Mandschukuo. So verwendete Imai im hiesigen Laboratorium schwärzliche, gemischte Taube und bewies, dass auch gemischte Taube gut verwendbar ist, wenn noch die gemischte etwas unempfindlich gegen B₁-Mangel ist. Von der B₁-Auswertungsmethode liegen zwei Ausführungstechniken vor; (1) Wenn die Versuchstiere 23% an Körpergewicht verloren, erhalten sie taglich die zu prüfende Substanz während 11 Tagen und wird jeden zwei Tage das Körpergewicht gewogen. (2) Nach Herabsetzen des Körpergewichts bis 77% bekommen die Versuchstiere eine einmalige Dosierung der zu prüfenden Substanz. Die erste Technik ist umsändiger, aber zuverlässiger als der zweite. Andersseits ist bewiesen, dass avitaminotische Taube am empfindlichsten auf die Differenz der Aneurindosis von 20 γ bis 5 γ reagiert, während dieselbe Differenz bei der Dosis über 40 γ Aneurin keine zuverlässige Ergebnisse liefert. In dieser Mitteilung wählte ich als Vergleichsstandard 20 γ Aneurinhydrochlorid und gab diese Dosis Aneurin

(13) Kimura, *Nissin Igaku*, **26** (1937), 231.

(14) Imai, noch nicht publiziert.

und dementsprechende äquimolekulare Menge der zu prüfende Substanz in 2ccm physiologischer Kochsalzlösung per oral täglich während 11 Tagen und wog das Körpergewicht der Versuchstiere jeden zwei Tage. Ich verwendete junge Tauben im Gewicht 300–360 g, die Einzelkäfige gehalten wurden, bis Gewichtskonstanz mit einer Diät aus Bohnen und unpolierten Reis gefüttert wurden. Da nach drei Wochen Gewichtskonstanz erreicht wurde, bestimmte ich vom der vierten Wochen an jeden zwei Tage während 10 Tagen das Körpergewicht und berechnete das durchschnittliche Körpergewicht, hiess es als Anfangswert.

Ich teilte dann die Tauben in Gruppen auf, die einander möglichst gleichwertig zusammengesetzt sind (Durchschnitt: 210 g bis 315 g), dann setzt auf die folgende Diät

Reisstarke, gereinigt	71.0
Casein, gereinigt	15.0
Salzgemisch (nach McCollum)	4.0
Butter	7.0
Lebertran	2.0

Statt schwer zugängliches Schweinfett in der Kimuraschen Diät verwendete ich Butter. Citronensaft ist entbehrlich, da Taube keiner Ascorbinsäurezufuhr benötigt ist. Wenn die Tauben auf diese Kost 23% an ihren Gewicht verloren hat, wurden täglich die schon oben erwähnten zu prüfenden Substanzen gegeben, und das Körpergewicht jeden zwei Tage gewogen. In der Orthogonalen Koordination wurde die Veränderung des Körpergewichts auf die Ordinate, die Versuchstage auf die Abszisse aufgetragen und die Feldgrösse zwischen Körpergewichtskurve und der Abszisse annähernd nach folgender Gleichung gerechnet und diese Werte mit den Standardwerten von Aneurinhydrochlorid verglichen.

Feldgrösse am 11 ten Tage

$$J_{11} = G_3 + G_5 + G_7 + G_9 + G_{11}.$$

Wo G_3 die Differenz zwischen dem Körpergewicht vom ersten Tage und dritten Tage, G_5 die Differenz zwischen dem Körpergewicht an ersten und am fünften Tage, bedeutet, G_7 , G_9 , G_{11} desgleichen.

Nur die Nicotinsäureamid-pyrimidinverbindung (Heteroaneurin II) die Triacetyladermin-pyrimidinverbindung (Heteroaneurin I) wurden mit der zweiten Bestimmungstechnik ausgewertet; nämlich, wenn die Versuchstiere 23% an Körpergewicht auf B₁-Mangelkost verloren, erhielten sie eine einmalige Dosierung der zu prüfenden Substanzen und wurde täglich während 7 Tagen das Körpergewicht gemessen. Die zu prüfenden Substanzen wurden in Wasser gelöst und mittels Sonde per oral gegeben. Die approximative Flächenraum J zwischen der Körpergewichtskurve und der Abszisse ergibt sich durch die Formel

$$J_n = G_2 + G_3 + G_4 + \dots + G_n.$$

Durch Vergleich dieser J mit den Standardwerten, die an kristallini-

schem Aneurin festgestellt wurden, wurde die Wirksamkeit der zu prüfende Substanzen abgeschätzt. Der approximative Flächenraum des siebenten Tages ergibt sich durch die Formel

$$\Delta_7 = G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_7,$$

wo G_2 den Körpergewichtsunterschied zwischen dem ersten Tage und den zweiten, G_3 den Unterschied dem ersten und dem dritten bedeutet, und G_4 , G_5 die analoge Verhältnisse zeigen.

Tabelle 1.

Aneurindosis mg	D			
	Δ_5	Δ_7	Δ_9	Δ_{11}
0.03	52	92	140	188
0.025	47	83	123	163
0.02	41	73	106	138
0.015	31	53	76	97
0.01	20	33	46	56
0.0075	5	7	6	4
0.005	-10	-20	-34	-49
0	-35	-62	-108	-127

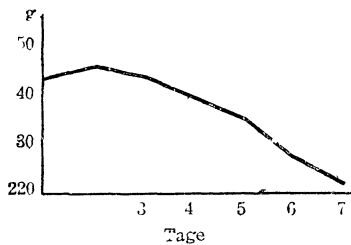


Fig. 1.

Tabelle 2.

