

and the electrolytic solutions respectively) should increase on decrease of the dielectric constant of the solvent. In fact, it has been found to decrease with decreasing dielectric constant for the greater part of the range examined (Fig. 1). In pure solvents of the homologous series of normal alcohols, methyl-amyl, the salting-out of 2-cinchonine by 1.000 M sodium iodide increases with decreasing dielectric constant, in agreement with theory (Fig. 2).

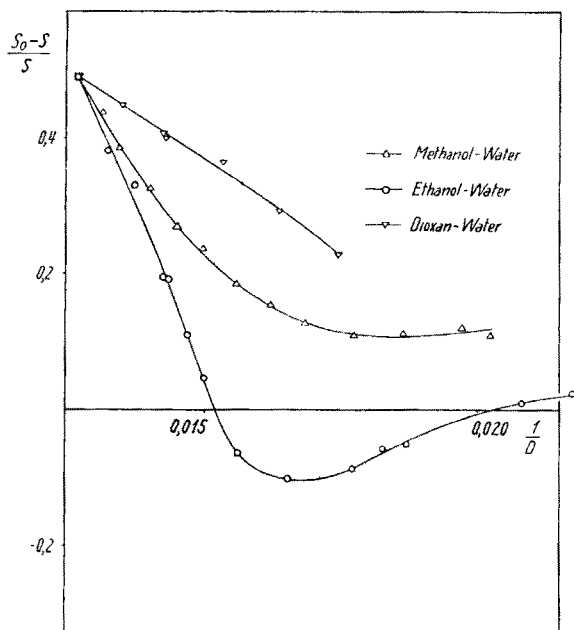


Fig. 1.

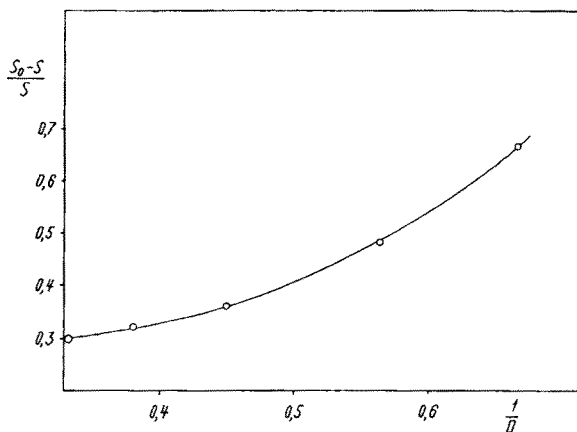


Fig. 2.

The anomalous results in mixed solvents provide striking evidence for the preferential solvation of NaCl by water in the mixtures, upon which assumption the results can be interpreted. On addition of, say, ethanol to water, the S is increased; $S_0 - S$ however, cannot be expected to increase in a parallel manner, because although the decrease of dielectric constant increases the ion-dipole attractive forces, the alcohol, being by hypothesis not included in the solvation sheath, has its solvent power for benzoic acid relatively unaffected by the presence of the electrolyte and therefore a net decrease of $\frac{S_0 - S}{S}$ may be reasonably expected to occur

on addition of ethanol (decrease of dielectric constant). Analogous reasoning can be applied to mixtures of water with methanol or dioxan. At higher non-aqueous compositions, the organic solvent molecule may be expected to take an increasing part in the solvation sheaths of the ions, so that the effects of preferential solvation are reduced, and eventually the dependence of $\frac{S_0 - S}{S}$ on $\frac{1}{D}$ would be expected to tend towards that theoretically predicted for homogeneous dielectric media. This tendency is seen for the alcohol molecules, but not for the relatively large, less polarisable, dioxan molecule in the range in which measurements were practicable.

J. O'M. BOCKRIS and

H. EGAN (Beit Scientific Research Fellow)

Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry,
Imperial College, London, Science Department, Acton
Technical College, London, July 9, 1947.