Aneurindosis mg	D	
	Δ_5	Δ_8
0.04	24	3
0.03	0	-30
0.02	-25	-30
0.01	-32	-76
0	-44	-92

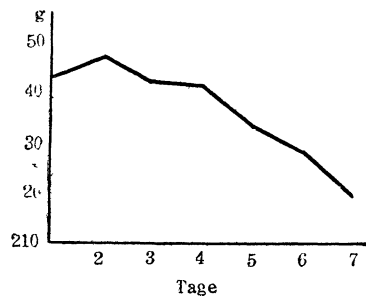


Fig. 2

Die Standardwerte der Technik I wurde in der Tab. I, die Standardwerte der Technik II in der Tab. 2 niedergelegt.

Tabelle 3. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach
Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol.]

Aneurinhydrochlorid														
Taube	Anfangs- körper- gewicht	A	B	C	K G.am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	D			
Nr.	in g	in g	%	Tag	Tage in g						A_5	A_7	A_9	A_{11}
6	330	254	77	29	254	281	289	285	291	290	62	93	130	166
44	305	237	78	17	237	244	252	252	252	256	22	37	52	71
1	304	234	77	27	234	255	257	260	262	270	44	70	98	134
21	292	228	78	29	228	259	274	272	287	291	77	121	180	243
28	290	225	78	23	225	246	255	261	258	268	51	87	120	163
5	329	252	77	21	252	263	280	280	272	291	39	67	87	126
14	315	242	77	27	242	266	253	263	268	278	35	56	82	118
Durch- schnitt	309	239	77	25	239	259	266	268	270	278	47	76	107	146

(1) Aneurinhydrochlorid (Tab. 3, Fig. 3)

Aus Vergleich des approximativen Flächenraum mit den Standards-
werten ausgewertet, zeigten diese B_1 -Kristalle fast theoretische Werte.

(2) Acetylaneurin (Tab. 4, Fig. 4).

Im Gegensatz zur Erwartung von R. Kuhn scheint die acetylierung
des Aneurins die Herabsetzung der Wirksamkeit herbeizuführen. A_{11}
entspricht einer Menge von 0.017 mg Aneurin.

Tabelle 4. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach
Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol.

Tauben	Anfangs- körper- gewicht in g	Acetylaneurin										D			
		A	B	C	K G am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''					
		in g	%	Tag							A ₅	A ₇	A ₉	A ₁₁	
Nr															
20	330	225	77	30	255	278	276	283	279	287	44	72	96	128	
23	306	236	77	16	236	254	262	246	235	263	44	54	53	80	
43	305	234	77	22	234	245	228	250	235	247	5	21	22	35	
20	334	250	75	21	250	272	280	299	287	292	52	101	138	180	
22	307	241	79	21	241	262	267	277	271	275	47	83	113	148	
29	300	234	78	20	234	248	249	259	259	262	29	54	79	107	
9	306	236	77	31	236	247	252	263	268	263	27	54	86	113	
13	305	230	75	26	230	342	248	254	253	254	30	54	77	101	
26	328	251	76	27	251	266	279	282	272	288	43	74	95	132	
Durch- schnitt	314	241	77	24	241	268	260	268	262	270	36	63	84	114	

A) Körpergewicht unmittelbar vor dem Beginn der Verabreichung der zu prüfenden
Substanz.

B) $A \times \frac{100}{\text{Anfangswerte}}$

C) Zur Gewichtsabnahme erforderliche Tage.

D) Approximativer Flächenraum.

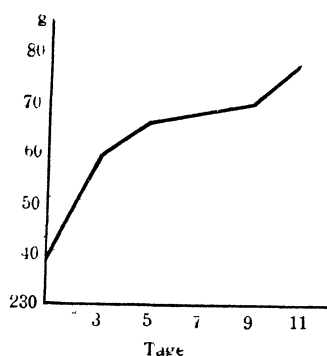


Fig. 3

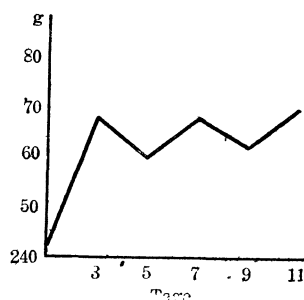


Fig. 4

(3) Pyruvylaneurin (Tab. 5, Fig. 5)

Trotz meiner Erwartung erfolgt auch hier die Pyruvylierung des Aneurins die starke Herabsetzung der Wirksamkeit. Es ist deshalb interessant, da das antagonistische Verhältniss zwischen dem Aneurin und der Brenztraubensäure bei Beriberi vorliegt. M_{11} entsprach einer Menge von weniger als 0.005 mg Aneurin, d. h. die Aneurinwirkung wurde bis unter $\frac{1}{4}$ herabgesetzt.

Tabelle 5. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol.

Tauben Nr	Anfangs- körper- gewicht in g	Pyruvylaneurin									D			
		A in g	B %	C Tag	K G.am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	D_5	D_7	D_9	D_{11}
28	318	244	77	21	244	228	222	210	213	Op.	-38	-72	-103	—
7	316	241	76	22	241	238	239	227	221	215	-5	-19	-39	-65
38	307	236	77	20	236	243	237	232	229	229	8	4	-3	-10
11	298	230	77	30	230	234	226	220	Op.	—	0	-10	—	—
10	336	261	78	25	261	265	247	240	237	230	-10	-31	-55	-86
32	311	240	77	25	240	232	225	222	222	208	-23	-41	-59	-91
Durch- schnitt	314	242	77	24	242	240	233	225	224	221	-11	-28	-52	-63

Op = Opisthotonus.