Zusammenfassung

Es wurde die aussalzende Wirkung von Kochsalz auf Lösungen von Benzoesäure untersucht, und zwar in den Lösungsmittelgemischen: Äthylalkohol/Wasser, Methylalkohol/Wasser, Dioxan/Wasser. Entgegen den von der Theorie gemachten Voraussagen (DEBYE, MCAULEY, BUTLER) nimmt in allen untersuchten Fällen die aussalzende Wirkung des Elektrolytzusatzes bei zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches ab. Diese Erscheinung wird damit erklärt, daß die Ionen des Kochsalzes auch in den Mischungen, die viel organisches Lösungsmittel enthalten, fast ausschließlich durch Wassermoleküle solvatisiert sind.

Hydrogen Overpotential and the Partial Inhibition of the Corrosion of Iron

As is well known, the acid corrosion of iron in pickling baths is largely diminished by the presence of certain organic compounds which are usually ionized to cations by reaction with the acid electrolyte.

Two mechanisms for this partial inhibition have been suggested: (1) it is due to the formation of a mechanically protecting adsorbed film¹; (2) it is due to an increase of the hydrogen activation overpotential on iron². Some experiments on hydrogen overpotential already carried out³ indicate that some increase of this quantity on iron occurs in the presence of corrosion inhibitors. No clear relation between the inhibiting properties of the organic compound and the increase of overpotential has been reported, however, and, more importantly, the measurements recorded have been carried out by the direct method⁴, which would include an increased apparent overpotential, due to the presence of an adsorbed film on the cathode, independently of any increase in the true activation overpotential⁵. The evidence available does not therefore allow a distinction between the two theories to be made.

¹ E. L. CHAPPELL, B. E. ROETHLI, and B. Y. MCCARTHY, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 582 (1928).

² F. H. RHODES and W. E. KUHN, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 1066 (1929).

³ E. JIMENO, I. GRIFFOL, and F. R. MORRAL, *Trans. electrochem. Soc.* **69**, 367 (1926).

⁴ H. LUGGIN, *Z. physikal. Chem.* **32**, 208 (1900). – A. HICKLING, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1540 (1937).

⁵ F. P. BOWDEN and J. N. AGAR, *Ann. Rep. chem. Soc., London* **35**, 90 (1938).

Measurements of hydrogen activation overpotential have been carried out at c. d. from 10^{-3} – 10^{-1} A cm^2 on iron in N/10 aqueous HCl solution, unprotected from oxygen¹, containing the inhibitors aniline, o-toluidine, quinoline, acridine, pyridine, naphthylamine, morphine and tert. butanol, and also the corrosion activators quinone, nitrobenzene and picric acid, at concentrations in most cases of 10^{-3} , 10^{-2} , and 10^{-1} mols/l. It has been found that (1) increase of hydrogen activation overpotential occurs when corrosion is partially inhibited and a corresponding decrease occurs in the presence of activators; (2) the magnitude of the effects increase with increasing concentration and molecular complexity of the compounds; (3) corresponding measurements of the true activation overpotential of hydrogen by means of an electronic commutator², which eliminates the possible contribution of a transfer resistance term originating in an adsorbed film, indicate a negligible ohmic overpotential in solutions in which the largest increase of overvoltage on addition of inhibitor is observed.

It must therefore be concluded that the mechanism of the inhibition of acid corrosion by the above organic compounds is principally by means of an increase of the hydrogen activation overpotential and not by mechanical protection through an adsorbed film.

A full account of this work will be published elsewhere.

J. O'M. BOCKRIS and B. E. CONWAY

Laboratories of Inorganic and Physical Chemistry, Imperial College, London, July 9, 1947.

Zusammenfassung

Es wurde die Überspannung von Wasserstoff an Eisen in Gegenwart verschiedener Korrosionsinhibitoren gemessen. Es zeigt sich, daß die Überspannung bei der Gegenwart der Inhibitoren vergrößert ist. Hieraus wird Folgendes geschlossen: Die Erschwerung der Korrosion durch den Inhibitor ist auf Erhöhung der Überspannung zurückzuführen. Sie beruht nicht auf der Bildung einer schützenden Schicht von adsorbierter Inhibitorsubstanz auf der Eisenprobe.

¹ The lack of protection from oxygen was intended to simulate conditions in an actual pickling bath.

² A. HICKLING, Trans. Faraday Soc. 33, 1540 (1937).