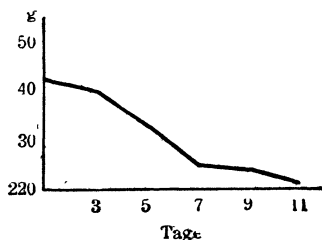


Fig. 5

(4), (5) Propionylaneurin und Butyrylaneurin. (Tab. 6, Fig. 6 und Tab. 7, Fib.. 7)

Tabelle 6. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millinol.

Tauben	Anfangs- körper- gewicht in g	Propionylaneurin										D			
		A	B	C	K G.am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	d_5	d_7	d_9	d_{11}	
Nr	in g	%	Tag												
24	327	248	76	24	248	262	275	275	275	279	41	68	95	126	
19	312	240	77	24	240	272	269	276	274	270	61	97	131	161	
9	331	256	77	25	256	237	285	298	305	299	60	102	151	194	
15	297	228	77	23	228	245	246	255	262	263	35	62	96	131	
25	313	242	77	22	242	259	263	271	265	277	38	67	90	125	
Durch- schnitt	316	243	77	24	243	265	268	275	276	278	47	79	113	147	

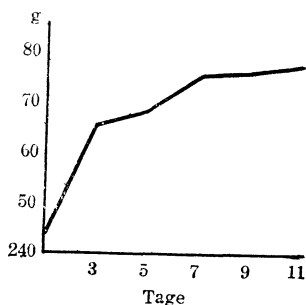


Fig 6

Beide Substanzen zeigten fast dieselbe Wirksamkeit die Aneurinhydrochlorid. d_{11} des Propionylaneurins entsprach einer Menge von 0.0218 mg, während d_{11} des Butyrylaneurins einer Menge von 0.0216 mg Aneurinhydrochlorid entsprach.

Tabelle 7. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol.

Tauben	Anfangs- körper- gewicht in g	Butyrylaneurin										D			
		A	B	C	K G am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	d_5	d_7	d_9	d_{11}	
Nr.	in g	in g	%	Tag											
21	317	245	77	27	245	268	275	280	282	286	53	88	125	166	
22	316	245	78	20	245	273	275	272	278	278	58	85	118	151	
18	308	237	77	27	237	255	247	255	263	264	28	46	72	99	
31	323	251	78	25	251	292	283	285	291	291	73	107	147	187	
34	297	230	77	22	230	240	251	250	264	284	31	51	85	139	
33	321	247	77	23	247	267	271	274	271	284	44	71	95	132	
Durch- schnitt	314	243	77	24	243	266	267	269	275	281	48	75	107	146	

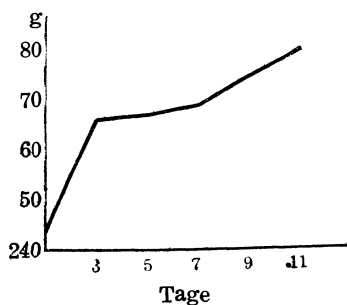


Fig. 7

(6) Benzoylaneurin (Tab. 8, Fig. 8)

Die Benzoylierung des Aneurins versucht auch Herabsetzung der Wirksamkeit. Δ_{11} entsprach einer Menge von 0,0157 mg Aneurins.

Tabelle 8. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von $0,5 \times 10^{-3}$ Millimol.

Tauben	Anfangs- körper- gewicht in g	Benzoylaneurin										D			
		A	C	B	K.G.am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	Δ_5	Δ_7	Δ_9	Δ_{11}	
Nr.	in g	%	Tag												
40	324	247	76	24	247	252	264	254	267	264	22	29	49	66	
15	317	242	76	22	242	266	260	262	262	273	42	62	82	113	
34	300	229	76	34	229	247	251	253	256	263	40	69	96	130	
16	337	251	74	19	251	271	276	267	259	267	45	61	69	85	
13	311	240	77	29	240	248	248	256	270	276	16	32	62	98	
30	298	226	76	26	226	242	240	250	259	264	30	54	87	125	
Durch- schnitt	315	237	76	24	239	255	257	258	262	268	33	51	74	103	

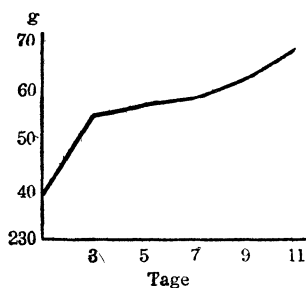


Fig. 8

(7) Nicotinylaneurin. (Tab. 9, Fig. 9)

Die Nicotinsäure wurde zuerst von U. Suzuki in Reiskleie aufgefunden und von Funk als ein Bestandteil des Vitamin B₁-Moleküls angesprochen. Sie ist nun als Antipellagravitamin anerkannt. Noch heute glaubte C. Funk das Vorhandensein des schwefelfreien antineuritischen Vitamins.

Er denke vielleicht eine Pyridinketnhaltige Verbindung. In dieser Beziehung sei der Nicotinsäureester des Vitamins-B₁ eine sehr interessante Verbindung. Durch Nicotinylierung wurde indessen die Aneurinwirkung nicht nur gesteigert, sondern stark abgeschwächt. J₁₁ entsprach einer Menge von 0.0089 mg Aneurinhydrochlorid.

Heteroaneurin

Man heisst im allgemeinen die schwefelfreie Pyrimidin-pyridinumverbindungen als Heterovitamine. Von diesen Reihen sind einige bereits bekannt.

Tabelle 9. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol.

Tauben	Anfangs- körper- gewicht in g	Nicotinylaneurin										D			
		A	B	C	K.G.am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	d_5	d_7	d_9	d_{11}	
Nr.	in g	in g	%	Tag											
41	340	262	77	24	262	275	270	271	272	275	21	30	40	53	
2	303	231	76	26	231	231	235	238	241	248	4	11	21	38	
25	326	253	78	29	253	257	261	253	257	255	12	12	16	18	
10	315	246	78	27	246	255	256	258	243	246	19	31	28	28	
Durch- schnitt	321	248	77	27	248	255	256	255	253	256	14	21	26	34	

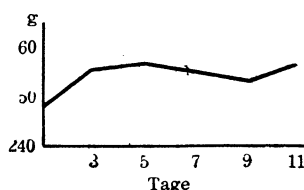


Fig. 9

(8) Heterovitamin I (Tab. 10, Fig. 10)

Das Adermin ist ein zwei Methylalkoholgruppe tragendes Pyridon. Die quartäre Base, welche durch Verbinden dieses Vitamins mit Pyrimidinverbindung besteht, scheint sowohl Vitamin B₆ als auch Heteroaneurin sehr interessant. Es hat auch eine geringe antineuritische Wirkung, wenn auch sehr schwach. A₇ ist weniger als eine Menge von 0.005 mg Aneurinhydrochlorid. Mit der Technik II entsprach 1 mg Sub. 0.033 mg Aneurin. (Fig. I, Tab. XIII)

Tabelle 10. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} millimol.

2-Methyl-3-acetoxy-4, 5-diacetoxymethyl-N-
(2-methyl-4-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-
pytidinumbromidhydrobromid.

Tauben Nr.	Anfangs- körper- gewicht in g	A in g	B %	C Tag	K.G.am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	D			
											A ₅	A ₇	A ₉	A ₁₁
39	336	260	77	31	260	260	257	249	252	246	-3	-14	-22	-36
35	303	230	76	26	230	221	222	212	218	207	-17	-35	-47	-70
33	301	227	75	22	227	220	215	210	202	193	-19	-36	-61	-95
Durch- schnitt	313	239	76	26	239	234	231	223	224	215	-13	-23	-43	-67

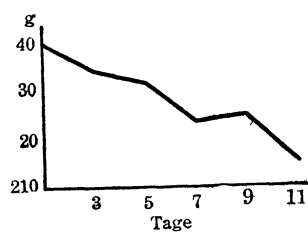


Fig. 10

Tabelle 11. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol. 3-Carbamid-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl)-(5)-methyl-pyridiniumbromidhydrobromid.

Tauben Nr	Anfangs- körper- gewicht in g	A in g	B %	C Tag	K.G am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	D			
											Δ_5	Δ_7	Δ_9	Δ_{11}
3	346	266	77	20	266	250	258	249	Op	—	-24	-41	—	—
17	302	227	75	21	227	218	Op.	—	—	—	—	—	—	—
12	295	220	75	19	220	206	195	193	Op.	—	-39	-66	—	—
Durch- schnitt	314	238	76	20	238	225	227	221	Op	—	-32	-54	—	—

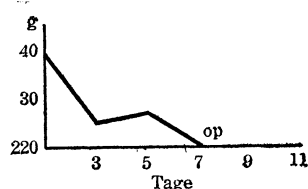


Fig. 11

(9) Heterovitamin II (Tab. 11, Fig. 11)

Die Wirkung dieser Substanz ist so schwach, dass es unmöglich ist, die Wirkung mit Bestimmungstechnik I zu bestimmen. Mit Bestimmungstechnik II unter Anwendung von 1 mg ausgewertet, entsprach Δ_7 einer Menge von 0.0277 mg Aneurin. (Fig. II, Tab. XIV)

Tabelle 12. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 0.5×10^{-4} Millimol. 3-Carbiäthylamid-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl)-(5)-methyl-pyridinium-bromidhydrobromid.

Tauben Nr	Anfangs- körper- gewicht in g	A in g	B %	C Tag	K.G am ersten Tage in g	3''	5''	7''	9''	11''	D			
											Δ_5	Δ_7	Δ_9	Δ_{11}
4	337	254	75	22	254	249	237	242	Op.	—	-22	-34	—	—
36	304	234	77	23	234	237	236	231	214	214	5	2	-18	-38
27	299	232	77	24	232	226	218	213	199	202	-20	-39	-72	-102
Durch- schnitt	313	240	76	23	240	237	230	229	207	208	-12	-24	-45	-70

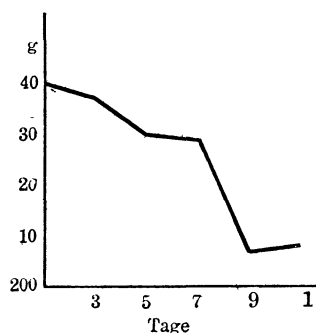


Fig. 12

(10) Heterovitamin III. (Tab. 12, Fig. 12)

Dieses Vitamin ist als Substanz II ein wenig wirksamer, aber A_{11} liegt unter einer Menge von 0.005 mg Aneurin.

Tabelle 13. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach Verabreichung von 2.5×10^{-4} Millimol. 2-Methyl-3-acetoxy-4, 5-diacetoxymethyl-N (2-methyl-4-aminopyrimidyl-(5)-methyl)-pyridiniumbromidhydrobromid.