Purification et cristallisation de l' α -amylase de salive

La présence d'une α -amylase dans la salive a été constatée chez l'homme, le porc et le rat. Nous rapportons ici l'isolement et la cristallisation de l' α -amylase de la salive humaine. La méthode de purification se rapproche de celle de l' α -amylase de pancréas¹.

Produit de départ. En mâchant de la paraffine un homme peut produire de 50 à 100 cm^3 de salive en une heure. Cette salive contient beaucoup moins de mucoïde que celle sécrétée normalement. Pour diminuer la mousse on la recueille en présence d'un peu d'alcool n-décylque.

Purification. Toutes les opérations se font à 0° C. 1° centrifugation à 3000 t/min pendant une heure; le culot est rejeté. 2° Deux précipitations fractionnées successives par l'acétone sans tampon; l'enzyme se trouve dans les fractions entre 48 et 68 %. 3° Deux précipitations successives de la substance active par

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 32,5 et à 25 % de saturation. 4° Une précipitation fractionnée par l'acétone à p_H 7,9 l'amylase se trouve dans la fraction entre 50 et 70 %. 5° Remplacement de l'ion SO_4^{--} par l'ion $\text{CH}_3\text{COO}'$ par des traitements avec un échangeur d'ions basiques (Wofatite M ou Amberlite IR-4 B). 6° Une précipitation à l'acétone jusqu'à 70 %.

Cristallisation et recristallisation. Le culot est dissous dans très peu d'eau et la solution est laissée au froid. 90 % de la substance ont cristallisé après 48 heures. Les cristaux sont rapidement lavés plusieurs fois à l'eau froide. On les dissout en portant le p_H à 8,3 par NH_4OH 0,1 N. La solution est neutralisée et laissée à froid sur une secoueuse lente. Après 48 heures une quantité abondante de cristaux s'est formée.

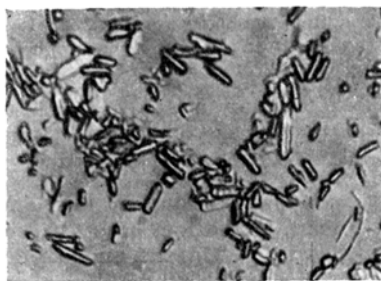


Fig. 1. α -amylase de la salive humaine cristallisée grossissement 300 fois.

Le produit cristallin donne les réactions typiques des protéines. Il se comporte à l'électrophorèse comme une substance homogène. Son activité (voir¹ page 73) est de $4,6 \cdot 10^3$ mg de maltose par mg d'azote. Ce quotient n'augmente plus par des recristallisations ultérieures. Les cristaux peuvent donc être considérés comme de l' α -amylase de salive pure. Le quotient d'activité par mg d'azote des cristaux est 16 fois plus grand que celui de la salive. 1 cm^3 de salive contient environ 0,5 mg d'amylase. Le rendement total en activité depuis la salive jusqu'à la première cristallisation est de 25 à 30 %.

Ce travail a été encouragé par des crédits ouverts par la Confédération en vue de créer des possibilités de travail.

K. H. MEYER, ED. H. FISCHER, P. BERNFELD et A. STAUB

Laboratoire de chimie inorganique et organique de l'Université de Genève, le 12 août 1947.

Summary

The crystallization and recrystallization of human salivary α -amylase are described.

¹ K. H. MEYER, E. H. FISCHER et P. BERNFELD, Helv. chim. Acta 30, 64 (1947).

On the Electrophoretic Properties of a Purified Enterogastrone Preparation

FENG, HOU, and LIM¹ observed that neutral fat poured into the duodenum depressed the secretion of a completely denervated gastric pouch. They proved this effect to depend on a humoral factor which could be extracted from the intestinal mucosa. KOSAKA and LIM² suggested

¹ T. P. FENG, H. C. HOU, and R. K. S. LIM, Chines. J. Physiol. 3, 371 (1929).

² T. KOSAKA and R. K. S. LIM, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 27, 890 (1930).

¹ K. H. MEYER, E. H. FISCHER et P. BERNFELD, Helv. chim. Acta 30, 64 (1947); Exper. 3, 106 (1947).