Tauben Nr.	Anfangs- körper- gewicht in g	A in g	B %	C Tag	K G am ersten Tage in g	2''	3''	4''	5''	6''	7''	C Δ_5 Δ_7	
5	323	250	77	25	250	259	260	256	246	240	234	21	- 5
1	313	245	78	22	245	249	248	245	240	234	231	2	-23
40	299	233	78	17	233	227	221	216	219	208	201	-14	-32
Durch- schnitt	312	243	78	21	243	245	243	239	235	227	222	3	-20

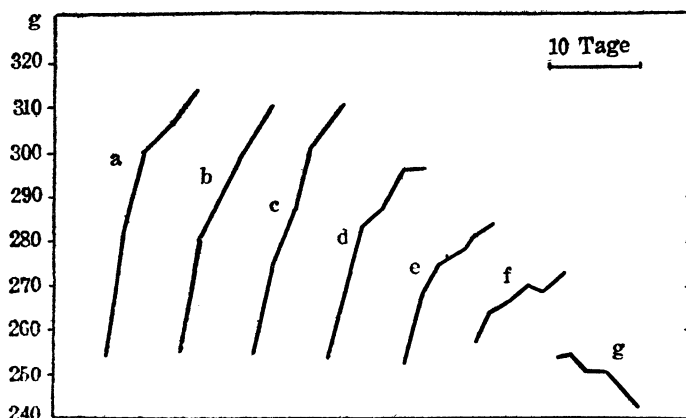


Fig. 13

Jede Kurve zeigt Durchschnittswerte von 10 Tauben.

a) 0.1 mg	täglich	} Aneurinhydrochlorid
b) 0.05 mg	"	
c) 0.04 mg	"	
d) 0.03 mg	"	
e) 0.02 mg	"	
f) 0.01 mg	"	
g) 0.005 mg	"	

Tabelle 14. Körpergewichtsveränderung der Tauben nach
Verabreichung von 2.3×10^{-4} Millimol.
3-Carbamid-N-(2-methyl-4-aminopyrimidyl-
(5)-methyl)-pyridinumbromidhydrobromid.

Tauben Nr.	Anfangs- körper- gewicht in g	A in g	B %	C Tag	K.G.am ersten Tage in g	2''	3''	4''	5''	6''	7''	C A ₅ A ₇	
3	312	241	77	31	241	240	239	238	234	228	217	-13	-50
12	332	255	77	27	255	261	258	250	244	240	229	-11	-25
7	301	232	77	21	232	239	230	236	220	216	210	- 3	-41
Durch- schnitt	315	243	77	26	243	247	242	241	233	228	219	- 9	-39

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung von Stipendium der Sudmandschurei-Eisenbahngesellschaft und Nippon Gakujutsu Shinkokai durchgeführt.

Einen Teil der Mikroanalyse verdanke ich dem chemischen Laboratorium von Firma-Takeda (K. Makino).

Zum Schluss spreche ich Dr. S. Morii meinen herzlichen Dank für seine wertvolle Hilfe aus.

*Aus der biochemischen Abteilung des Davren-Hospitals,
Davren.*

Studies on Amino-acids and Related Compounds. XVI. Formation of *L*-Methionine-Sulphone and β -Methylsulphone- Propionic Acid from *L*-Methionine by Electrolysis.

By Yoshitaro TAKAYAMA and Saburo MIDUNO.

(Received October 29, 1944.)

The electrolytic oxidation of crude leucine was carried out in the same manner as described in Part XI,⁽¹⁾ and hydrogen sulphide, β -methylsulphone-propionic acid, and isovaleraldehyde as well as isovaleric acid were obtained. The formation of these sulphur-containing compounds might be ascribed to methionine. Moreover, the elucidation of the mechanism of the oxidation of methionine seemed to be important from the viewpoint of biochemistry. On these considerations, the electrolysis of methionine was studied and the results are described in the present paper.

Butz and Vignend (1932)⁽²⁾ obtained homocystine and a little dimethyl disulphide from methionine by heating in 18N-sulphuric acid at 125–135° for 8 hours. Toennies and Kolb (1938)⁽³⁾ isolated methionine-sulphoxide from *DL*-methionine by its oxidation with hydrogen peroxide. Observing the formation of methyl mercaptan from *L*-methionine by heating with barium hydroxide and water at 160° under 100 pounds pressure for 5 hours, Onitake (1938)⁽⁴⁾ pointed out that the formation of methyl mercaptan from protein by heating with potassium hydroxide might be ascribed to methionine. Moreover, the same author has reported that *L*-methionine gave methyl mercaptan by the action of microorganisms, but not hydrogen sulphide even by the same microorganisms.

In the literature, the report on the electrolytic oxidation of methionine could not be found. The present authors (1938) obtained hydrogen sulphide, methyl mercaptan and β -methylsulphone-propionic acid, and reported these facts at the annual meeting of the Chemical Society of Japan in 1939. At that time, the authors had isolated methionine-sulphone, but gave only notice of its presence, as the analysis was not completed. Afterwards it was confirmed by the authors that the methionine-sulphone thus obtained was in its optically active form: $[\alpha]_D^{19} = +11.50$.

Recently, Virtanen, Laine, and Toivonen (1940)⁽⁵⁾ intended to esti-

Translated by the authors from *J. Chem. Soc. Japan*, **63** (1942), 485.

(1) Y. Takayama, T. Harada and S. Miduno, this Bulletin, **12** (1937), 342.

(2) L. W. Butz and V. d. Vigneud, *J. Biol. Chem.*, **99** (1932), 135; L. W. Butz, *ibid.*, **97** (1932), xxi.

(3) G. Toennies, J.J. Kolb, *J. Biol. Chem.*, **128** (1938), 399; G. Toennies, *Science*, **88** (1938), 545, *Chem. Abstracts*, **33** (1939), 1271.

(4) J. Onitake, *J. of the Osaka Medical Soc*, **37** (1938), 263, Onitake and Iihara, *ibid.*, **37** (1938), 561.

(5) A I Virtanen, T Laine and T. Toivonen *Z. Physiol. Chem.*, **266** (1940), 193.

mate methionine as the dimedon compound of methylthiopropionaldehyde formed by its oxidation with ninhydrin. More recently Toennies (1941)⁽⁶⁾ has obtained *dl*-methionine-sulphone from methionine by its oxidation with hydrogen peroxide in the presence of molybdate and perchloric acid. Tsuchiya (1941)⁽⁷⁾ has reported on the detection of methionine by the colour reaction of methyl mercaptan formed by the action of alkali on it.

The authors electrolysed *l*-methionine prepared⁽⁸⁾ from the leucine-fraction of the hydrolysate of soy bean protein, in dilute sulphuric acid at 100° or at ordinary temperature.

In the case of 100°, the electrolysis was tried in an undivided cell with a lead peroxide anode and a lead cathode. During the electrolysis, the volatile oxidation products from the cell was distilled through the delivery tube into a receiver, as described in Part XI. The volatile oxidation products containing sulphur were confirmed as hydrogen sulphide and methyl mercaptan. As non-volatile oxidation products, β -methylsulphone-propionic acid and *l*-methionine-sulphone were isolated.

In the case of ordinary temperature, the electrolysis was tried in a divided cell under the following conditions.

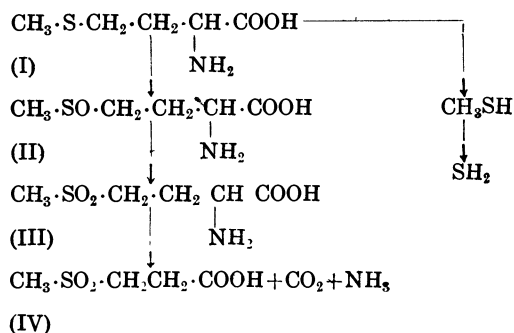
Electrodes: Lead peroxide anode and lead cathode; Cell: an inner porous pot served as the anode compartment and an outer glass cylinder as the cathode compartment.

In the first case: Anolyte, solution of methionine in dilute sulphuric acid; catholyte, dilute sulphuric acid.

In the second case: Anolyte, dilute sulphuric acid; catholyte, solution of methionine in dilute sulphuric acid.

In the first case, the intensity of colour reaction of methyl mercaptan formed in the anode compartment gradually increased, while the colour reaction of the methyl mercaptan produced in the cathode compartment was slower in its appearance, but higher in its intensity than that of the gas formed in the anode compartment, as the electrolysis proceeded.

In the second case, hydrogen sulphide and methyl mercaptan were not detected in the anode gas. In the cathode gas, hydrogen sulphide was detected when the current quantity amounted 2F/mol, and its formation



(6) G. Toennies and J. Kolb, *J. Biol. Chem.*, **140** (1941), 131.

(7) Y. Tsuchiya, *Bulletin of the Agricul. Chem. of Japan*, **17** (1941), 4b.

(8) Y. Takayama and Y. Tsuchiya, *ibid.*, **17** (1941), 61.

seemed to be favoured by heating, but methyl mercaptan was not detected.

From these facts, it may be concluded that in the formation of methyl mercaptan the anodic oxidation of methionine seems to be necessary, and the formation of hydrogen sulphide may be ascribed to the reduction of methionine and methyl mercaptan. In fact, the formation of hydrogen sulphide from methyl mercaptan by cathodic reduction was confirmed experimentally, as is described below.

From the above results, the mechanism of the electrolytic reaction of methionine in dilute sulphuric acid may be represented as follows:

l(-)-Methionine(I) is first oxidised to *l*(+)methionine-sulphoxide (II) which is rapidly oxidised to *l*(+)methionine-sulphone(III), then *l*(+)methionine-sulphone is oxidised to methylsulphone-propionic acid (VI) with the splitting-off of ammonia and carbon dioxide. The mechanism of the formation of methyl mercaptan can not be concretely elucidated, but it seems probable that methionine is first oxidised and then produces methyl mercaptan. It may be probably said that hydrogen sulphide is the cathodic reduction product of methionine or methyl mercaptan. In these experiments, it was found that the sulphur atom of methionine was more sensitive than its amino-group to anodic oxidation.

One of the authors (Miduno)⁽⁹⁾ has further studied the mechanism of the oxidation of methionine and reported the results in the Journal of the Chemical Society of Japan (63(1942), 1317).

Toennies and Kolb, as described above, obtained methionine-sulphone from methionine by oxidation with hydrogen peroxide only when two catalysers were present, while the present authors easily obtained it in its optically active form by electrolysis under suitable conditions, moreover in good yield.

Methyl-mercapto-propionaldehyde and its alcohol which are the derivatives of methionine are some components of the essence of soy. Some part of the smell produced from protein by hydrolysis with strong acid will probably be due to the oxidation and reduction products of methionine.

Experimental.

1. The gaseous substances and organic acids containing sulphur produced from crude leucine.

A. *The gaseous substances containing sulphur.* It was found that the gaseous mixture with disagreeable smell evolved during the electrolysis of crude leucine at 100° contained hydrogen sulphide and methyl mercaptan. Hydrogen sulphide was fixed by dry lead acetate. Methyl mercaptan was precipitated with mercuric cyanide. The precipitate was washed twice with alcohol and then with water. It was dried in a desiccator and its sulphur was determined by Bailey's method. (Found: S, 21.67;

(9) The oxidative decomposition of *l*-methionine-sulphoxide and *l*-methionine-sulphone by electrolysis.

21.65. Calculated for $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$: S, 21.72%).

B. *Non-volatile acid containing sulphur.* The electrolysate in the cell was neutralised with sodium hydroxide and concentrated. The crystals (sodium sulphate); which separated out, were filtered off. The filtrate was acidified with sulphuric acid and distilled with steam to separate the volatile acids. The remaining solution was extracted with ether. From the ethereal solution, crystalline substance was separated and identified as succinic acid: m.p. 184–185°. (Found: N/10-NaOH, 17.75 cc. Calculated for $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$: N/10-NaOH, 17.91 cc. Found: Ag, 64.35. Calculated for $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Ag}_2$: Ag, 64.63%).

The mother liquor of succinic acid was neutralised with barium hydroxide and concentrated. The separated barium succinate was filtered off. The filtrate was treated with sulphuric acid, and the liberated acid was neutralised with sodium hydroxide and evaporated up. The mass thus obtained was treated with concentrated hydrochloric acid and evaporated to expel the excess of hydrochloric acid, and then extracted with alcohol (99%). After removal of alcohol, crystals were obtained and recrystallised from water (m.p. 102–104°) and then from alcohol. It was identified as β -methylsulphone-propionic acid, $\text{CH}_3\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. This acid coincided with the acid which was obtained by Schneider (1910)⁽¹⁰⁾, and Barger and Coyne (1928)⁽¹¹⁾. The yield was 17 g. from 1 kg. of crude leucine. (Found: N/10-NaOH, 13.13 cc; S, 21.51. Calculated for $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$: N/10-NaOH, 13.15 cc; S, 21.08%).

II. Electrolysis of methionine at 100°.

The electrolysis of methionine was undertaken in the same apparatus as described in Part XI. The volatile substances distilled with steam were conducted into a receiver, and the uncondensed gas was led into an ice-cold washing bottle containing water and then dried with calcium chloride. Hydrogen sulphide in the gas thus treated was fixed with solid lead acetate by Reith's method and the methyl mercaptan in the gas was caught in an isatin-sulphuric acid or precipitated as mercaptide with mercuric cyanide. The electrolysate in the cell was treated with ether. From the part soluble in ether, β -methylsulphone-propionic acid was isolated, and from the insoluble part ammonia and *l*-methionine-sulphone were isolated.

The above-mentioned electrolysis was carried out under the following conditions.

Electrolysate: *l*-Methionine (1.4980 g, 10 m. mol) dissolved in $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (32 cc). Electrodes: Anode PbO_2 , 2×5 cm. Cathode Pb, 2×5 cm. C.D.: 2 amp/dm². 2.7 volts, 8F/mol, 100°, $\text{NH}_2\text{-N/T.N.}$, 77.3% (after electrolysis).

A. *Volatile substances. The confirmation of hydrogen sulphide and methyl mercaptan.*

Hydrogen sulphide was fixed on dry granular lead acetate in absorp-

(10) W. Schneider, *Ann* 375 (1910), 234.

(11) G. Barger and F. P. Coyne, *Biochem. J.*, 22 (1928), 1417.

tion tubes, and methyl mercaptan was precipitated with mercuric cyanide. On decomposing the precipitate with dilute hydrochloric acid, free methyl mercaptan was obtained, and tested with sodium nitroprusside, isatin-sulphuric acid (red), mercuric chloride (milky white precipitate) and lead acetate (yellow precipitate). (Found: S, 20.30. Calculated for $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$: S, 21.72%).

Neutral and acidic substances distilled with steam. Acidic part in the distillate (102 cc) required 47.1 cc of N/10-NaOH. Neutral part in the distillate gave the positive reaction of fuchsin-sulphurous acid solution, and gave a little precipitate of *p*-nitrophenylhydrazone.

B. *Non-volatile substances with steam. β -Methylsulphone-propionic acid.*

The electrolysate was concentrated and extracted with ether. On expelling ether from the ethereal solution, a syrupy solution was obtained. After neutralising the solution with barium hydroxide, it was concentrated and precipitated with absolute alcohol. The syrup with precipitates was dissolved in water and freed from Ba^{++} and SO_4^{--} as usual, then decolourised, and concentrated to crystallise. The crystals (1.3 g) were recrystallised from water: m.p. 100–103°. It was identified as β -methylsulphone-propionic acid (Found: N/10-NaOH, 10.34 cc; S, 21.12. Calculated for $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$: N/10-NaOH, 10.31 cc; S, 21.08%).

Ammonia and *l*-methionine-sulphone. The above-described residue of ethereal extraction was alkalinised with an excess of barium hydroxide and distilled at 60–70° under reduced pressure. The distillate was caught in hydrochloric acid (hydrochloride 2.313 g). It was identified as ammonia. (Found: Pt, 43.66. Calculated for $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: Pt, 43.96%).

The solution freed from ammonia was saturated with carbon dioxide to precipitate Ba^{++} and concentrated to crystallise. The crystals (2.31 g) were separated, and from the mother liquor more crystals (0.718 g) were obtained on adding absolute alcohol. They were recrystallised from water (m.p. 245–246°) and confirmed as *l*-methionine-sulphone. (Found: N, 7.74; $\text{NH}_2\text{-N}$, 7.69; S, 18.33. Calculated for $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$: N, 7.73; $\text{NH}_2\text{-N}$, 7.73; S, 17.69%). Copper salt (Found: N, 6.61. Calculated for $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N Cu}/2$: N, 6.53). $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +11.5^\circ$.*

III. Electrolysis of methionine at ordinary temperature (about 20°).

The electrolysis of methionine was undertaken in an anode solution as well as a cathode solution at ordinary temperature and its details were as follows:

Apparatus and treatments. A cylindrical lead peroxide anode (5×8 cm.) was placed in a porous pot which served as the anode compartment. A cylindrical lead cathode (6×13.5 cm.) was placed in an outer glass jar and encircled the porous pot. The inner porous pot was provided with a rubber stopper carrying two glass tubes, the one being an air inlet tube, and the other a gas delivery tube. The outer jar had a rubber ring

* *l*(+)-Methionine sulfoxide $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +5.4^\circ$.

stopper which was also provided with similar two tubes.

To separate the volatile substances such as hydrogen sulphide and methyl mercaptan evolved from the electrolysate, a current of air was passed during the electrolysis under the same conditions, through both the anode and the cathode compartments.

The gaseous substances together with the air were passed through an ice-cold washing bottle containing water, and led into tubes with dried granular lead acetate to fix hydrogen sulphide, and then into an isatin-sulphuric acid solution or a mercuric cyanide solution (3%) to catch methyl mercaptan. Finally, the gas was collected over water.

A. The electrolysis of methionine in the anode solution.

A solution of methionine (1.492 g, 10 m. mol) in $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (34 c.c.) was electrolysed in the anode compartment, the catholyte being N-sulphuric acid (70 c.c.). Anodic current density: 2 amp./dm.², 3 volts, 20°.

Methyl mercaptan. From the beginning of the electrolysis, the anode gas changed the colour of the isatin-sulphuric acid gradually to green, and when the current quantity amounted to 3F/mol, its characteristic green colour developed, while the cathode gas began to change the colour of the solution from 4F/mol and finally gave more intense green colour than that given by the anode gas.

After the current quantity amounted to 12F/mol, both gases were absorbed, separately in the mercuric cyanide solution (3%), more current 2F/mol being passed. The precipitates of methyl-mercaptide given by both gases were far less than in the electrolysis at 100°.

Hydrogen sulphide. The anode gas gave no reaction of hydrogen sulphide, while the cathode gas began to form lead sulphide from 4F/mol and yielded the layer of 2 mm. of lead sulphide.

B. The electrolysis of methionine in the cathode solution.

A solution of methionine (1.4923 g, 10 m. mol) in $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (65 c.c.) was electrolysed in the cathode compartment, its current density being 1 amp./dm.², and the anolyte $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ (35 c.c.). All the treatments were same as in the case of the electrolysis in the anode compartment. The anode gas contained neither hydrogen sulphide nor methyl mercaptan. In the cathode gas, hydrogen sulphide was detected from 2F/mol and its amount appeared to increase by heating, but methyl mercaptan was not detected.

IV. The electrolysis of methyl mercaptan at ordinary temperature.

Methyl mercaptan free from hydrogen sulphide was electrolysed in the above-described cell. When the electrolysis of methyl mercaptan was undertaken in the cathode compartment (C.D.: 1 amp./dm.²), hydrogen sulphide was confirmed with both lead acetate paper and CdCl_2 -solution. On the contrary, in the case of the anode compartment no trace of hydrogen sulphide was detected.

Analyse radioactive des sources minérales de Masutomi.

Par Kazuo KURODA.

Dans nos premières mémoires,⁽¹⁻⁵⁾ nous avons déterminé la teneur en radon dans les eaux minérales de Masutomi. Voici rassemblées dans le tableau 1. les analyses effectuées en avril 1944. Parmi les eaux étudiées, on constate que celles de la source A49 est de beaucoup la plus riche en radon, avec 5870 Mache. (9230 Mache en juin 1943).⁽⁴⁾ Cette valeurs élèvent la station de Masutomi au premier rang des stations radioactives japonaises.

Tableau 1.

Teneur en radon dans les eaux minérales de Masutomi.

(Reçu le 28 octobre 1944.)

[Avril 1944]

Source	Date	T(°C)	pH	Emanation du radium (en Mache)
(1) A49	19	—	—	5870
(2) A49	19	18 0	6 5	5760
(3) A49	19	—	—	5500
(4) A49	20	19 2	6.5	4960
(5) A49	19	—	—	4940
(6) A49	16	18 2	6 5	3770
(7) A49	20	—	—	3110
(8) A 9	17	14.2	6.3	1200
(9) A 8	17	20 0	6 2	900
(10) B 9	19	11.0	6.5	523
(11) B 4	18	19.7	5.85	458
(12) B 8	19	13 0	6 3	448
(13) C 4	20	12.8	6.35	239
(14) C 4	20	—	6 45	214
(15) C32	20	23.0	6.5	189
(16) C32	20	23.0	6.65	179
(17) A 7	17	23 0	6 3	64.8
(18) B 7	19	23 3	6.3	7.82
(19) A 3	19	28.5	6.2	2.73
(20) A 1	20	31.0	6 2	1.89
(21) E 2*	18	7.8	4.55	0.99
(22) E22	18	4.2	6.3	1.20
(23) E23**	18	14.0	6.6	0.74
(24) E24	18	6.8	—	0 21
(25) E25	18	7.0	6.3	0 81
(26) E27	18	7.0	—	0.42

Shinosawa-Kuromori-Kosen, Fujiwara-Tanie.
Kuromori-Kosen-Yoshinokan-no-Yu.

Tous mes remerciements sont dus à M. le Prof. Kenjiro Kimura qui n'a pas cessé de s'intéresser très activement à mon travail et de donner tant de renseignements précieux. Nous exprimons notre reconnaissance au Ministère de l'Instruction publique pour la subvention à titre d'encouragement aux recherches scientifiques.

*Faculté de chimie, Département de science,
Université Impériale de Tokio.*

-
- (1) S. Oana et K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **15** (1940), 363.
 - (2) S. Oana et K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **17** (1942), 397.
 - (3) K. Kuroda et M. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **17** (1942), 489.
 - (4) K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **19** (1944), 33.
 - (5) S. Oana et K. Kuroda, *Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Natur- und Volkerkunde Ostasiens*, Band 33 Teil E (1943).